

تولید پلیمر پلی هیدروکسی بوتیرات با باکتری *Ralostonia eutropha* H16 از پساب کارخانه های صنعتی

اساتید راهنما: منصور مشرقی، محمدرضا حسین دخت
دانشجوی کارشناسی ارشد: مهدیه سرگل زایی
دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۹۳

پلی هیدروکسی بوتیرات (PHB) پلیمری تجزیه پذیر با کاربردهای فراوان در پزشکی و صنعت است. قیمت آن در مقایسه با پلاستیک های سنتزی پتروشیمیایی بسیار زیاد است. بخش عمده هزینه تولید PHB مربوط به فرایند تخمیر، رشدمایه (substrate) و استخراج محصول درون-سلولی است. هدف اصلی این پژوهش، بهینه سازی فرایند تولید پلی هیدروکسی بوتیرات از رشدمایه ارزان قیمت به منظور کاهش هرچه بیشتر هزینه های تولید است. ابتدا رشدمایه هایی انتخاب شد (پساب های شیر، گلاب، رب و آب پنیر) که در مقادیر زیاد موجودند. عمل تخمیر با به کارگیری ترکیبی از رشدمایه های ارزان قیمت و محیط کشت (LB پساب + ۴۰٪ محیط کشت) در مجاورت ریزسازواره *Ralstonia eutropha* H16 (سویه صنعتی) انجام گرفت. با توجه به وجود عوامل موثر بر رشد و تولید پلیمر PHB در ترکیب رشدمایه های انتخابی، در ترکیب محیط کشت تخمیری از منابع نمک های معدنی و سایر افزودنی ها که هزینه تولید را افزایش می دهند، به مقدار بسیار اندک استفاده شد. تولید پلی هیدروکسی بوتیرات با چند روش مانند رنگ آمیزی سودان و نارنجی آکریدین تایید شد و پلیمر مربوط با میکروسکوپ نوری و فلئورسان مشاهده شد. دستگاه FTIR نیز برای تشخیص پیک پلیمر استفاده شد. عوامل متعدد برای بهینه سازی تولید PHB در پساب شیر در نظر گرفته شد، مانند pH (۷، ۸، ۹ و ۱۰)، دما (۳۰ و ۳۷°C)، هوادهی (۱۵۰ و ۲۰۰ rpm) و نسبت کربن به نیتروژن (۱:۱، ۱:۴ و ۱:۸). پس از به دست آمدن شرایط بهینه برای تولید PHB، اثر میدان مغناطیسی ۰/۳ T بر افزایش مقدار تولید PHB بررسی شد. نتایج نشان داد، بیشترین مقدار تولید پلیمر با پساب شیر در دمای ۳۷°C، pH=۹، سرعت هوادهی ۲۰۰ rpm و نسبت نیتروژن به کربن ۱:۴ به مقدار ۲/۴۷ g/L تولید شد. در شرایط محدودیت منبع نیتروژن این مقدار با ۵٪ افزایش به ۲/۹۱ g/L رسید. در شرایط میدان مغناطیسی، مقدار تولید پلیمر به شدت افزایش یافت و به ۴/۴۲ g/L رسید. کاهش هزینه های استخراج این محصول درون سلولی از راهبردهای مهم در کاهش قیمت تمام شده PHB است. با افزایش درصد پلیمر در سلول هزینه بازیافت به نحو چشمگیری کاهش می یابد. با اعمال میدان مغناطیسی خارجی به محیط کشت، درصد پلیمر در سلول به مقدار ۲۸٪ افزایش یافت. این افزایش تجمع، به طور چشمگیری در کاهش هزینه فرایند جداسازی موثر است.

تهیه و بررسی خواص گرمایی و سازگاری آلیاژ PET/PLA

اساتید راهنما: حامد عزیزی، محمد کرابی
دانشجوی کارشناسی ارشد: دل آرا مهابادی
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۳

از میان روش های اصلاح پلیمرهای زیست پایه، آلیاژسازی به عنوان روشی کاربردی و اقتصادی برای رسیدن به محصولی با خواص مد نظر، مورد توجه بوده است. در این پژوهش سعی شده تا آلیاژ پلیمری بر پایه پلیمر مهندسی پلی اتیلن ترفتالات (PET) و پلی لاکتیک اسید (PLA) تهیه و خواص آن بررسی شود. در تهیه آلیاژها ابتدا برای بررسی اثر ترکیب درصد و زمان فرایند اختلاط، آلیاژ PET/PLA با ترکیب درصدهای ۷۵/۲۵ و ۵۰/۵۰ با زمان های فراورش مختلف ۱۰، ۲۰ و ۳۰ min در مخلوط کن داخلی با فرایند اختلاط مذاب تهیه شد. همچنین، اثر وجود کاتالیزور بر سازگاری و خواص آلیاژ بررسی شد. به منظور مطالعه اثر ساختار پلیمرها از دو نوع PLA اصلاح شده (DA-PLA و TD-PLA) و یک نوع PET اصلاح شده با گلیکول استفاده شد. در آلیاژ PET/PLA با ترکیب درصد ۷۵/۲۵ و زمان فرایند ۲۰ min استفاده شد. در انتها، برای بررسی اثر دمای فرایند اختلاط مذاب آلیاژ با ترکیب درصد ۷۵/۲۵ و زمان فرایند ۲۰ min در دو دمای ۲۶۰ و ۱۹۰°C در مخلوط کن داخلی تهیه شد. نتایج آزمون FTIR نشان داد، بیشترین سازگاری بین اجزا در ترکیب درصد ۷۵/۲۵ وزنی و زمان ۲۰ min حاصل می شود. تصاویر SEM نشان داد، شکل شناسی آلیاژها به شکل ماتریس - قطره است که با گذشت زمان اندازه قطر قطره های فاز پراکنده (PET) کاهش می یابد و پخش بهتری در ماتریس پیدا می کند. در نمونه های تهیه شده از پلیمرهای خالص حتی در درصدهای کمتر PLA نیز، این پلیمر فاز پیوسته را تشکیل می داد. اصلاح PLA با نزدیک کردن گرانروی دو جزء باعث تعویض فاز شد. همچنین، قطر فاز پراکنده (PLA) کاهش چشمگیری نشان داد. نتایج حاصل از آزمون DMTA نشان داد، نمونه تهیه شده از TD-PLA به عنوان جزء دوم آلیاژ دارای مدول بسیار بیشتری نسبت به سایر نمونه هاست. به علاوه مدول ناحیه مسطح لاستیکی هم افزایش پیدا کرد که بیانگر گره خوردگی بیشتر و در نتیجه طول بیشتر زنجیرهاست و می تواند موید وقوع واکنش بین اجزای آلیاژ حین اختلاط مذاب باشد. از آزمون DSC می توان نتیجه گرفت، تبلور آلیاژها در دمای بیشتری نسبت به پلیمرهای خالص رخ می دهد. وجود کاتالیزور $Ti(OBu)_4$ باعث کاهش اندازه فاز پراکنده و افزایش سرعت بلورینگی و مدول ناحیه مسطح لاستیکی شد. از نمودارهای DTG حاصل از آزمون TGA می توان قله ای جداگانه در روند تخریب مشاهده کرد که می تواند نشانگر تخریب جزء سوم کوپلیمر حین اختلاط مذاب، باشد.

بررسی تجربی و نظری رفتار گرانروکشسان غیرخطی آمیزه‌های رویه تایلر پر شده با نانوذرات سیلیکا به منظور پیش‌بینی اتلاف انرژی غلتشی

اساتید راهنما: محمدحسین نویدفامیلی، مهدی رزاقی کاشانی

استاد مشاور: محمود همتی

دانشجوی دکتری: علی صمدی

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، ۱۳۹۳

به منظور پیش‌بینی اتلاف انرژی غلتشی آمیزه‌های رویه تایلر، مدلی جامع برای رفتار گرانروکشسان غیرخطی لاستیک‌های پر شده ارائه و بر مبنای آن مدل ریاضی متناظر توسعه داده شد. در این مدل، برهم‌کنش‌های پلیمر-پلیمر در فاز میانی بین پلیمر و پرکننده و/یا محبوس بین خوشه‌های پرکننده، پلیمر-پرکننده در سطح مشترک و پرکننده-پرکننده در شبکه مستقیم خوشه‌های پرکننده، نقش متفاوتی بر رفتار گرانروکشسان غیرخطی در سامانه‌های مختلف کامپوزیتی دارند. نقش هر یک از این برهم‌کنش‌ها در لاستیک استیرن بوتادی‌ان آمیزه‌کاری شده با روش‌های اختلاط در محلول و مذاب، پخت نشده و شده با سامانه پخت گوگردی بررسی شد. برای اندازه‌گیری اتلاف انرژی غلتشی لاستیک، دستگاهی ابداع شد. اتلاف انرژی غلتشی اندازه‌گیری شده، با اتلاف انرژی غلتشی محاسبه شده از جای‌گذاری خواص گرانروکشسان خطی در معادله مشخصه خطی، خواص گرانروکشسان غیرخطی در معادله مشخصه خطی و مدل‌سازی رفتار گرانروکشسان غیرخطی در معادله مشخصه غیرخطی، مقایسه شد. نشان داده شد، دینامیک زنجیرهای لاستیک در فاز میانی و محبوس بین خوشه‌های نانوسیلیکا و برهم‌کنش زنجیرهای لاستیک در سطح مشترک با نانوسیلیکا، نقش موثری بر رفتار گرانروکشسان غیرخطی و اتلاف انرژی غلتشی لاستیک‌های پر شده دارند که متاثر از خواص و رفتار پرکننده‌های تقویتی همچون سیلیکاست. برهم‌کنش زنجیرهای لاستیک در سطح مشترک با اندازه‌های مختلف خوشه‌های نانوسیلیکا متفاوت بود. ثابت شد، پایداری اتصالات حاصل در سطح مشترک نسبت به زمینه لاستیکی، نقش مهمی بر رفتار گرانروکشسان غیرخطی دارند. ایجاد اتصالات پایدار شیمیایی سیلان دوعاملی در سطح مشترک زنجیرهای لاستیکی با نانوسیلیکا، رفتار گرانروکشسان غیرخطی و اتلاف انرژی غلتشی را کاهش داد. توزیع دوگانه اندازه خوشه‌های نانوسیلیکا در لاستیک، موجب بروز رفتار گرانروکشسان غیرخطی دوگانه شد. تجمع‌های بزرگ‌تر و کوچک‌تر از ۱۰۰ nm خوشه‌های نانوسیلیکا در لاستیک، به ترتیب اتلاف انرژی دینامیک در دامنه کرنش‌های کمتر و بیشتر از ۱۵ درصد را افزایش دادند. استفاده از مدل‌سازی رفتار گرانروکشسان غیرخطی، اتلاف انرژی غلتشی را دقیق‌تر از روش‌های خطی پیش‌بینی کرد.

تخمین عمر و بررسی اثر الیاف کوتاه شیشه و نانوذرات سیلیکا بر خواص مکانیکی و پایداری گرمایی و الکتریکی لاستیک سیلیکون برای استفاده در عایق‌های الکتریکی

اساتید راهنما: جلیل مرشدیان، مرتضی احسانی

دانشجوی دکتری: میترا خیابانی مقدم

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۳

مبحث تعیین وضعیت و تخمین عمر مفره‌های سیلیکونی به دلیل نوپا بودن این محصولات، به عنوان موضوع نسبتاً جدیدی بررسی شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد، ایجاد هرگونه نقص و اشکال در این مفره‌ها، به طور کامل عملکرد خط توزیع یا انتقال را با مشکل مواجه می‌کند. امروزه لاستیک سیلیکون، به دلیل خواص الکتریکی و گستره دمای عملکردی زیاد (در محدوده دمایی ۸۰- تا ۲۵۰°C) در صنایع زیادی، از جمله صنایع الکتریکی استفاده می‌شود. اما این مفره‌ها پس از مدتی به دلیل شرایط محیطی و گرمای حاصل از جرقه و کرونا، پیرسازی شده و کارایی خود را از دست می‌دهند. در این پروژه، ابتدا چترک‌های مفره‌های نو سیلیکونی (۲۰ kV تابان نیرو) به طور مصنوعی در سه دمای ۱۵۰، ۱۶۰ و ۱۷۰°C در کوره پیرسازی شدند و به‌طور مرتب مورد آزمون کشش قرار گرفتند تا استحکام کششی آن‌ها در ۵۰°C به حالت اولیه کاهش یافت. این زمان به عنوان زمان پایان عمر این چترک‌ها برای استفاده در مدل‌های گرمایی Gillen & Hoang & Lowe و ISO 11346 برای تخمین عمر در دماهای معمول کاربری استفاده شدند. به عنوان مثال طول عمرهای حاصل از مدل‌های Gillen & H & L و ISO ۱۱۳۴۶ در دمای ۵۰°C برای این چترک‌ها به ترتیب ۳۶، ۴۷ و ۸ سال محاسبه شده‌اند که ۳۶ و ۴۷ سال با توجه به تجربیات حاصل از کارکرد این مفره‌ها، منطقی‌تر به نظر می‌رسند. بنابراین، می‌توان دو مدل H & L و ISO 11346 را برای تخمین عمر مفره‌های پلیمری پیشنهاد کرد. مفره‌های نو سیلیکونی (۲۰ kV تابان نیرو) به طور کامل در دستگاه Tracking wheel پیرسازی شده و نمودارهای افت خواص فیزیکی، مکانیکی و الکتریکی آن‌ها با زمان پیرسازی رسم شد. برای استخراج شاخص‌های کمی و در نظر گرفتن اثر پارامترهای جمعی بر پیرشدگی مفره‌های سیلیکونی از مدل طبقه‌بندی Fuzzy استفاده شد. همچنین، اثر افزودن الیاف شیشه کوتاه بر خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و خواص دی‌الکتریک سیلیکون و در انتها، اثر نانوسیلیکای آبرگیز، آبدوست و حلقوی (Ph12SQ) بر خواص مکانیکی، پایداری گرمایی، خواص دی‌الکتریک و افزایش طول عمر سیلیکون بررسی شد. بر اساس مدل‌های مزبور افزایش طول عمر سیلیکون با سیلیکای آبدوست حدود ۱۰٪ بیشتر از سیلیکای آبرگیز بود که می‌تواند به واسطه برهم‌کنش قوی‌تر پرکننده-پلیمر و استحکام پیوندها بین نانوسیلیکای آبدوست و سیلیکون باشد. اثر وجود Ph12SQ بر عمر سیلیکون با استفاده از مدل Dobkowski-Rudnik نیز بررسی و مشاهده شد، با افزودن ۵٪ وزنی Ph12SQ به سیلیکون می‌توان حداقل ۲۰٪ به طول عمر آن افزود. در واقع، ساختار فضایی و سه‌بعدی حلقه SQ با دوازده گروه فنولی بسیار پایدار نسبت به دما، می‌تواند دلیل خوبی برای بهبود پایداری گرمایی سیلیکون باشد.