

# الیاف رسانای الکتریسیته از آمیخته پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل

## Electrically Conductive Fibers of Polyaniline and Polyacrylonitrile Blend

مهدی نوری<sup>۱</sup>، محمد حقیقت کیش<sup>۲</sup>، علی اکبر انتظامی<sup>۳</sup>

۱- رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی، گروه مهندسی نساجی، صندوق پستی ۳۷۵۶

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۱۳

۳- تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، کدپستی ۵۱۶۶۴

دریافت: ۸۳/۴/۲۲، پذیرش: ۸۳/۱۰/۲

### چکیده

کاربرد پلیمرهای رسانای الکتریسیته به دلیل فرایند پذیری و امکان تبدیل آنها به شکل الیاف روبه گسترش است. در این پژوهش، بر اساس خصوصیات پلیمرهای رسانای الکتریسیته و قابل تبدیل به الیاف، مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل برای تولید الیاف انتخاب شده اند. بدین منظور از دستگاه ریسندگی تر آزمایشگاهی استفاده و الیافی از این آمیخته با ترکیب درصدهای متفاوت تهیه و برخی از خواص فیزیکی و مقاومت الکتریکی الیاف تولید شده بدست آمده است. با افزایش درصد پلی آنیلین در آمیخته هدایت الکتریکی الیاف تولید شده افزایش اما، در مقابل خواص مکانیکی آنها کاهش یافته است. در این پژوهش، خواص الیاف تولید شده بررسی و آستانه شروع هدایت الکتریکی ۰/۱۶ درصد پلی آنیلین در آمیخته با پلی آکریلونیتریل معین شده و در نهایت ترکیب درصد مناسبی از آمیخته برای تولید الیاف با خواص مناسب بدست آمده است.

### واژه‌های کلیدی

الیاف، رسانای الکتریسیته، پلی آنیلین، پلی آکریلونیتریل، ریسندگی تر

### مقدمه

رسانای زیادی شناخته و تهیه شده اند اما پلی آنیلین، پلی پیرول، پلی تیوفن و برخی از مشتقات آنها به دلیل سهولت تهیه، پایداری بیشتر، فرایندپذیری و دسترسی بیشتر به مواد اولیه از اهمیت بیشتری برخوردارند. کاربرد پلیمرهای رسانای الکتریسیته به

پس از مقاله ارائه شده توسط شیراکاوا و همکاران [۱] مطالعات فراوانی روی مواد جدید پلیمری با عنوان پلیمرهای رسانای الکتریسیته آغاز شد و مطالعات برای شناخت پلیمرهای رسانای جدید، ساز و کار هدایت و فرایندپذیری آنها ادامه یافت. اگر چه تاکنون پلیمرهای

### Key Words

fibers, electrically conductive, polyaniline, polyacrylonitrile, wet spinning

استفاده و رفتار آن بررسی شده است.

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، از آنیلین، آمونیم پرسولفات، کلریدریک اسید، سولفوریک اسید، آمونیاک، متانول و N-متیل پیرولیدون نوع آزمایشگاهی و پلیمر پلی آکریلونیتریل ساخت شرکت پلی آکریل اصفهان استفاده شده است.

### دستگاهها

در این پژوهش، برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی الیاف از اهم متر Unti-T Digital Multimeter ساخت کره با دقت  $\pm 0.15$ ، برای اندازه گیری گرانی از گرانی سنج آبله‌ود، برای بررسی استحکام و ازدیاد طول نمونه‌ها از دستگاه فاف گراف مدل Fafegraph M با فاصله فکهای 2cm، برای تعیین ظرفیت الیاف از دستگاه ویدروسکوپ مدل Vibromat M و برای بررسی سطح مقطع الیاف از میکروسکوپ Carl Zeiss Jena ساخت آلمان استفاده شده است.

### روشها

#### تهیه پلی آنیلین

تهیه پلی آنیلین به روش ارائه شده توسط فوک [۲۲] انجام گرفت و ابتدا آنیلین تقطیر شد. 10 cc آنیلین تازه تقطیر شده (0.107 mol) به داخل بالن محتوی 300 cc کلریدریک اسید 1N اضافه و بالن در حمام محتوی یخ و نمک قرار داده شد بطوری که دمای داخل بالن کمتر از 4°C باشد. برای شروع پلیمر شدن 2/2g (0.124 mol) آمونیم پرسولفات حل شده در 100 cc کلریدریک اسید 1N قطره قطره در زمان 30 min به داخل بالن محتوی آنیلین اضافه شد. همزدن محلول داخل بالن به کمک همزن مغناطیسی انجام گرفت. پس از اضافه کردن محلول آمونیم پرسولفات محتوی بالن ابتدا آبی رنگ و سپس بتدریج سبز رنگ شد که نشان دهنده شروع واکنش است. واکنش پلیمر شدن پس از افزودن کامل آمونیم پرسولفات به مدت 2h ادامه یافت. پس از پایان واکنش ابتدا پلی آنیلین بدست آمده با اسید کلریدریک 1N و سپس با مقدار فراوان آب مقطر و در نهایت با متانول شسته شد. پلی آنیلین تهیه شده در گرمخانه با دمای 50°C خشک شد. به این روش 7/405g پلی آنیلین (بازده 62 درصد) بدست آمد.

برای تهیه باز پلی آنیلین مقداری از پلی آنیلین تهیه شده (0.5g) به

تنهایی گزارش شده است [۳، ۲] اما تلاشهای زیادی نیز برای استفاده از مخلوط پلیمرهای رسانا با پلیمرهای متداول انجام گرفته است [۴-۶]. از جمله این کاربردها می توان به لایه های جاذب امواج میکروویو و امواج الکترومغناطیس [۴، ۵]، از بین برنده الکتریسته ساکن [۶] و پوششهای سطح برای محافظت در برابر خوردگی [۷] اشاره کرد.

تبدیل پلیمرهای رسانا به شکل فیلم و الیاف می تواند راه را برای استفاده گسترده تر از این پلیمرها هموارتر کند. تلاشهای زیادی برای تبدیل پلیمرهای رسانا به شکل الیاف انجام گرفته است. پوشش دهی الیاف متداول نساجی به وسیله پلیمرهای رسانا مانند پلی آنیلین و پلی پیرول به عنوان راهی برای تولید الیاف رسانا بررسی شده است [۸-۱۰]. پومفرت [۱۱] و آندره آتا [۱۲] تهیه الیاف از محلول پلی آنیلین در سولفوریک اسید را به روش ریسندگی تر گزارش کرده اند و ضعیف بودن خواص الیاف تولیدی را به کم بودن وزن مولکولی پلی آنیلین نسبت داده اند. الیاف تهیه شده از محلول پلی آنیلین در حلال N-متیل پیرولیدون (NMP) توسط مک دیارمید [۱۳] و حلال دی متیل پروپیلن اوره (DMPU) توسط گریگوری [۱۴] استحکام کمی داشته اند. لیو [۱۵] به تولید الیاف از محلول پلی آنیلین در حلال NMP با استفاده از کششهای متوالی اشاره کرده است. تهیه الیاف از پلی ۳ آلکیل تیوفن [۱۶] و پلی دی متوکسی پارافینیلن وینیلن [۱۷] نیز گزارش شده است.

به منظور بهبود خواص مکانیکی الیاف رسانای تهیه شده آمیختن این پلیمرها با پلیمرهای متداول و تهیه الیاف از این مخلوطها بررسی شده است [۱۸، ۱۹]. برای مثال تهیه الیاف از آمیخته پلی آنیلین و پلی پارافینیلن ترفتالامید به کمک حلال سولفوریک اسید [۱۸] و تهیه فیلم از مخلوط پلی آنیلین و پلی امید ۶ درحلال فرمیک اسید [۲۰] گزارش شده و شکل شناسی فیلم تهیه شده از آمیخته پلی آنیلین و چند نوع از پلی آمیدها توسط زانگ و همکارانش بررسی شده است [۲۱]. در این گزارشها از حلالهای اسیدی مثل سولفوریک اسید و فرمیک اسید برای حلالیت پلی آنیلین استفاده شده است.

حلالیت پلی آنیلین در برخی از حلالهای آلی گزارش شده که در میان آنها حلال NMP به عنوان حلالی مناسب پیشنهاد شده است. بکارگیری حلالهای آلی به جای حلالهای اسیدی برای محلول سازی پلی آنیلین فرایند ساده تری را برای تولید الیاف رسانا پیش بینی می کند بنابر این، استفاده از مخلوط پلی آنیلین و پلیمرهای دیگری که در این حلال حل می شوند، راهی مناسب برای تولید الیاف رساناست. در این پژوهش، از مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل که حلالیت مناسبی در حلال NMP دارد و در تولید الیاف نساجی بکار می رود برای تهیه الیاف رسانا

متیل پیرولیدون و سپس حمام شستشوی آب با سرعت ۳/۵ mm/min پیچیده و جمع آوری شد.

### اندازه گیری مقاومت الکتریکی

مقاومت الکتریکی الیاف تهیه شده به وسیله اهم متر با استفاده از روش مورتون و هرل [۲۳] اندازه گیری شده است. اندازه گیری مقاومت پس از متعادل کردن نمونه‌ها در محفظه مسدودی مجهز به دستکش با رطوبت نسبی ۶۵ درصد و دمای ۳۰°C انجام شد. مقاومت الکتریکی مخصوص جرمی به وسیله معادله (۱) که در آن R مقاومت الکتریکی قرائت شده به وسیله اهم متر، N تعداد رشته الیاف هنگام اندازه گیری، L طول نمونه و T نمره الیاف بر حسب Tex (وزن ۱۰۰ متر از الیاف) محاسبه می شود. مقاومت مخصوص جرمی بر حسب  $\Omega\text{g}/\text{cm}^2$  با واحد متداول برای مقاومت مخصوص با استفاده از رابطه  $R_s = \rho d$  بیان شده است [۲۳] که در آن  $\rho$  بر حسب  $\Omega\text{cm}$  و d چگالی الیاف بر حسب  $\text{g}/\text{cm}^3$  است.

$$R_s = RNT / (L \times 10^5) \quad (1)$$

### اندازه گیری گرانیوی ذاتی پلی آنیلین

گرانیوی ذاتی پلی آنیلین تهیه شده به روش گرانیوی سنجی به کمک گرانیوی سنج آبله‌هود در دمای ۲۵°C معین شد. برای این کار ابتدا محلول حدود ۱ درصد پلی آنیلین در سولفوریک اسید ۹۸ درصد تهیه و پس از صاف کردن، غلظت واقعی آن به کمک رسوب دهی مواد جامد باقی مانده روی صافی و شستشوی مواد جامد به وسیله آب مقطر و توزین آن پس از خشک شدن در دمای ۶۰°C محاسبه و سپس، محلولهایی با غلظت مشخص برای گرانیوی سنجی تهیه شد.

### اندازه گیری استحکام و ازدیاد طول و ظرافت الیاف تهیه شده

اندازه گیری استحکام و ازدیاد طول نمونه‌ها به کمک دستگاه فاف گراف انجام شد. برای هر نمونه ابتدا ظرافت الیاف به وسیله دستگاه ویروسکوپ معین و سپس استحکام آن اندازه گیری شد. لازم به ذکر است که برای هر نمونه حد اقل ۱۰ بار اندازه گیری و میانگین آن گزارش شده است.

### نتایج و بحث

#### بررسی وزن مولکولی پلی آنیلین تهیه شده

وزن مولکولی پلی آنیلین تولید شده به روش گرانیوی سنجی لوله مویین

۱۰۰cc محلول آمونیاک ۰/۱M اضافه و پس از ۴h پلیمر صاف و خشک شد. در این عمل نمک پلی آنیلین سبز رنگ به باز پلی آنیلین آبی رنگ تبدیل شد.

### تهیه محلول پلی آنیلین

برای تهیه محلول پلی آنیلین ابتدا ۳g باز پلی آنیلین به ۴۰cc N- متیل پیرولیدون اضافه شد و پس از همزدن به مدت ۶h و صاف کردن محلول بدست آمده محلول پلی آنیلین با غلظت ۵/۶ درصد وزنی بدست آمد. برای تعیین غلظت محلول پلی آنیلین از روش تبخیر حلال و توزین استفاده شد.

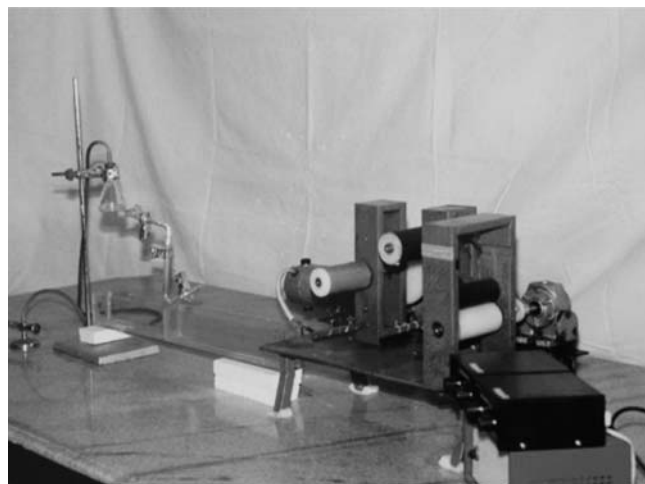
### تهیه محلول پلی آکریلونیتریل

برای تهیه محلول پلی آکریلونیتریل ۳۰g از پلیمر در داخل ارلن به ۷۰g حلال N- متیل پیرولیدون اضافه شد و پس از همزدن مخلوط به مدت ۶h، محلولی همگن با غلظت ۳۰ درصد وزنی بدست آمد.

### تهیه الیاف از آمیخته پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل

پس از آمیختن محلول پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل با درصدهای مورد نظر و همگن سازی مخلوط به کمک همزن مکانیکی با سرعت ۳۰rpm به مدت ۱h در دمای آزمایشگاه الیاف تک رشته به وسیله دستگاه ریسندگی تر تولید شد.

نمای دستگاه ریسندگی تر در شکل ۱ نشان داده شده است. دستگاه متشکل از مخزن اصلی، لوله‌های رابط، سر ریسنده، حمام انعقاد و پیچنده است. قطر روزنه ریسنده ۰/۲ mm بوده، جریان ثابتی از دوپ ریسندگی به وسیله فشار ۵cmHg به کمک گاز نیتروژن تأمین شد. رشته خارج شده پس از عبور از حمام انعقاد دارای محلول آبی ۶۰ درصد N-



شکل ۱ دستگاه ریسندگی تر مورد استفاده در تولید الیاف.

جدول ۱ نتایج گرانروی سنجی لوله موین پلی آنیلین تولید شده.

غلظت (g/100cc)	۰/۵	۰/۲۵	۰/۱۲۵	۰/۰۶۲۵
زمان عبور محلول (s)(t)	۶۱	۴۴/۲	۳۸/۱	۳۵
زمان عبور حلال (s)(t <sub>0</sub> )	۳۲/۵	۳۲/۵	۳۲/۵	۳۲/۵
$\eta_{rel} = t/t_0$	۱/۸۷۷	۱/۳۶	۱/۱۷۲	۱/۰۷۷
$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$	۰/۸۷۷	۰/۳۶	۰/۱۷۲	۰/۰۷۷
$\eta_{sp} / C$	۱/۷۵۴	۱/۴۴	۱/۳۷۸	۱/۲۳۱

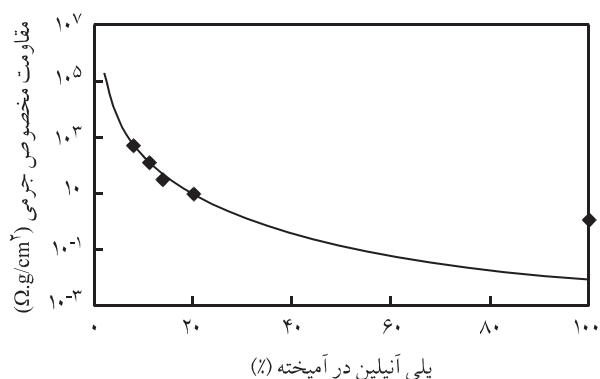
### محلول سازی پلی آنیلین

پلی آنیلین سنتز شده به شکل نمک امرالدین است و این پلیمر در حلال N-متیل پیرولیدون نامحلول است. برای محلول سازی ابتدا پلی آنیلین تولید شده با محلول آمونیاک ۱N پروتون زدایی می شود تا به شکل باز امرالدین تبدیل شود. بررسی حلالیت پلی آنیلین تهیه شده نشان داد که براحتی تا غلظت ۵/۶ درصد در N-متیل پیرولیدون محلول است. محلول تهیه شده با این غلظت پس از گذشت چند روز به شکل ژل در می آید. ژل شدن محلول پلی آنیلین در اثر گذشت زمان نشان دهنده احتمال تشکیل پیوندهای عرضی بین زنجیرهای پلیمری پلی آنیلین است چون، فیلم تهیه شده از این محلول پس از خشک شدن مجدداً در N-متیل پیرولیدون حل نمی شود [۱۲].

### تهیه الیاف و بررسی خواص الیاف تولید شده

برای تهیه مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل از آمیختن ۵/۶ درصد وزنی پلی آنیلین و محلول پلی آکریلونیتریل ۳۰ درصد وزنی با نسبتهای وزنی متفاوت استفاده شد. در جدول ۲ نتایج اندازه گیری خواص فیزیکی و مقاومت الکتریکی الیاف تهیه شده از مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل نشان داده شده است.

همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود الیاف پلی آنیلین تولید شده اگرچه مقاومت الکتریکی کمی دارند اما استحکام و خواص فیزیکی آنها بسیار ضعیف است. در شکل ۳ مقاومت الکتریکی مخصوص جرمی الیاف تهیه شده در مقابل درصد وزنی پلی آنیلین در آمیخته نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که مقاومت الکتریکی مخصوص جرمی الیاف در مقابل درصد وزنی پلی آنیلین از معادله (۲) پیروی می کند که در آن  $wt\%$  درصد وزنی پلی آنیلین در آمیخته است. شکل ۳ نشان می دهد که مقاومت مخصوص الیاف با  $R_s = 3/82 \times 10^6$ ، مقدار ثابت  $a = -4/337$

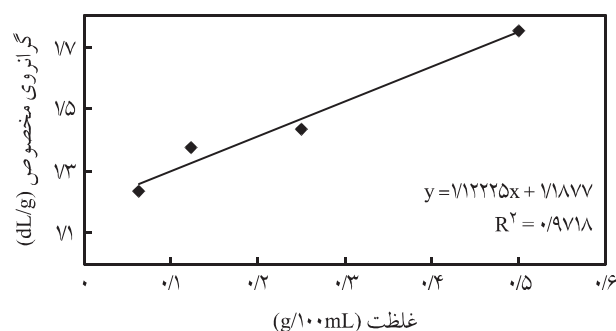


شکل ۳ مقاومت مخصوص جرمی الیاف مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل در درصدهای متفاوت پلی آنیلین در آمیخته.

محلول رقیق پلی آنیلین در سولفوریک اسید غلیظ معین شد. گرانروی سنجی در حمام آب با دمای ۲۵°C انجام گرفته است.

زمان عبور محلولهایی با غلظتهای متفاوت در جدول ۱ آمده است و در شکل ۲ گرانروی مخصوص ( $\eta_{sp}/c$ ) بر حسب غلظت پلی آنیلین در سولفوریک اسید (c) رسم شده است. معادله این خط به شکل  $\eta_{sp}/c = 1/877 + 1/222c$  با  $r^2 = 0/971$  (ضریب رگرسیون) است. بنابراین، گرانروی ذاتی پلی آنیلین تهیه شده برابر  $1/877$  dL/g است.

آندره آتا و همکاران [۱۲] گرانروی ذاتی پلی آنیلین تولید شده به روش شیمیایی را  $722$  dL/g بدست آورده اند. آنها خصوصیات محلول پلی آنیلین را بین خصوصیات محلول نایلون ۶ به عنوان پلیمری قابل انعطاف و پلی پارافینلن ترفتالامید به عنوان پلیمری سخت در نظر گرفته و وزن مولکولی پلی آنیلین تهیه شده را بین  $12000$  تا  $40000$  گزارش کرده اند. مک دیارمید و همکاران [۱۳] وزن مولکولی پلی آنیلین به روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) را بین  $12000$  تا  $38000$  بدست آورده اند. آنها در مطالعات خود دو پیک مجزا برای وزن مولکولی مشاهده کرده اند که پلی آنیلین با وزن مولکولی کم ۸۵ درصد و پلی آنیلین با وزن مولکولی زیاد را ۱۵ درصد معین کرده اند.



شکل ۲ گرانروی مخصوص ( $\eta_{sp}/C$ ) در مقابل غلظت برای پلی آنیلین تولید شده.

جدول ۲ مقاومت الکتریکی مخصوص و برخی از خواص فیزیکی الیاف بدست آمده از مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل (حدود اطمینان ۹۵ درصد).

شماره نمونه	پلی آنیلین در آمیخته (%)	مقاومت الکتریکی مخصوص الیاف ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	ظرافت الیاف (den)	استحکام (g/den)	از دیاد طول (%)
۱	۰	-	$789 \pm 0.12$	$238 \pm 0.17$	$92 \pm 7.3$
۲	۲	-	$246 \pm 0.24$	$206 \pm 0.18$	$32.2 \pm 3.8$
۳	۴	-	$259 \pm 0.31$	$190 \pm 0.32$	$13.3 \pm 2.4$
۴	۸	$50.78 \pm 10.1$	$288 \pm 0.29$	$164 \pm 0.15$	$45.2 \pm 2.1$
۵	۱۱	$116.67 \pm 6.7$	$375 \pm 0.37$	$17 \pm 0.13$	$51.4 \pm 1.1$
۶	۱۴	$315.8 \pm 5.2$	$406 \pm 0.64$	$151 \pm 0.21$	$39.5 \pm 0.9$
۷	۲۰	$101.3 \pm 1.9$	$456 \pm 0.48$	$119 \pm 0.09$	$29.5 \pm 0.6$
۸	۱۰۰	$118 \pm 0.16$	$105 \pm 17.3$	$12 \pm 0.08$	$1 \pm 0.5$

و ضریب رگرسیون  $r^2 = 0.988$  متناسب است.

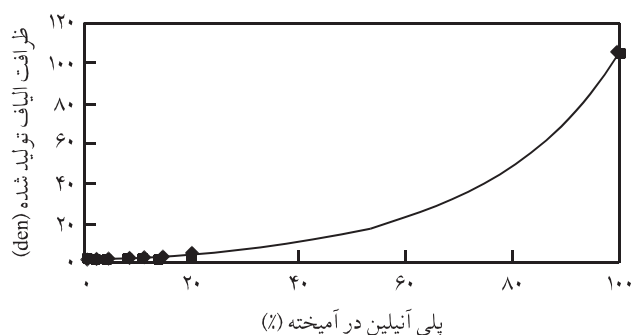
$$R_s = R_s (\text{wt}\%)^a \quad (2)$$

مطابق با نظریه هدایت در مخلوط پلیمرها، باید پلیمر رسانا در پلیمر دیگر به گونه ای پخش شود که مسیر مداومی برای هدایت الکتریکی به وجود آید و آمیخته رسانا شود [۱۸]. در درصدهای کم پلی آنیلین هیچ مسیر مداومی برای هدایت الکتریکی وجود ندارد و کل مخلوط رسانای الکتریسیته نیست. در درصدی معین از پلی آنیلین مسیر مداومی از پلی آنیلین تشکیل شده، رسانایی الکتریکی آغاز می شود. اگر چه نتایج نشان داده شده در شکل ۳ به وضوح این آستانه هدایت را نشان نمی دهد اما با توجه به نتایج و رابطه بدست آمده بین مقاومت مخصوص جرمی و درصد پلی آنیلین در مخلوط می توان نتیجه گرفت که برای اینکه مقاومت مخصوص جرمی الیاف پلی آکریلونیتریل از  $10^{14} \Omega/\text{cm}^2$  به  $10^{10} \Omega/\text{cm}^2$  برسد باید ۰/۱۶ درصد از پلی آنیلین در مخلوط وجود داشته باشد [۲۳]. درصد پلی آنیلین در آستانه هدایت برای مخلوط پلی آنیلین و پلی اتیلن ۰/۱ درصد [۱۹] و برای آمیخته پلی آنیلین و پلی پارافینیلن ترفتالامید ۰/۱۶ درصد [۱۸] گزارش شده است.

شکل ۳ نشان می دهد که با افزایش درصد پلی آنیلین در مخلوط مقاومت الکتریکی کاهش می یابد و امتداد نمودار رسم شده نشانگر مقاومت الکتریکی مخصوص جرمی  $8 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}^2$  برای الیاف ۱۰۰ درصد پلی آنیلین است. اما نتایج جدول ۲، مقاومت الکتریکی مخصوص جرمی الیاف ۱۰۰ درصد پلی آنیلین را  $116 \Omega/\text{cm}^2$  نشان می دهد. این اختلاف می تواند ناشی از شرایط تولید الیاف باشد. در تولید الیاف از

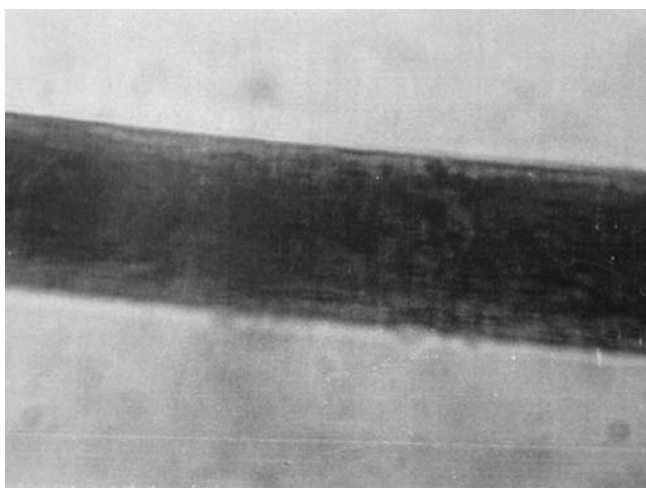
مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل امکان اعمال کشش به الیاف پس از خروج از ریسنده وجود دارد. کشش اعمال شده به الیاف باعث آرایش یافتگی زنجیرهای پلی آنیلین در جهت طول الیاف و در نتیجه افزایش هدایت الکتریکی پلی آنیلین و کاهش مقاومت الکتریکی الیاف تولید شده می شود اما، در مورد تولید الیاف پلی آنیلین خالص به دلیل کم بودن غلظت پلی آنیلین در دوپ ریسنده گی امکان اعمال کشش به الیاف وجود ندارد و از این رو الیاف تحت کشش قرار نگرفته و در نتیجه مقاومت الکتریکی الیاف تولید شده بیشتر از مقدار پیش بینی شده در شکل ۳ است.

همان طور که در بخش تهیه الیاف از آمیخته پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل اشاره شد هنگام تولید الیاف فشار روی مایع ریسنده گی ثابت نگه داشته شد اما، برای تولید پایدار و مداوم الیاف کشش اعمالی روی رشته جمع شده با افزایش درصد پلی آنیلین در آمیخته کاهش و در نتیجه دنیر (وزن واحد طول) رشته تولیدی با افزایش درصد پلی آنیلین در

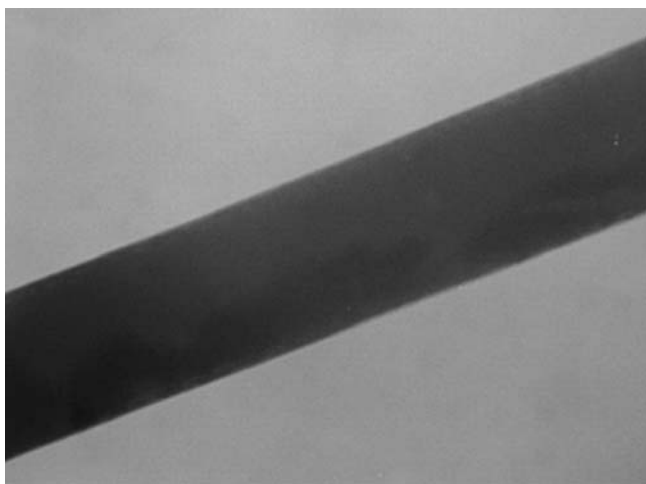


شکل ۴ تغییرات ظرافت الیاف تولید شده از مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل در درصدهای مختلف پلی آنیلین در آمیخته.

که برای رسیدن به این مقاومت الکتریکی باید درصد پلی آنیلین در مخلوط ۱۹/۳ باشد که در این مقدار استحکام الیاف تولید شده ۷۲g/den خواهد بود. چنانچه بتوان وزن مولکولی پلی آنیلین را افزایش داد امکان تولید الیاف با استحکام بیشتر نیز میسر خواهد شد. در شکل ۶ ازدیاد طول الیاف تهیه شده در مقابل درصد پلی آنیلین در مخلوط نشان داده شده است. نتایج این شکل نشان می دهد که با افزایش درصد پلی آنیلین ازدیاد طول الیاف به شدت کاهش می یابد که نشان دهنده شکننده شدن الیاف تولید شده است. کاهش ازدیاد طول الیاف می تواند به دلیل به وجود آمدن نقصهای ناخواسته و یا ناهمگن شدن رشته در امتداد طول الیاف باشد. بطوری که در تصاویر میکروسکوپی نشان داده خواهد شد

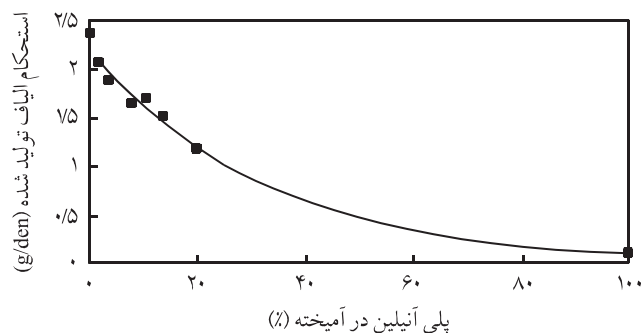


(الف)



(ب)

شکل ۷ سطح مقطع طولی الیاف تهیه شده از مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل: (الف) ۲ درصد پلی آنیلین و (ب) ۱۱ درصد پلی آنیلین.

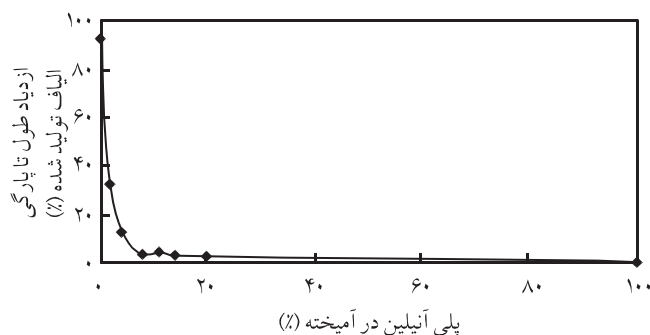


شکل ۵ تغییرات استحکام الیاف تولید شده از مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل در درصدهای متفاوت پلی آنیلین در آمیخته.

مخلوط افزایش یافت. در شکل ۴ ظرافت الیاف تهیه شده در مقادیر مختلف وزنی پلی آنیلین نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش درصد پلی آنیلین در آمیخته ظرافت الیاف بدست آمده کمتر شده است. همان طور که بیان شد کم شدن ظرافت الیاف نشان دهنده اعمال کشش کمتر به الیاف تولید شده است.

در شکل ۵ استحکام الیاف تولید شده در مقابل درصد پلی آنیلین در آمیخته نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که استحکام الیاف تولید شده با ازدیاد درصد پلی آنیلین در مخلوط کاهش می یابد. در حقیقت افزایش درصد پلی آنیلین در آمیخته ضمن کاهش مقاومت الکتریکی الیاف با کاهش استحکام همراه است. بنابراین، باید درصد بهینه ای برای پلی آنیلین در مخلوط با پلی آکریلونیتریل در نظر گرفت بطوری که هدایت الکتریکی الیاف تولید شده در حد مطلوب و استحکام الیاف نیز قابل قبول باشد.

در بررسی قبلی [۸] برای پوشش دهی الیاف متداول نساجی به وسیله پلی آنیلین اشاره شد که با روش پوشش دهی می توان به مقاومت الکتریکی حدود  $10 \Omega/\text{Cm}^2$  رسید. با توجه به شکل ۳ مشاهده می شود



شکل ۶ تغییرات ازدیاد طول تا پارگی الیاف تولید شده از مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل در درصدهای متفاوت پلی آنیلین در آمیخته.

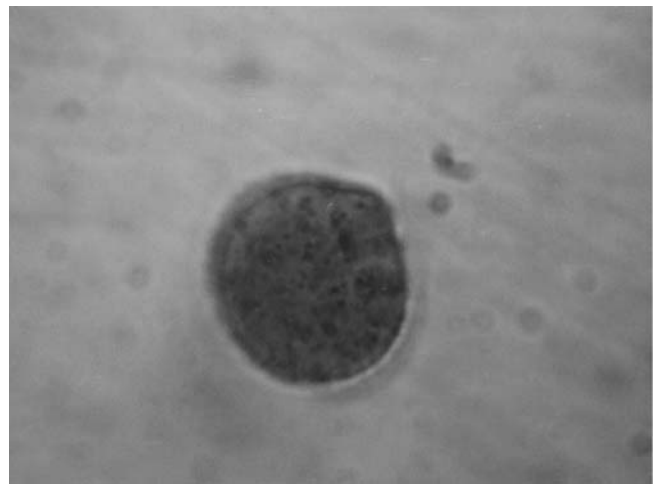
جدول ۲ نیز نشان دهنده عدم هدایت الکتریکی قابل اندازه گیری در این نمونه است. نتایج نشان می دهد که نمونه شماره ۵ (نمونه ای که از آمیختن ۱۱ درصد پلی آنیلین و ۸۹ درصد پلی آکریلونیتریل تهیه شده است) دارای هدایت الکتریکی مناسبی است. با توجه به تصاویر تهیه شده از سطح مقطع این نمونه ها که در شکل های ۷ (ب) و ۸ (ب) نشان داده شده است مشاهده می شود که در این نمونه ها پلی آنیلین بطور کامل در داخل الیاف پخش شده و آنها را بطور یکنواخت پوشانیده است.

### نتیجه گیری

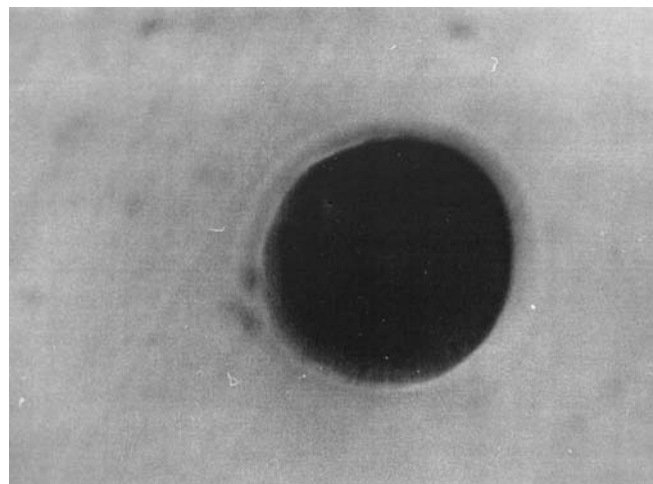
یکی از روش های تهیه الیاف رسانا آمیختن پلیمرهای رسانای الکتریسیته با پلیمرهای متداول است. بدین منظور باید پلیمر رسانای الکتریسیته و پلیمر غیر رسانا دارای حلال مشترک باشند. پلی آنیلین در حالت بازی به راحتی تا غلظت ۵/۶ درصد در حلال N-متیل پیرولیدون محلول است. الیاف پلی آکریلونیتریل نیز به خوبی در این حلال محلول است و از این رو می توان الیافی از مخلوط این دو پلیمر بدست آورد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که با افزایش درصد پلی آنیلین در آمیخته از قابلیت ریسندگی مخلوط و تبدیل آن به شکل الیاف کاسته می شود، بطوری که با بیش از ۲۰ درصد پلی آنیلین در آمیخته امکان تهیه الیاف با خصوصیات مناسب وجود ندارد و از طرف دیگر افزایش درصد پلی آنیلین در مخلوط باعث افزایش هدایت الکتریکی الیاف می شود که از معادله ای توانی پیروی می کند بطوری که در ۰/۱۶ درصد پلی آنیلین در آمیخته هدایت الکتریکی شروع می شود. برای رسیدن به هدایت الکتریکی مناسب در الیاف نیاز به وجود ۲۰ درصد پلی آنیلین در مخلوط است که در این صورت الیافی با مقاومت مخصوص جرمی  $10^{13} \Omega \cdot \text{g}/\text{cm}^2$  بدست خواهد آمد. افزایش درصد پلی آنیلین در مخلوط با کاهش استحکام الیاف تولید شده همراه است. در صورتی که در مخلوط دارای ۲۰ درصد پلی آنیلین استحکام الیاف تولید شده به  $1/2 \text{ g}/\text{den}$  کاهش می یابد. برای تولید رشته با استحکام بیشتر و هدایت الکتریکی بهتر بنظر می رسد که باید پلی آنیلین با وزن مولکولی بیشتری تولید کرد. با افزایش درصد پلی آنیلین در آمیخته مشاهده می شود که ظرفیت الیاف تولید شده در شرایط یکسان کاهش می یابد. در حقیقت با افزایش درصد پلی آنیلین در آمیخته کشش پذیری الیاف طی ریسندگی کم می شود. تصاویر میکروسکوپ نوری تهیه شده از سطح مقطع الیاف نشان می دهد که در درصدهای کم پلی آنیلین در آمیخته ذرات به شکل پراکنده در سطح الیاف پخش شده اند که در این حالت هدایت الکتریکی در مخلوط وجود ندارد. در

این ناهمگنی به احتمال زیاد از مجتمع شدن پلی آنیلین به وجود آمده است. مجتمع شدن ذرات پلی آنیلین در آمیخته می تواند موجب ناهمگن شدن ساختار داخلی لیف و کاهش ازدیاد طول تا پارگی و استحکام الیاف شود.

در شکل های ۷ و ۸ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ نوری تهیه شده از سطح مقطع طولی و عرضی الیاف بدست آمده از آمیخته پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل نشان داده شده است. شکل های ۷ (الف) و ۸ (الف) که سطح مقطع الیاف تهیه شده از نمونه ۱ (نمونه ای که از مخلوط ۲ درصد پلی آنیلین و ۹۸ درصد پلی آکریلونیتریل تهیه شده است) نشان دهنده ذرات پلی آنیلین به شکل تجمعات پراکنده در سطح الیاف است. نتایج



(الف)



(ب)

شکل ۸ سطح مقطع عرضی الیاف تهیه شده از مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل: (الف) ۲ درصد پلی آنیلین و (ب) ۱۱ درصد پلی آنیلین.

پلی آنیلین در آمیخته باشد از این رو برای پخش کردن و سازگار شدن پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل باید از مواد سازگار کننده مخلوط استفاده شود.

صورتی که با افزایش درصد پلی آنیلین در آمیخته و رسیدن به هدایت الکتریکی مناسب سطح الیاف بطور کامل به وسیله پلی آنیلین پوشانده شده است. بنظر می رسد شکننده شدن و کاهش استحکام الیاف با افزایش درصد پلی آنیلین در مخلوط به دلیل ایجاد تجمع ذرات

## مراجع

- Ito T., Shirakava H. and Ikeda S., Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of Concentrated Soluble Ziegler-type Catalyst Solution, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11-20, 1974.
- Novak P., Muler K., Santhanam K.S.V. and Hass O., Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.*, **97**, 207-281, 1997.
- Roncali J., Conjugated Polythiophenes: Synthesis, Functionalization and Application, *Chem. Rev.*, **92**, 711-738, 1992.
- Taka T., EMI Shielding Measurements on Poly(3-octyl thiophene) Blends, *Synth. Met.*, **41**, 1177-1180, 1991.
- Makela T., Sten J., Hujanen A. and Isotalo H., High Frequency Polyaniline Shields, *Synth. Met.*, **101**, 707-709, 1999.
- Strenger Smith J.D., Intrinsically Electrically Conducting Polymers, Synthesis Characterization and their Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 57-59, 1998.
- Wesling B. and Postorefer J., Corrosion Prevention with an Organic Metalo Polyaniline, *Electrochim Acta*, **4**, 2139-2147, 1999.
- Nouri M., Haghghat Kish M., Entezami A.A. and Edrisi M., Conductivity of Textile Fibers Treated with Aniline, *Iran. Polym. J.*, **9**, 49-58, 2000.
- Nouri M., Haghghat Kish M. and Entezami A.A., Comparision of the Electrical Conductivity of Textile Fibers Coated with Polyaniline and Polypyrrol, *Proceeding of 5th Textile Conference*, Amir Kabir University of Thechnology, Tehran, (in Persian), 52, 2004.
- Hirase R., Hasegawa M. and Shirai M., Counductive Fibers Based on Poly(ethylene terephthalate)-polyaniline Composites Manufactured by Electrochemical Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1073-1078, 2003.
- Pomfret S.J. and Adams P.N., Advances in Processing Routs for Conductive Polyaniline Fibers, *Synth. Met.*, **101**, 724-725, 1999.
- Andreatta A., Cao Y., Chiang J.C., Heeger A. J. and Smith P., Electrically Conductive Fibers of Polyaniline Spun from Solution in Concentrated Sulfuric Acid, *Synth. Met.*, **26**, 383-389, 1988.
- MacDiarmid A.G., The Polyanilines: Potential Technology Based on New Chemistry and New Properties. In: *Science and Application of Conducting Polymers*, IOP, USA, 117-127, 1991.
- Gregory R.V., Improved Solution Stability and Spinability of Concentrated Polyaniline Solution Using N,N, Dimethyl Propylene Urea as the Spin Bath Solvent, *Synth. Met.*, **69**, 109-112, 1995.
- Liu W. and Gao G., Preparation of Conductive Polyaniline Fibers by Continuous Forming- Drawn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 956-960, 2004.
- Andreatta A., Tokito S., Moulton J., Smith P. and Heeger A.J., Processing of High Performance Conductive Polymers, In: *Science and Application of Conducting Polymers*, IOP, USA, 105-115, 1990.
- Okito S. and Smith P., Highly Conductive and Stiff Fibers of Poly (2,5, Dimethoxy-*P*-Phenylene vinylens, *Polymer*, **32**, 464-470, 1991.
- Andreatta A., Heeger A.J. and Smith P., Electrically Conductive Polyblends Fibers of Polyaniline and Poly (*P*-Phenylene Terephthalamide), *Polym. Commun.*, **31**, 275-278, 1990.
- Andreatta A. and Smith P., Processing of Counductive Polyaniline-UHMW Polyethylene Blend from Solution in Non-Polar Solvent, *Synth. Met.*, **55**, 1017-1022, 1993.
- Abraham D., Bharathi A. and Subramanyam S.V., Highly Conducting Polymer Blend Film of Polyaniline and Nylon 6 by Cosolvation in an Organic Acid, *Polymer*, **37**, 5295-5299, 1996.
- Zhang Q., Wang X., Geng Y., Chen D. and Jing X., Morpholo-



- gy and Thermal Properties of Conductive Polyaniline/  
Polyamide Composite Films, *J. Polym. Sci., Part B: Polym.  
Phys. Ed.*, **40**, 2531-2538, 2002.
22. Focke W.W., Wnek G.E. and Wei Y., Influence of Oxidation  
State, pH, and Counterion on Conductivity of Polyaniline, *J.  
Phys. Chem.*, **91**, 5813-5818, 1987.
23. Morton W.E. and Hearle J.W.S., *Physical Properties of Textile  
Fibers*, The Textile Institute, London, 509-511, 1975 .

# تهیه و شناسایی پوششهای نانوکامپوزیتی هیبریدی آلی - معدنی بر پایه تترا متوکسی سیلان و رزین اپوکسی به روش سل - ژل

## Synthesis and Characterization of Hybrid Organic-inorganic Nanocomposite Coatings Based on Tetramethoxysilane and Epoxy Resin by Sol-gel Method

نازنین فرهادیار<sup>۱</sup>، اعظم رحیمی<sup>۲</sup>، امیر ارشاد لنگرودی<sup>۳</sup>

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۹۵۸۵/۹۳۶

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۲- پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر و کاتالیست، ۳- پژوهشکده

فرایند، گروه رنگ، رزین و روکشهای سطح، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۲/۵/۲۷، پذیرش: ۸۳/۱۱/۱۴

### چکیده

پوششهای هیبریدی آلی - معدنی (نانو کامپوزیتی) به دلیل داشتن خواص مکانیکی مطلوب، مقاومت خوبی در برابر خراش و خوردگی دارند و کاربردهای بسیار زیادی پیدا کرده‌اند. بنابراین، جایگزین مناسبی برای پوششهای کرمات دار به شمار می‌روند. هدف از این پژوهش، تهیه پوششهای هیبریدی شفاف برای محافظت از سطوح آلومینیمی است که چسبندگی خوب به سطح فلز، مقاومت در برابر خوردگی و خراش و پایداری گرمایی زیادی داشته باشند. این پوششهای هیبریدی شامل شبکه‌های در هم نفوذ کننده دو جزء آلی و معدنی اند. فاز معدنی از تترا متوکسی سیلان (TMOS) و فاز آلی از رزین اپوکسی و عامل پخت آمین آروماتیکی تشکیل شده است. این پوششهای هیبریدی با استفاده از فرایند سل-ژل تهیه و به روش غوطه‌وری روی ورقه‌های آلومینیم سری ۱۰۵۰ اعمال شد. با استفاده از طیف سنجی زیر قرمز انتقال فوری و بازتابش کلی تضعیف شده بر هم کنشهای شیمیایی بین سطح آلومینیم و پوشش هیبریدی و تشکیل پیوند C-O-Si بررسی شد. پایداری گرمایی نمونه‌ها به وسیله تجزیه گرما وزنی و تجزیه گرمایی همزمان به اثبات رسید. توزیع اندازه ذرات معدنی در این پوشش به کمک میکروسکوپ الکترون پویشی مطالعه شد. اندازه ذرات در حدود ۱۰۰-۲۰۰ nm بود. این پوششها از شفافیت زیادی برخوردار بودند که این خاصیت به کمک طیف سنجی UV-visible تأیید شد. همچنین، استحکام چسبندگی با استفاده از روش Cross-cut و میزان مقاومت در برابر خوردگی پوششهای هیبریدی با انجام آزمونهای پاشش مه نمک و رطوبت بررسی شد.

### واژه‌های کلیدی

سل - ژل، هیبرید آلی - معدنی،  
رزین اپوکسی، تترا متوکسی سیلان،  
پوشش

### مقدمه

برابر خوردگی، مقاومت سایشی، چسبندگی، خواص مکانیکی و استحکام آن اشاره کرد. رزینهای اپوکسی به دلیل خواص مطلوب و صرفه اقتصادی از جمله رزینهای به شمار می‌روند که در صنایع رنگ و پوششهای سطح کاربرد زیادی دارند. چسبندگی عالی، مقاومت

رزینها در صنایع پوشش دهی به دلایل مختلفی کاربرد دارند. از عمده ترین این دلایل ایجاد فیلم یکنواخت روی زیراینند با خواص مکانیکی و شیمیایی مشخص برای کاربردهای خاص و شرایط ویژه است. از جمله این خصوصیات می‌توان به ظاهر خوب پوشش و محافظت در

### Key Words

sol-gel, organic-inorganic hybrid,  
epoxy resin, tetramethoxysilane,  
coating



شکل ۱ طرح کلی فرایند سل - ژل.

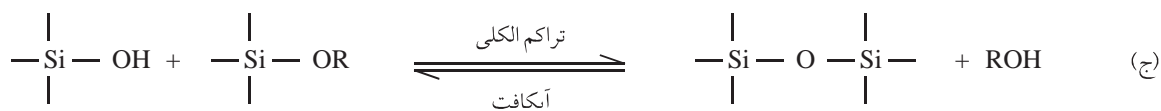
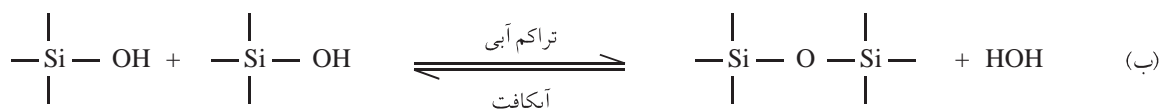
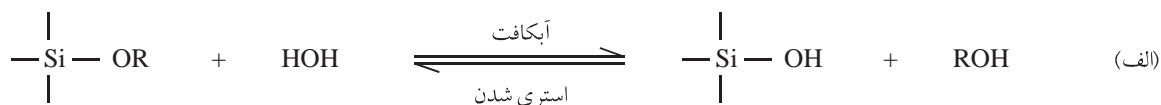
بطور کلی، در فرایند سل - ژل واکنش آبکافت با افزایش آب و جانشین شدن گروههای آلکوکسی (OR) با گروههای OH انجام می گیرد (طرح ۱ الف و ب). سپس واکنش تراکمی پی در پی بین گروههای Si-OH و Si-OR انجام می گیرد و Si-O-Si به همراه محصولات جانبی الکل و آب تولید می شوند (طرح ۱ ج). تحت این شرایط تراکم قبل از تکمیل آبکافت آغاز می شود. به هر حال عواملی مانند pH و نسبت مولی H<sub>2</sub>O/Si و کاتالیزور می تواند نیروی خاتمه دهنده آبکافت قبل از شروع تراکم باشد. به علاوه چون آب و آلکوکسید امتزاج ناپذیرند، حلال دو عاملی مثل الکل بکار می رود. در مجاورت عامل همگن کننده مانند الکل به دلیل امتزاج پذیری آلکوکسید و آب آبکافت آسانتر می شود. به تدریج تعداد پیوندهای سیلوکسان افزایش می یابد و مولکولهای مجزا به شکل پل در می آیند و در حالت سل به هم می پیوندند. هنگامی که ذرات سل به هم پیوستند با بسته شدن از داخل و چروک خوردن شبکه، ژل حاصل می شود. در طول خشک شدن، مواد فرار، آب و الکل از سامانه خارج می شوند که در نهایت کوچک شدن شبکه با تراکم رخ می دهد. باید تأکید کرد که افزایش حلال ممکن است باعث افزایش استری شدن و پلیمر شدن در جهت عکس این واکنشها شود [۴،۵].

با استفاده از این فرایند، می توان شبکه ای آلی را به شبکه ای معدنی پیوند زد و پوششهای هیبریدی آلی - معدنی با خواص بسیار جالبی را تهیه کرد. پوششهای تبدیلی معدنی کرومات دار از جمله پوششهای شناخته شده برای حفاظت از سطح آلومینیم به شمار می روند [۶]. ترکیبات

در مقابل بازها، ضریب دی الکترونیک زیاد و مقاومت شیمیایی از جمله خواص جالب توجه این رزینهاست که موجب کاربرد آنها در پوششها و صنایع الکترونیکی شده است. باید اشاره کرد که محدودیتهایی نیز در استفاده از این رزینها مثل عدم مقاومت در دماهای زیاد وجود دارد که برای اغلب ترکیبات آلی صادق است و دمای کاربردی را به دلیل وجود مواد آلی تا حداکثر ۳۰۰-۲۰۰°C محدود می کند. به همین دلیل برای شرایط کاربردی در دماهای زیاد اصلاح این رزینها با مواد معدنی انجام می گیرد [۱].

هیبریدهای آلی - معدنی مواد جدیدی با کاربردهای متنوع اند. مواد هیبریدی آلی - معدنی به روش فرایند سل - ژل در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. هیبریدهای آلی - معدنی نانو کامپوزیتی به ترکیباتی گفته می شود که در آنها یکی از فازها دارای اندازه کمتر از ۱۰۰nm باشد. فرایند سل - ژل امکان ایجاد شبکه معدنی را به روش واکنشهای آبکافت و چگال شدن فراهم می کند. شبکه آلی می تواند در کنار شبکه معدنی یا توأم با آن ایجاد شود. طی این واکنشها علاوه بر اصلاح خواص شبکه نهایی می توان شبکه ثانویه ای را در شبکه معدنی ایجاد و خواص خوب شبکه های آلی و معدنی را در کنار هم حفظ و تقویت کرد. وجود ترکیبات آلی در شبکه هیبریدی باعث کاهش دمای آسایش تنش و چگال شدن این مواد در دماهای بسیار کمتر از مواد معدنی می شود که بدین ترتیب امکان تهیه مواد چند جزئی، مواد آلی با گروههای قابل پلیمر شدن، کنترل ابعاد فازها در شبکه و عملیات پوشش دهی روی انواع مختلف سطوح فراهم می شود [۲،۳].

برای تولید پوششهای هیبریدی آلی - معدنی، روش سل - ژل کاربرد زیادی دارد که علت آن شرایط تهیه نسبتاً آسان و ارزانی تجهیزات و مطابقت و عمومیت آن با فرایندهای دیگر است (شکل ۱).



طرح ۱ واکنشهای سل - ژل [۱].

جدول ۱ ترکیب شیمیایی و نسبت مولی اجزای محلول سل بر پایه تترا متوکسی سیلان.

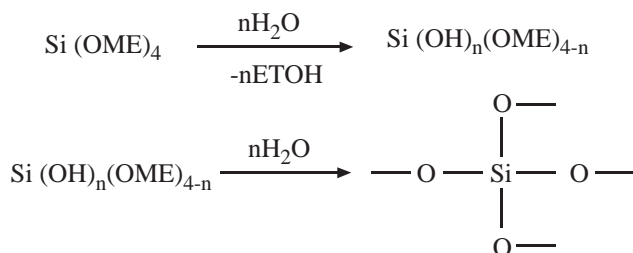
نمونه	GY۲۵۰/ TMOS	GY۲۵۰/ HY۸۵۰	H <sub>۲</sub> O/ GY۲۵۰	H <sub>۲</sub> O/ TMOS
GHMS	۱:۱	۴:۱	۳:۱	۳:۱

شد. تهیه محلول سل طبق جدول ۱ در دو مرحله انجام گرفت: ابتدا TMOS با کاتالیزور اسیدی (۲ = pH) در مخلوطی از TMOS-H<sub>۲</sub>O-MeOH-HCl در دمای معمولی و شرایط کنترل شده (در داخل محفظه سربسته) به مدت ۱h با سرعت ۱۲۰rpm به وسیله همزن مغناطیسی مخلوط و آبکافت شد (طرح ۲). سپس در این مرحله TMOS پیش آبکافت شده با اجزای فاز آلی (GY۲۵۰-HY۸۵۰) مخلوط شد (طرح ۳).

با مخلوط شدن این دو فاز تشکیل هم زمان شبکه آلی - معدنی آغاز می شود. در واقع در دمای معمولی سرعت فرایند سل - ژل سریعتر از ایجاد شبکه آلی است. بنابراین، شبکه هیبریدی سیلیکا در شبکه اپوکسی تشکیل می شود. محلول سل حاصل با pH = ۶ شفاف بوده و قابل پوشش دهی روی صفحه آلومینیمی است.

#### آماده سازی نمونه ها

ابتدا ورقه های آلومینیمی با ابعاد ۵×۷ cm<sup>۲</sup> تهیه شد. سپس، برای برطرف کردن آلودگیهای سطحی، نمونه ها با استفاده از محلول شوینده به روش غوطه وری چربی گیری شد. با استفاده از محلول قلیایی سود سوز آور ۵ درصد وزنی در آب مقطر در دمای ۴۵±۵°C به مدت ۳min عمل حکاکی شیمیایی یعنی برداشتن لایه اکسید طبیعی انجام شد. برای برطرف کردن رسوبات سطحی لجنی ناشی از عمل حکاکی شیمیایی، نمونه ها در محلول کلریدریک اسید ۵۰ درصد حجمی در دمای محیط به مدت ۱min قرار داده شد تا عمل رسوب زدایی سطحی (desmutting) انجام گیرد و بعد از آن با محلول هگزان و متانول و در بین مراحل با آب



طرح ۲ واکنش سل - ژل تترا متوکسی سیلان.

کروم، به علت انحلال پذیری زیاد و خاصیت اکسید کنندگی شدید یون کروم (VI)، موادی سمی و سرطان زا محسوب می شوند. از این رو پوششهای هیبریدی آلی - معدنی امروزه جایگزین مناسبی برای پوششهای کرومات دار هستند. این پوششها می توانند به روشهای غوطه وری، افشانه ای و چرخانه ای روی سطوح مختلف با ضخامت کم ۲۰-۴۰ μm اعمال شوند. پوششهای آلی - معدنی خواص مکانیکی ویژه ای مثل مقاومت در برابر خراش، خوردگی و سایش دارند. در این پژوهش، تهیه شبکه هیبریدی درهم نفوذ کننده آلی - معدنی با استفاده از فرایند سل - ژل بررسی شده و پوشش با شبکه هیبریدی تولید و سپس روی ورقه آلومینیم سری ۱۰۵۰ به روش غوطه وری اعمال شده است.

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، اجزای تشکیل دهنده فاز معدنی شامل تترا متوکسی سیلان (TMOS) ۹۹/۳ درصد از شرکت فلوکا، کلریدریک اسید ۳۷ درصد و متانول از شرکت شیمیایی مرک تهیه شد.

اجزای تشکیل دهنده فاز آلی شامل رزین اپوکسی Araldite GY۲۵۰ (DGEBA)، عامل پخت آمینی آروماتیکی HY۸۵۰ از شرکت سیبا و ورقه آلومینیمی سری ۱۰۵۰ از کارخانه آلومینیم سازی اراک تهیه شد.

### دستگاهها

برای بررسی بر هم کنشهای شیمیایی سطح آلومینیم و پوشش هیبریدی آلی - معدنی از دستگاه FTIR و ATR مدل Bruker IFS ۴۸۴ استفاده شد. برای اندازه گیری چسبندگی نیز دستگاه Cross-cut ساخت شرکت Erickson بکار برده شد. آزمون پاشش مه نمک در دستگاه Salt Spray از شرکت پارس هرم، مدل S ۵۷/۷۱۰۹ و تجزیه گرما وزنی با استفاده از دستگاه Perkin Elmer Pyris انجام گرفت. برای بررسی شفافیت از دستگاه UV-visible و تعیین توزیع اندازه ذرات در پوشش هیبریدی از میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل Cambridge S-۳۶۰ استفاده شد. همچنین، توزیع اندازه ذرات از روی تصویر Si Map به وسیله دستگاه SEM EDX (LE۴۴۰) بدست آمد.

### روشها

#### تهیه شبکه هیبریدی آلی - معدنی اپوکسی - سیلیکا

شبکه هیبریدی GY۲۵۰-HY۸۵۰-TMOS با استفاده از رزین اپوکسی، عامل پخت آمین آروماتیکی و شبکه سیلیکا از تترا متوکسی سیلان آماده

قالب پلی اتیلنی ریخته شد و فیلم نازکی پس از پخت از آن بدست آمد. سپس، مطالعه FTIR و SEM نیز روی آنها انجام و با پوشش هیبریدی آلی - معدنی روی سطح آلومینیم مقایسه شد.

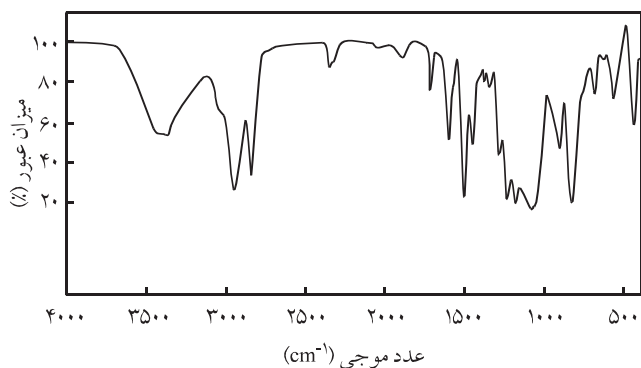
## نتایج و بحث

### برهم کنش پوشش هیبریدی قبل و بعد از پخت با سطح آلومینیم

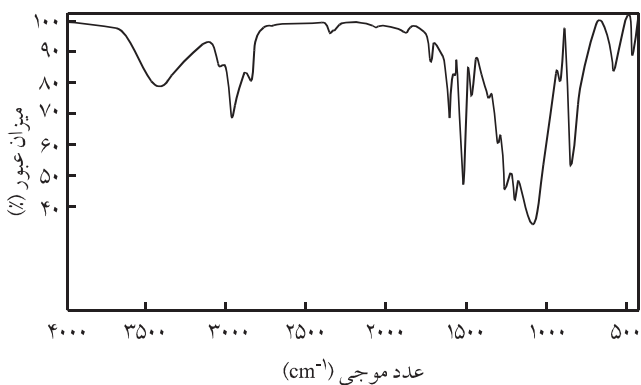
در شکل ۲ (الف) طیف FTIR تهیه شده از محلول تترا متوکسی سیلان پیش آبکافت شده و در شکل ۲ (ب) طیف FTIR مربوط به فاز آلی رزین و عامل پخت ارائه شده است. شکل ۲ (ج) طیف FTIR تهیه شده از محلول سل پیش از پخت و شکل ۲ (د) طیف FTIR مربوط به محلول سل در درون قالب پلی اتیلنی بعد از پخت را نشان می دهد.

### طیف FTIR تترا متوکسی سیلان آبکافت شده (فاز معدنی)

همان طور که در شکل ۲ (الف) دیده می شود ارتعاشات کششی نامتقارن



(ج)



(د)

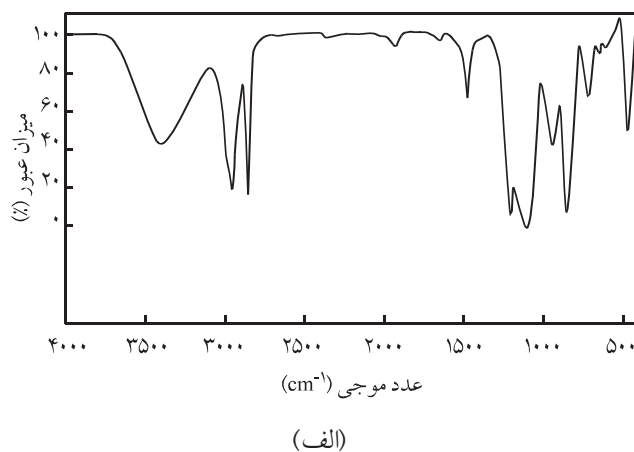


طرح ۳ واکنش ایجاد پیوندهای عرضی بین Si-O از تترا متوکسی سیلان و C-O از گروه اپوکسی.

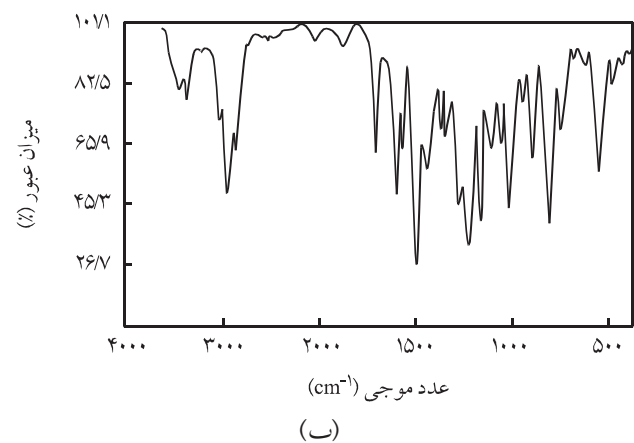
مقطر شستشو داده شد.

### روش اعمال پوشش و انجام عملیات گرمادهی

ورقه های آلومینیم آماده سازی شده به روش غوطه وری داخل محلول سل فروبرده شد و به مدت ۲min غوطه ور و به شکل عمودی با سرعت ثابت بیرون آورده شد. سپس، نمونه ها به مدت ۲۴h در دمای محیط و سپس، به مدت ۲h در گرمخانه با دمای ۱۲۰°C قرار داده شد تا عمل پخت روی آنها انجام شود. ضخامت پوشش هیبریدی حاصل با دستگاه Elecometer LL ۲۴۰۹ در حدود ۲۰ μm اندازه گیری شد (شکل ۱). برای بررسی شبکه هیبریدی تولید شده مقداری از محلول سل داخل

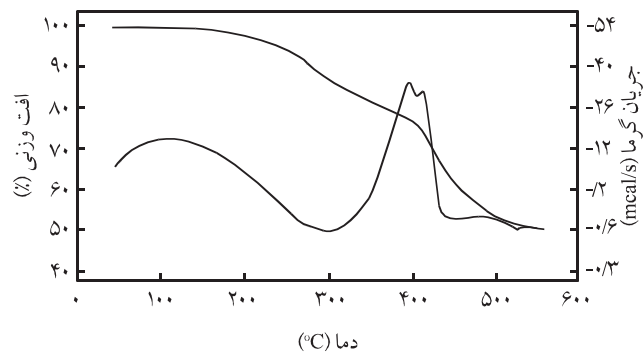


(الف)



(ب)

شکل ۲ طیف FTIR (الف) تترا متوکسی سیلان آبکافت شده (فاز معدنی)، (ب) عامل پخت آمین آروماتیک HY۸۵۰ و رزین اپوکسی GY۲۵۰ (ج) محلول سل پیش از پخت و (د) فیلم هیبریدی آلی - معدنی بعد از پخت.



شکل ۵ نمودار STA مربوط به فیلم هیبریدی بر پایه تترا متوکسی سیلان.

با بررسی طیف FTIR فیلم هیبریدی آلی - معدنی، همان طور که شکل ۲ (د) نشان می دهد، بعد از انجام عملیات گرمایی حلقه اپوکسی باز و نوار مربوط به حلقه اپوکسی کم کم ناپدید می شود و به جای آن نوار مربوط به پیوند Si-O-C در ناحیه  $1085\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود و جذب Si-OH در ناحیه  $975\text{ cm}^{-1}$  از بین می رود. پیک مربوط به پیوند C=C حلقه آروماتیک در ناحیه  $1610\text{ cm}^{-1}$  و در  $1724\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود که این نتیجه نیز دلیلی بر تشکیل شبکه آلی - معدنی است.

#### طیف ATR-IR از سطح پوشش هیبریدی آلی - معدنی اپوکسی بر پایه تترا متوکسی سیلان

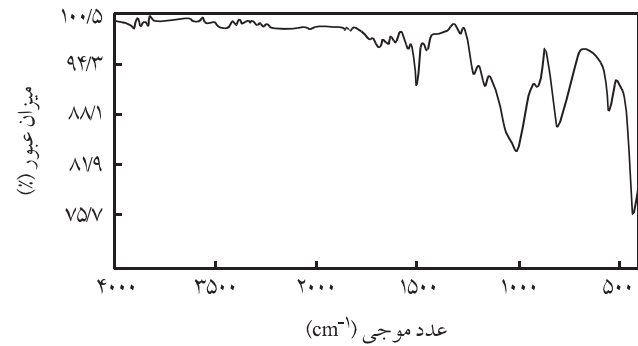
همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، نوار جذبی مربوط به رزین اپوکسی ناپدید شده است و به جای آن نوار جذبی مربوط به C-O-Si و Si-O-Si در ناحیه  $1020\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود. در این طیف نوار مربوط به استخلافهای آروماتیک در ناحیه  $824\text{ cm}^{-1}$  و نوار جذبی مربوط به حلقه بنزن در ناحیه  $1508\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود [۶، ۷].

#### آزمون تجزیه گرماوزنی

دمانگاشتهای (الف) فاز معدنی، (ب) هیبرید قبل از پخت، (ج) فاز آلی و (د) هیبرید آلی - معدنی بعد از پخت در شکل ۴ مشاهده می شود.

شکل ۴ (الف) دمانگاشت مربوط به فاز معدنی با سرعت گرمادهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  در اتمسفر نیتروژن را نشان می دهد که طبق آن در سه مرحله تخریب انجام می گیرد. نمونه در دمای  $879^\circ\text{C}$  حدود  $38/05\%$  درصد، در  $217/8^\circ\text{C}$  حدود  $79/7\%$  درصد و در دمای  $495/9^\circ\text{C}$  حدود  $91/34\%$  درصد وزن خود را از دست می دهد.

شکل ۴ (ب) دمانگاشت فاز آلی - معدنی با سرعت گرمادهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  در اتمسفر هوا را نشان می دهد که طبق آن تخریب در سه

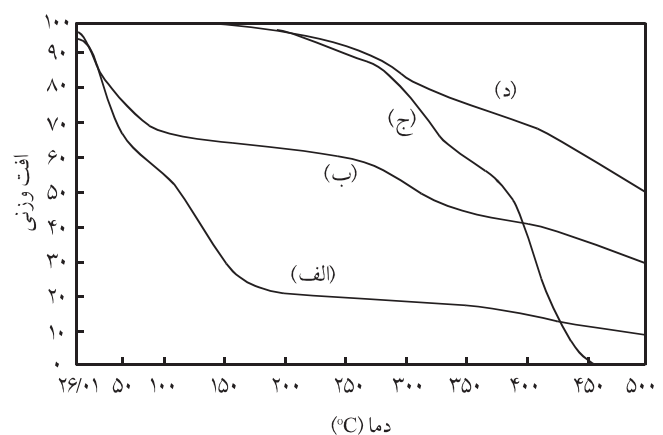


شکل ۳ طیف ATR تهیه شده از پوشش هیبریدی آلی - معدنی روی ورقه آلومینیم.

در ناحیه  $1115\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاشات کششی متقارن Si-O در نواحی  $1090\text{ cm}^{-1}$  و  $973\text{ cm}^{-1}$  و نوار Si-O-C در ناحیه  $1090\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود. نوارهای مربوط به گروههای متوکسی در ناحیه  $2949\text{ cm}^{-1}$  و  $2846\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن CH<sub>3</sub> است. نوار Si-OH نیز در ناحیه  $928\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود.

پس از مخلوط کردن رزین اپوکسی و عامل پخت آمین آروماتیکی به نسبت استوکیومتری طیف FTIR از نمونه برداشت شد. طبق شکل ۲ (ب) نوار مربوط به ارتعاشات کششی C-H در ناحیه  $2928\text{ cm}^{-1}$  و  $2966\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات مربوط به حلقه بنزن در نواحی  $1510\text{ cm}^{-1}$  و  $1607\text{ cm}^{-1}$  است. نوار جذبی گروه اپوکسی در ناحیه  $914\text{ cm}^{-1}$  آشکار می شود.

در شکل ۲ (ج) مشاهده می شود که نوار جذبی Si-O-C در ناحیه  $1104\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی متقارن مربوط به Si-O در  $689\text{ cm}^{-1}$  و در  $450\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود.



شکل ۴ دمانگاشت TGA: (الف) فاز معدنی، (ب) فاز هیبریدی آلی - معدنی قبل از پخت، (ج) فاز آلی و (د) فاز هیبریدی آلی - معدنی بعد از پخت با سرعت گرمادهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

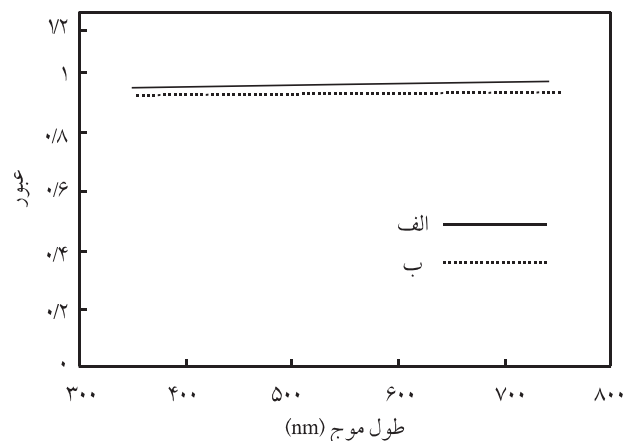
تخریب در دمای  $385/3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  آغاز و نمونه در این دما حدود ۲۸ درصد و در دمای  $496/7^{\circ}\text{C}$  حدود ۵۰ درصد وزن خود را از دست می دهد که نشان دهنده پایداری گرمایی این پوشش هیبریدی است و علت آن تشکیل پیوندهای عرضی بین اپوکسی و سیلیکا و وجود شبکه هیبریدی آلی - معدنی تولید شده در این پوشش است. در شکل ۵ دو نمودار DSC و TGA به شکل همزمان بررسی شده است که نشان می دهد فرایند تخریب فیلم هیبریدی در دو مرحله انجام می شود [۸-۱۰] که مرحله اول گرماگیر و مرحله دوم گرماده است.

#### آزمون شفافیت با طیف سنجی UV-visible

در دستگاه UV-visible درصد عبور پوشش هیبریدی بر پایه تترا متوکسی سیلان ۹۲/۷ درصد است که قابل قیاس با درصد عبور شیشه ۹۳ درصد است (شکل ۶). با این روش می توان به میزان شفافیت پوششها که با اندازه ذرات فاز معدنی در ارتباط است، پی برد.

#### آزمون چسبندگی

این آزمون در حالت خشک طبق استاندارد ASTM D3359 و برای بررسی چسبندگی پوشش هیبریدی آلی - معدنی به سطح ورقه های آلومینیمی به روش Cross-cut انجام گرفت. از آنجا که آزمون چسبندگی به این روش کیفی است، برای کمی کردن نسبی آزمون به روش زیر عمل می شود. تعداد مربعاتی از روکش که پس از انجام آزمون از روی سطح کنده شده اند، بر کل مربعات ایجاد شده (۲۵ عدد) تقسیم و

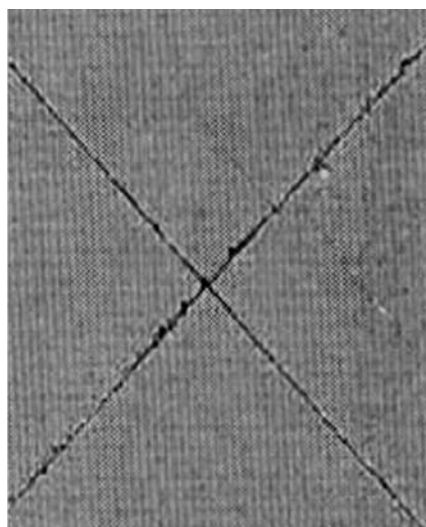


شکل ۶ طیف عبوری UV-visible: (الف) درصد عبور شیشه و (ب) درصد عبور پوشش هیبریدی بر پایه تترا متوکسی سیلان.

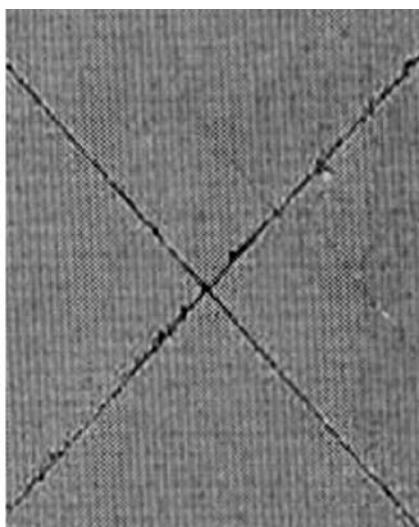
مرحله انجام می گیرد. در دمای  $189/4^{\circ}\text{C}$  حدود  $34/18$  درصد و در دمای  $375/7^{\circ}\text{C}$  تقریباً ۵۷ درصد و در دمای  $495/3^{\circ}\text{C}$  حدود  $69/44$  درصد نمونه تخریب می شود.

در شکل ۴ (ج) دمانگاشت فاز آلی با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تحت اتمسفر هوا نشان داده شده است. نمونه در  $249/9^{\circ}\text{C}$  حدود  $7/753$  درصد و در  $395/9^{\circ}\text{C}$  تقریباً  $395/74$  درصد از وزن خود را از دست می دهد.

در شکل ۴ (د) دمانگاشت مربوط به هیبرید آلی - معدنی با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در اتمسفر نیتروژن نشان داده شده است که



(ج)

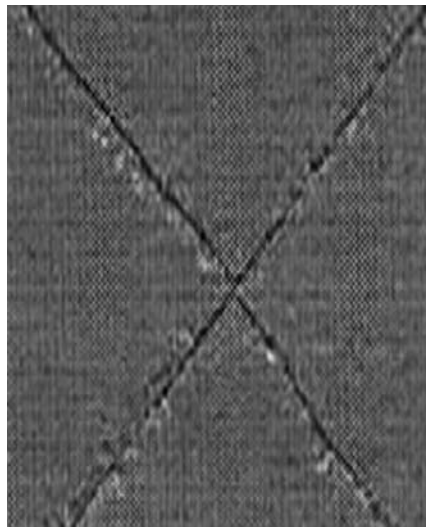


(ب)

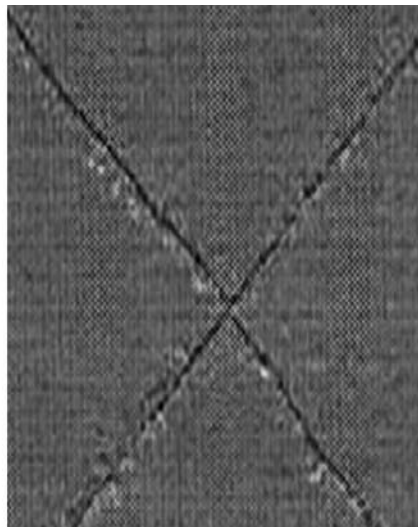


(الف)

شکل ۷ (الف) سطح آلومینیم بدون پوشش هیبریدی، (ب) نمونه با پوشش هیبریدی قبل از انجام آزمون پاشش مه نمک و (ج) نمونه با پوشش هیبریدی بعد از انجام آزمون پاشش مه نمک.



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۸ نمونه‌ها بعد از ۳۶۰h آزمون رطوبت: (الف) سطح آلومینیم بدون پوشش هیبریدی آلی - معدنی، (ب) نمونه پوشش هیبریدی قبل از انجام آزمون و (ج) بعد از آزمون.

شد تا از نفوذ عوامل خورنده و ایجاد خوردگی در لبه‌ها جلوگیری شود و نیز اثر قرار گرفتن فلز در محیط پشت نمونه‌ها در بررسی میزان خوردگی ناحیه مورد نظر (سطح آلومینیم با پوشش هیبریدی آلی - معدنی) برطرف شود (شکل ۷). بدین ترتیب ۳ نمونه آماده شد. پس از ۳۶۰h نمونه‌ها خارج و با آب مقطر شستشو داده شدند. سپس، از آنها عکس گرفته شد. نمونه‌ها مقاوم بودند و تغییرات محسوسی دیده نشد.

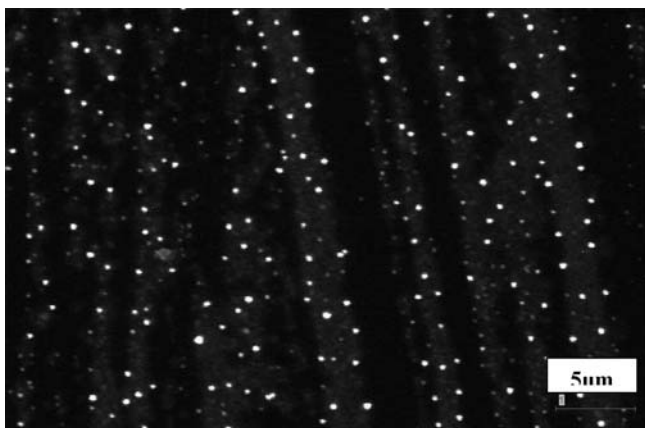
#### آزمون رطوبت

این آزمون طبق استاندارد ASTM D2247 انجام گرفت که نمونه‌ها به

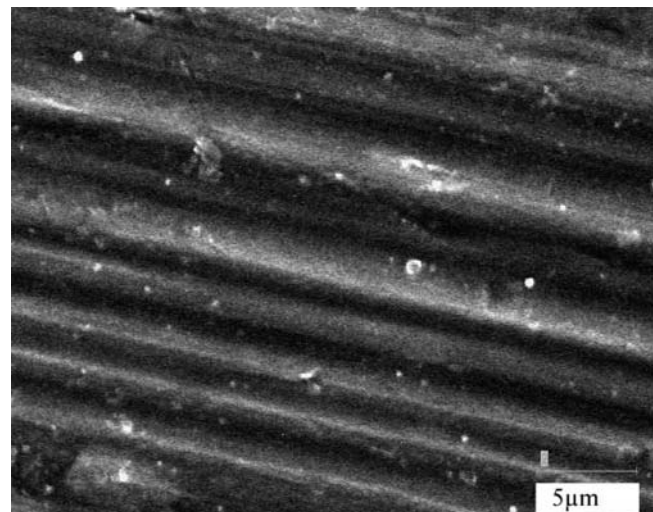
حاصل به شکل درصد بیان می‌شود. این آزمون ۳ بار روی نمونه‌ها انجام شد و نمونه دارای چسبندگی بسیار خوب ۱۰۰ درصد بود.

#### آزمون پاشش مه نمک

این آزمون طبق استاندارد ASTM B117 و برای ارزیابی میزان مقاومت نمونه با پوشش هیبریدی آلی - معدنی در برابر شرایط محیطی انجام گرفت. به منظور آماده سازی نمونه برای این آزمون، مخلوط ۳ به ۱ موم زنبور عسل - کلوفان تهیه و از آن پوششی در پشت و لبه نمونه‌ها ایجاد

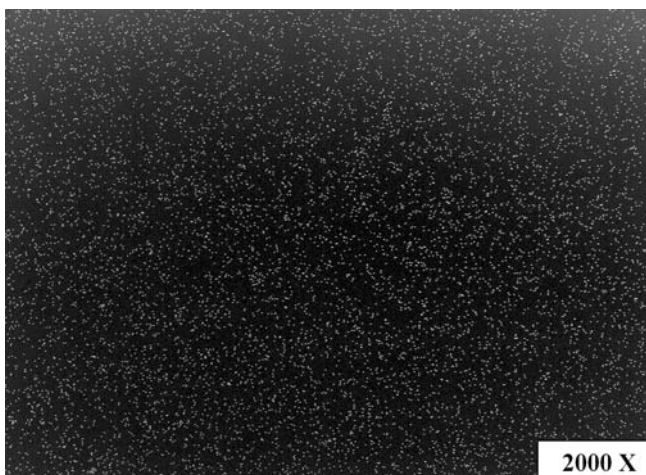


شکل ۱۰ تصویر SEM از پوشش هیبریدی آلی - معدنی روی سطح آلومینیم با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر.



شکل ۹ تصویر SEM از سطح ورقه آلومینیم چربی‌گیری شده با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر.



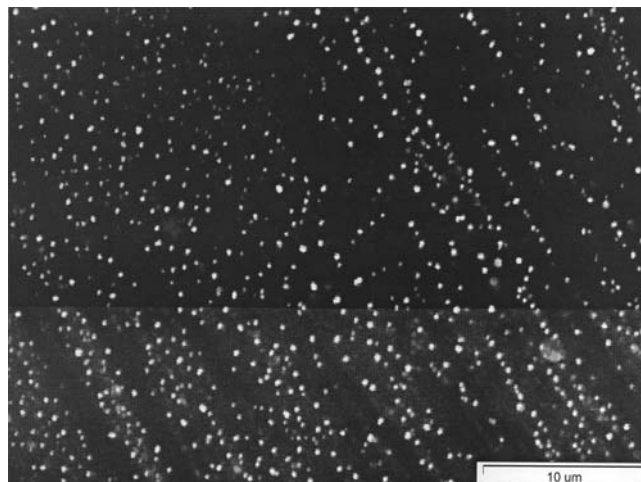


شکل ۱۲ تصویر Si Map برای نشان دادن ذرات  $\text{SiO}_2$  و توزیع یکنواخت و یکسان آن در پوشش هیبریدی.

وسيله X-ray بدست آمده است. با توجه به این شکل مشخص می شود که ذرات سیلیکا بطور یکنواخت در پوشش هیبریدی آلی - معدنی توزیع شده است.

### نتیجه گیری

با بررسی نتایج حاصل از آزمایشهای ATR و FTIR وجود پیوندهای Si-O-Si و Si-O-C در پوشش هیبریدی آلی - معدنی روی سطح ورقه آلومینیمی شناسایی شد و نتایج آزمون تجزیه گرمایی (TGA) و تجزیه گرمایی هم زمان (STA) پایداری گرمایی این پوشش هیبریدی را نشان داد. آزمون چسبندگی Cross-cut چسبندگی خوب این پوشش را اثبات کرد و میزان مقاومت در برابر خوردگی با دو آزمون پاشش مه نمک و رطوبت بررسی شد. توزیع یکنواخت ذرات با استفاده از تصویر Si Map تأیید و اندازه ذرات که در حدود ۱۰۰-۲۰۰ nm است به وسیله SEM برآورد شد. به دلیل وجود ذرات ریز (قطر کمتر از ۴۰۰ nm) در این پوشش که اندازه کوچکتری از طول موج مرئی دارند، این پوششها از شفافیت زیادی برخوردارند. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که پوششهای هیبریدی آلی - معدنی در هم نفوذ کننده با ضخامت کم در دمای معمولی را می توان با استفاده از روش سل - ژل روی سطوح مختلف مثل ورقه های آلومینیمی یا شیشه ای ایجاد کرد.



شکل ۱۱ تصویر SEM از پوشش هیبریدی آلی - معدنی بر روی سطح شیشه با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر.

مدت ۳۶۰h در دمای  $38 \pm 3^\circ\text{C}$  و رطوبت ۹۷-۱۰۰ درصد با زاویه  $15^\circ$  از محور عمودی در محفظه رطوبت قرار گرفتند. لازم به ذکر است که این آزمون با نمونه های آماده سازی شده مشابه آزمون قبلی و با نمونه آلومینیم چربی گیری شده در محفظه رطوبت انجام گرفت. پس از ۳۶۰h مشاهده شد که لکه های کمرنگ (ناشی از خوردگی سطح) ۷۵ درصد از سطح آلومینیم چربی گیری شده (شکل ۸) و ۲۵ درصد از سطح نمونه با پوشش هیبریدی آلی - معدنی را پوشانده است که نشان دهنده مقاومت نسبی این پوشش هیبریدی است.

### آزمون میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM)

در این آزمون ابتدا از سطح ورقه های آلومینیمی چربی گیری شده و پوشش هیبریدی تولیدی روی سطح ورقه آلومینیمی تصویری با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر گرفته شد.

با این روش توزیع ذرات معدنی پراکنده شده در فاز آلی و میانگین اندازه ذرات مشخص می شود [۱۱-۱۴].

ذرات معدنی پراکنده شده در فاز آلی دارای ابعاد ۱۰۰-۲۰۰ nm بودند. همان طور که در شکل های ۹-۱۲ دیده می شود، توزیع به شکل یکنواخت انجام گرفته است و اندازه ذرات در حدود ۱۰۰-۲۰۰ nm بیانگر این است که پوششهای هیبریدی آلی - معدنی حاصل شفاف است، زیرا این ذرات اندازه ای کوچکتر از طول موج نور مرئی دارند [۱۵، ۱۶].

تصویر نقشه سیلیسیم (Si Map) یکی از نمونه های هیبریدی آلی - معدنی (نانوکامپوزیتی) در شکل ۱۲ نشان داده شده است. این تصویر به

## مراجع

- Zhao Y., Cao Y.Y. and Wu C., Rheological Study of the Sol-gel Transition of Hybrid Gel, *Macromolecules*, **36**, 855-859, 2003.
- Tong X., Tong T., Zhang Q., Feng Z. and Baotong H., Polymer/silica Nanoscale Hybrids Through Sol-gel Method Involving Emulsion Polymers. I. Morphology of (butyl methacrylate)/SiO<sub>2</sub>, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 446-454, 2002.
- Celis J.P., Dree D., Hug M.Z., Wu P.Q. and De B., Hybrid Process-a Versatile Technique to Match Process Requirements Coating Needs, *Surf. Coat. Technol.*, **113**, 165-181, 1999.
- Hsiue G.H., Kuo W.J., Huang Y.P. and Jeng R., Microstructure and Morphological Characteristics of PS-SiO<sub>2</sub> Nanocomposite, *Polymer*, **41**, 2813-2825, 2000.
- Report of the Ad Hoc Committee on Life Extension and Mission Enhancement for Air Force Aircraft, **1**. Washington, DC, 1994.
- Boerio F.J., Infrared Spectra of Polymers and Coupling Agent Adsorbed on to Oxidied Aluminum, *Polym. Prepr.*, **22**, 297-300, 1981.
- Boerio F.J., Structure and Properties of Silane Primers for Adhesive Bonding of Metals, *Polym. Prepr.*, **24**, 204-205, 1983.
- Matejka L., Dusek K., Plestil J., Kriz J. and Iendnický F., Formation and Structure of the Epoxy-Silica Hybrids, *Polymer*, **41**, 171-181, 1998.
- Xie T., Zhou C., Feng S. and Wang X., Study of Poly(Methyl Methacrylate-Maleic anhydride)/silica Hybrid Materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 379-383, 2000.
- Yang J., M Che H., Hsu Y.G. and Lin F.H., Organic-inorganic Hybrid Sol-gel Materials, Application for Dental Composites, *Macromolecules*, **251**, 61-72, 1997.
- Hofacker S., Mechtel M., Magerand M. and Kraus H., Sol-gel: a New Tool for Coatings Chemistry, *Prog. Organic Coat.*, **45**, 159-164, 2002.
- Matejka L., Dukh O. and Kolarik J., Reinforcement of Crosslinked Rubbery Epoxides by In-situ Formed Silica, *Polymer*, **41**, 1449-1459, 2000.
- Cardiano Pand Mineo P., Sergi S., Ponterio R.C. and Triscari M., Epoxy-silica Polymers as Restoration Materials. Part II, *Polymer*, **44**, 4435-4441, 2003.
- Ershad langroudi A., Mai C., Vigier G. and Vassoile R., Hydrophobic Hybrid Inorganic-organic Thin-film Prepared by Sol-gel Process for Glass Protection and Strengthening Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2387-2393, 1997.
- Farhadyar N., Rahimi A. and Ershad Langroudi A., Synthesis and Characterization of Inorganic-Organic Hybrid Produced from Tetraethoxysilane and Epoxy-aromatic Amine, *Iupac World Polymer Congress, Macro* 2004.
- Farhadyar N., Rahimi A. and Ershad Langroudi A., Preparation and Characterization of Aromatic Amine Cured Epoxy-silica Hybrid Inorganic-organic Coating via Insitu Sol-gel Process, *Iran. Polym. J.*, **14**, 155-162, 2005.

# اثر کاربرد پلیمرهای طبیعی و تولیدی بر سرعت دانه سازی در سامانه UASB

## Natural and Synthetic Polymers Effect on Rate of Granulation in UASB System

حسین گنجی دوست\*، بیتا آیتی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی عمران، گروه محیط زیست،

صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۴۸۳۸

دریافت: ۸۳/۶/۲۵، پذیرش: ۸۳/۱۰/۱

### چکیده

امروزه پلیمرها کاربرد گسترده‌ای در مراحل مختلف تصفیه آب و فاضلاب دارند و سالیانه میلیون‌ها دلار صرف بهینه‌سازی مصرف آنها می‌شود. استفاده از آنها در فرایندهای انعقاد و لخته‌سازی، صاف کردن و بی‌آب کردن لجن از جمله کاربردهای این مواد است. یکی از مصارف مؤثر و جدید مطرح شده برای پلیمرها، اثر آنها در تولید سریعتر زیست‌دانه‌ها در سامانه بیستر لجن بی‌هوای با جریان روبه بالا (UASB) است. بنابراین، هدف اصلی این پژوهش، بررسی نقش پلیمرهای کیتوسان، هگزامتیلن دی‌آمین‌اپی‌کلروهیدرین (HE) و پلی‌اتیلن‌ایمین در لخته‌سازی لجن و سرعت تشکیل دانه با حداقل دوز مصرفی و در نتیجه تصفیه فاضلاب کارخانه تولید تک لایه با لیاف سلولوزی در سامانه UASB در مقیاس آزمایشگاهی است. بدین منظور از غلظتهای یکسان پلیمرها در حجم مشخص لجن بی‌هوای استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که در غلظتهای بررسی شده، پلیمر HE دانه‌های بزرگتر، مشخص‌تر و منسجم‌تر با تعداد بیشتر نسبت به دو پلیمر دیگر ایجاد می‌کند و آب روی آن پس از ته‌نشینی دانه‌ها شفاف‌تر است، اما با افزایش غلظت در مورد پلیمر طبیعی کیتوسان، دانه‌های درشت‌تری حاصل می‌شود. همچنین، بعد از ۸ ماه بررسی روی انطباق لجن و تشکیل دانه‌ها، بازده حذف COD از ۵۰ درصد به بیش از ۹۰ درصد افزایش می‌یابد.

### واژه‌های کلیدی

دانه، لیاف چوب (سلولوزی)،  
فاضلاب، پلیمر،  
کیتوسان

### مقدمه

در واحدهای انعقاد و لخته‌سازی برای تثبیت مواد جامد معلق و تشکیل مواد قابل ته‌نشین، به عنوان کمک صافی (filter-aid) برای بهتر صاف کردن مواد جامد، افزایش توان جذب محیط صافی یا به شکل پوشش محیط صافی و عامل بهسازی آن و بی‌آب کردن لجن برای تهیه لجن

پلیمرها زنجیره‌هایی از واحدهای کوچک یا به عبارتی مونومرها هستند. نوع طبیعی یا تولیدی آنها اعم از کاتیونی، آنیونی و غیریونی کاربرد گسترده‌ای در مراحل مختلف تصفیه آب و فاضلاب دارند و سالیانه میلیون‌ها دلار صرف بهینه‌سازی مصرف آنها می‌شود. از این پلیمرها

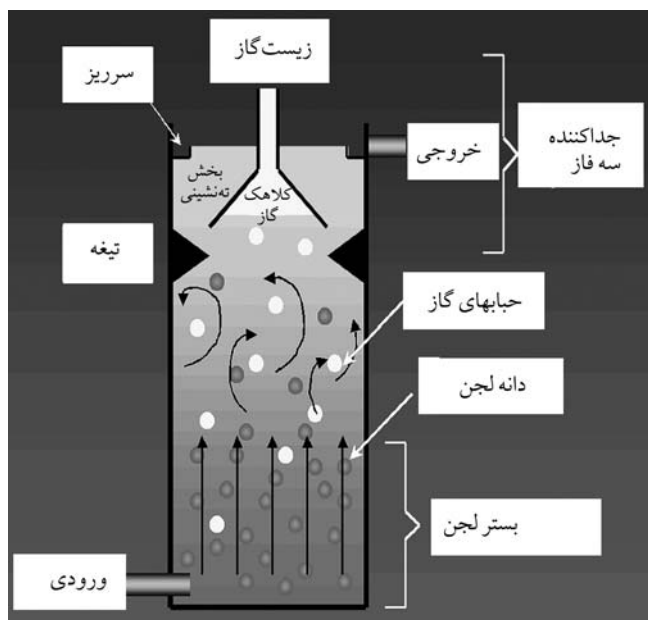
### Key Words

granule, wood fiber,  
wastewater, polymer,  
chitosan

سامانه هوازی شامل قابلیت بارگذاری بسیار بیشتر، مصرف کمتر مواد مغذی و انرژی (هوادهی)، تولید کمتر لجن و در نتیجه کاهش مشکلات ناشی از دفع آن، تولید زیست گاز (biogas) و ارزش اقتصادی آن، راه اندازی مجدد و سریعتر پس از وقفه های طولانی، فضای کمتر مورد نیاز و هزینه های کمتر راهبری، ویژگیهای دیگری نیز دارد. ساخت راحت، داشتن بازده زیاد در حداقل فضا، هزینه کم نگهداری، قابلیت کاربرد در تصفیه فاضلابها با نیاز شیمیایی به اکسیژن (COD chemical oxygen demand, حدود ۱۵۰۰ تا ۵۰۰۰۰ mg/L) [۹] و داشتن مواد لجن ناپایدار که در نتیجه تولید بو و جلب حشرات را حین تخلیه به حداقل می رساند، از دیگر محاسن این سامانه محسوب می شود [۱۰]. این سامانه با هدف افزایش کارایی و کاهش زمان ماند طراحی شده است [۹]، زیرا داشتن زمان ماند به نسبت طولانی و مهیا بودن شرایط فیزیکی و شیمیایی منجر به تشکیل زیست توده و تبدیل تدریجی به دانه با اندازه طبیعی حدود ۱-۳ mm می شود.

#### عوامل مؤثر بر تشکیل دانه یا افزایش سرعت دانه سازی

- وجود مواد خنثی حاوی دانه های خرد شده به لجن،  
- دما که عمل دانه سازی در در میکروارگانیسم گرمادوست (thermophilic) نسبت به معتدل دوست (mesophilic) سریعتر انجام می شود، ولی ساز و کار تشکیل در آنها بسیار مشابه یکدیگر است.  
- وجود یون کلسیم و در نتیجه کاهش زمان ماند راکتور یا افزایش خاصیت توده پذیری لجن، افزایش فعالیت لجن و سرعت ته نشینی آن در ابتدای راه اندازی و افزایش قطر دانه تشکیل شده،



شکل ۱ نمای راکتور UASB.

بدون آب با کیفیت بهتر استفاده می شود. حذف مواد جامد معلق، کدورت و رنگ به وسیله پلیمرهای کاتیونی و کاهش نیاز زیست شیمیایی به اکسیژن (biochemical oxygen demand, BOD)، مواد جامد معلق و فسفات به وسیله پلیمرهای آنیونی از جمله نتایج حاصل است. پلی الکترولیتها یا پلیمرهای آلی نیز نقش بسزایی در بهبود کیفیت خروجی صافی دارند. یکی از کاربردهای مؤثر پلیمرها که امروزه مطرح شده است، اثر آنها در تولید سریعتر زیست دانه ها (biogranule) در سامانه بستر لجن بی هوازی با جریان رو به بالا (UASB upflow anaerobic sludge blanket)، زیست دانه ها مجموعه ای از سه گروه باکتری بی هوازی تولیدکننده اسید، استات و متان هستند که آلاینده ها را در نهایت به متان تبدیل می کنند و دو مزیت اصلی نسبت به زیست توده های معلق دارند. اولاً بستر لجن حاوی زیست دانه ها ممکن است دارای ۵۰ g/L جامدات معلق فرار باشد که بسیار بیشتر از مقدار آن در بستر لجن معلق است. ثانیاً به علت بزرگتر بودن، راحت تر و بهتر ته نشین (بین ۲۰ تا ۸۰ m/s) می شوند و در نتیجه تمایل کمتری به سسته شدن دارند [۱]. اما، فرایند تشکیل آنها و در واقع مشکل اصلی سامانه UASB طولانی بودن دوره دانه سازی است. به این منظور، با توجه به محاسن بی شمار سامانه، مطالعات زیادی در رابطه با افزایش طبیعی سرعت تشکیل دانه انجام شده است که در این رابطه عوامل فیزیکی - شیمیایی و زیستی بهبود دهنده تشکیل دانه گزارش شده اند [۱-۳]. مثلاً، در بررسی دو پلیمر کاتیونی Percol-۷۶۳ و کیتوسان در مقیاس آزمایشگاهی افزایش سرعت دانه سازی مشاهده شده است. در مقایسه، کیتوسان بازده بیشتری دارد که احتمالاً بدلیل ساختار پلی ساکاریدی و عملکرد مشابه آن با مواد پلیمری برون سلولی بوده است [۴]. در پژوهشهای دیگری در راکتورهای بی هوازی، پلیمرها بطور عمده برای تثبیت لجن با ایجاد زنجیر، برای تقویت قدرت دانه های موجود یا برای پوشش سطوح دانه با لایه ای از پلیمر استفاده شده و نتایج خوبی بدنبال داشته اند [۵-۷]. همچنین، در سطح ریززیستی (میکروبیولوژیکی)، باکتریهای استوژن و Methanosaeta Spp شناسایی شده اند که جمعیت کلیدی و غالب را تشکیل داده، سرعت تشکیل دانه را افزایش می دهند [۸]. البته، توزیع میکروبی در زیست دانه به ماهیت تجزیه ماده اولیه (substrate) بستگی دارد که مطالعات در این زمینه همچنان ادامه دارد [۱]. سامانه UASB (شکل ۱) که اولین بار در سال ۱۹۷۱ در هلند ساخته و در سال ۱۹۸۰ توسط Lettinga معرفی گردید، امروزه به عنوان روشی شناخته شده در تصفیه فاضلابهای قوی محتوی الکل و کربوهیدراتها کاربرد وسیعی دارد، ولی اخیراً در تصفیه فاضلابهای محتوی آلاینده های آروماتیکی و فاضلابهای با قدرت کم نیز استفاده شده است. این سامانه افزون بر داشتن محاسن سامانه های بی هوازی در مقایسه با



- وجود ترکیبات نیتروژن دار،  
- اثر سمیت اکسیژن مولکولی و  
- اثر جریان هیدرولیکی از لحاظ شسته شدن لجن و خروج مواد سبک و ناخواسته از فاز لجن که برای جلوگیری از متلاشی شدن لجن و کنترل آن و همچنین حفظ پوشش لجن در حالت معلق.  
سرعت جریان خطی رو به بالا  $0.06-0.09$  m/s در نظر گرفته می شود [۱۰]. بنابراین، هدف اصلی این پژوهش بررسی اثر پلیمرهای طبیعی کاتیونی کیتوسان و تولیدی هگزامتیلن دی آمین اپی کلرو هیدرین (HE) و پلی اتیلن ایمین (PEI) در لخته سازی لجن و سرعت دانه سازی در حداقل دوز مصرفی و در نتیجه تصفیه فاضلاب کارخانه تولید تک لایه با الیاف سلولوزی (فیبر) در سامانه UASB در مقیاس آزمایشگاهی است. فرض انجام شده بهبود وضعیت دانه سازی و کوتاه کردن دوره راه اندازی سامانه UASB با استفاده از پلیمرها بوده که در نتیجه این پژوهش به اثبات رسیده است.

## تجربی

### مواد

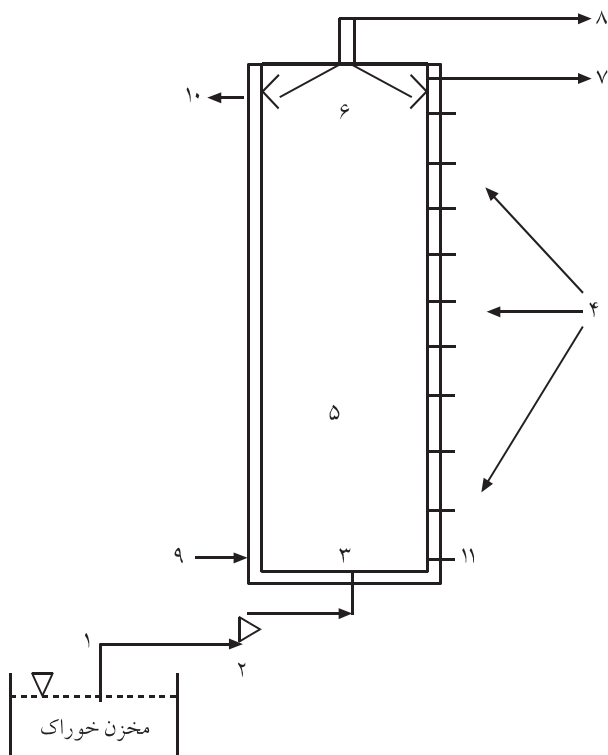
تمام مواد شیمیایی مصرفی ساخت شرکت مرک بودند. پلیمرها نیز از کشور ژاپن تهیه شدند که مشخصات آنها در جدول ۱ آمده است. شایان ذکر است که کلیه آزمایشها بر اساس کتاب روش استاندارد انجام شد [۱۲].

### دستگاهها

در این پژوهش راکتور HATCH با ۱۶ جا لوله ای برای اندازه گیری COD به روش آمپول، طیف نورسنج ساخت شرکت Perkin Elmer مدل Lambda EZ ۱۵۰ رقمی برای تعیین مقدار جذب رنگ، pH متر ساخت شرکت Metrohm با الکتروود رقمی، ترازو Sartorius با دقت  $0.0001$ g با حداکثر وزن قابل اندازه گیری ۱۶۰g برای توزین مواد شیمیایی مصرفی، بوته های چینی و کاغذهای صافی، میکروسکوپ نوری دو چشمی ساخت شرکت ZEISS با بزرگنمایی حداکثر ۱۰۰ برابر ساخت کشور آلمان، DO متر یا دستگاه اندازه گیری اکسیژن محلول مدل OX۱۹۶ از نوع قابل حمل و حسگر الکترونیکی EO۹۶WTW ساخت کشور آلمان بکار گرفته شد.

### روشها

پژوهش و بررسی تشکیل دانه در سامانه و تصفیه پذیری فاضلاب کارخانه تولید تک لایه با الیاف سلولوزی در راکتور دو جداره برای تنظیم دما با استفاده از گردش آب در جداره بیرونی در مقیاس



شکل ۲ سامانه مورد استفاده در این پژوهش: (۱) ورودی فاضلاب، (۲) پمپ، (۳) توزیع کننده جریان، (۴) نقاط نمونه برداری، (۵) بخش UASB، (۶) جداکننده گاز، مایع و جامد، (۷) فاضلاب تصفیه شده، (۸) زیست گاز تولید شده، (۹) ورودی آب گرم، (۱۰) خروجی آب گرم و (۱۱) شیر تخلیه لجن اضافی.

جدول ۱ مشخصات پلیمرهای مورد استفاده.

مشخصه	پلیمر	کیتوسان	HE	PEI
میانگین وزن مولکولی		۵۸۰۰۰۰	۴۰۰۰	۱۰۰۰
چگالی (g/cm <sup>۳</sup> )		۷۵	۷۰۰۳	۷۱-۷۲
درجه استیل زدایی (%)		۹۲/۴	-	-

آزمایشگاهی (شکل ۲) با حجم مفید ۵ لیتر بخش UASB انجام شد. جدول ۲ مشخصات فاضلاب کارخانه را نشان می دهد که در آزمایشگاه مهندسی محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس، پس از تعیین عوامل مختلف آن نظیر pH، COD، جامدات کل (total solids, TS) و جامدات معلق (suspended solids, SS) مورد تصفیه زیستی قرار گرفت.

در ابتدا، پس از تهیه مخلوط لجن گنداب (septic) شهرک غرب، پهن گاو، لجن فعال و محلول گلوکوز، این مجموعه به مدت ۲۰ روز به حال خود رها شد و در این مدت تنها pH کنترل شد. بعد از طی این مدت، افزودن تدریجی فاضلاب تک لایه با الیاف سلولوزی و کاهش متناسب میزان گلوکوز، مخلوط لجن با فاضلاب صنعتی انطباق پیدا کرد که پس از افزایش بازده، افزایش پله ای بار آلی آغاز شد و طی مدت ۸ ماه میزان COD ورودی به ۲۰۰۰۰ mg/L رسید. به موازات نیز اثر کاربرد پلیمر در تشکیل دانه بررسی شد. طی راه اندازی و افزایش بار، اندازه گیری و کنترل عوامل زیر انجام شده است:

- pH: با توجه به اهمیت pH در موفق بودن عملکرد سامانه بی هوازی، بطور روزانه این عامل اندازه گیری شد و فاضلاب به وسیله محلول سدیم هیدروکسید و فسفریک اسید در محدوده ۶/۷-۸/۲ مناسب برای رشد میکروارگانیسمها تنظیم شد.

- نسبت TS به COD: طبق مراجع مقدار ۲۰ درصد برای این نسبت در سامانه UASB مناسب است. مقدار این نسبت هر دو هفته یکبار برای

جدول ۲ متوسط عوامل پساب مورد استفاده.

عامل	مقدار* (mg/L)
pH	۵/۵
COD	۱۰۰۰۰
BOD <sub>5</sub>	۱۰۰۰
TS	۴۶۰۰
SS	۲۵۰۰

\*: به غیر از pH.

خوراک ورودی جدید به سامانه اندازه گیری شد که در کلیه موارد در محدوده مجاز یاد شده قرار داشت [۱۱].

- نسبت کربن، نیتروژن و فسفر: با استفاده از اوره،  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  و  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  تنظیم  $\text{C/N/P} = ۳۵۰/۵/۱$  انجام شد که خاصیت بافری نیز به سامانه می داد.

- مقدار اکسیژن محلول (Dissolved oxygen, DO): با توجه به اثر سمیت اکسیژن مولکولی بر سامانه بی هوازی و بویژه دانه سازی، مقدار DO هر هفته اندازه گیری شد که در سامانه کاملاً بی هوازی مقدار آن برابر صفر است. تولید گاز متان نیز دلیلی بر این مدعاست که بطور متوسط هر ماه یک بار کیفیت آن بررسی شد.

- اندازه دانه ها: در هر مرحله افزودن پلیمر، حداقل ۱۰ نمونه دانه برای اندازه گیری و بررسیهای لازم برداشته شد.

- دما: به علت اثر دما در سرعت دانه سازی، دما در محدوده  $۳۵ \pm ۲^\circ\text{C}$  با استفاده از گردش آب گرم در جداره بیرونی تنظیم شد.

- مقدار اسید و بازهای چرب فرار: این مقادیر به ترتیب در محدوده  $۳۰۰-۳۰۰۰ \text{ mg CH}_3\text{COOH/L}$  و  $۲۰۰۰ \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$  مجاز کمتر از حاکی از شرایط مناسب در سامانه بی هوازی بود [۱۱].

جامدات معلق در مایع، جامدات معلق فرار در مایع، سرعت ته نشینی، قطر و وزن مخصوص دانه ها از دیگر عوامل اندازه گیری بودند.

## نتایج و بحث

### بررسی اثر پلیمر

با توجه به عوامل مؤثر در سرعت دانه سازی موارد زیر طی پژوهش مورد توجه قرار گرفت:

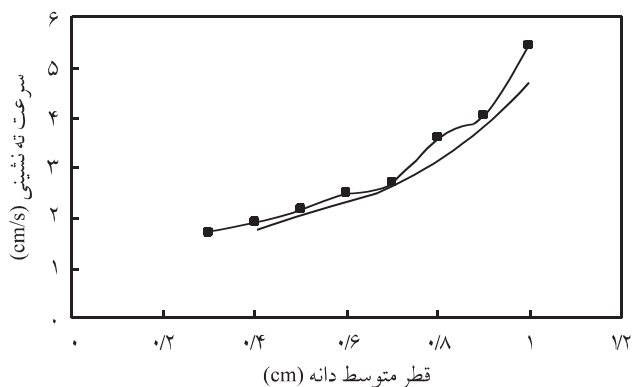
- در ابتدای راه اندازی از لجن فاضلاب شهری استفاده شد. در نتیجه مواد خنثی هیچ اثری در این قسمت نداشتند. هر چند که نتایج پژوهشها، حاکی از سرعت بیشتر دانه سازی در حالت استفاده از لجن دانه ای نطفه است، اما هدف بررسی شرایط بدون استفاده از مواد خنثی حاوی دانه های خرد شده به لجن بود.

- برای داشتن نتایج خالص حاصل از اثر پلیمر و همچنین تولید لجن زیاد به جای آهک از سدیم هیدروکسید برای تنظیم pH استفاده شد.  
- سرعت رو به بالا طوری تنظیم شد که مشکل شسته شدن لجن پیش نیاید، البته با توجه به عدم تشکیل دانه این مسأله در ابتدای راه اندازی وجود داشت که پس از تشکیل دانه این مشکل مرتفع شد.  
- با توجه به اثر دما بر سرعت تشکیل دانه، دما در محدوده ثابت یاد

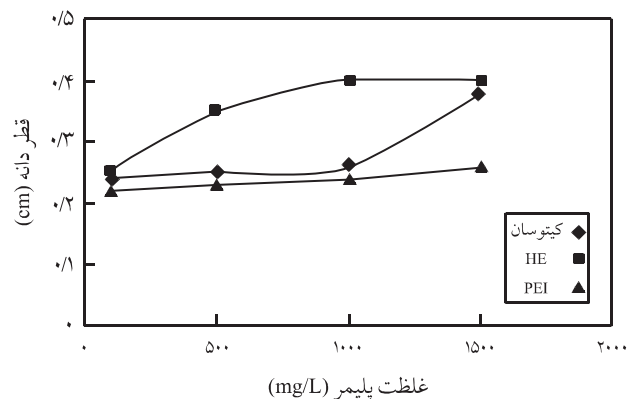
بهتری نسبت به دو پلیمر دیگر و کیتوسان نسبت به PEI در فرایند تشکیل دانه است. با توجه به امکانات موجود پژوهشهای بیشتری در رابطه با پلیمر طبیعی کیتوسان انجام و با افزایش غلظت آن، دانه‌های درشت‌تری بدست آمد. به این دلیل، اثر غلظتهای مختلف کیتوسان در تشکیل دانه در pH مناسب میکروارگانیسمها (۶/۷-۸/۲) بررسی شد. شکل ۴ نمایانگر افزایش کم میانگین قطر دانه تشکیل شده در غلظت ۱۰۰ تا ۱۵۰۰ و ۲۲۰۰ تا ۴۰۰۰ mg/L کیتوسان و افزایش زیاد در غلظت ۱۵۰۰ تا ۲۲۰۰ mg/L است. بنابراین، محدوده غلظت ۱۵۰۰ تا ۲۲۰۰ mg/L دارای اثر بهتری برای افزایش سرعت فرایند و میانگین قطر دانه تشکیل شده است. افزایش میانگین قطر دانه از ۰/۳ تا ۱ cm، موجب افزایش سرعت ته نشینی لجن و دانه‌های تشکیل شده از ۱۷ تا ۵/۴ cm/s می‌شود (شکل ۵). این دانه‌ها با محتوای متوسط ۷۰ درصد مواد آلی به رنگ قهوه‌ای تیره بودند. نمونه‌ای از دانه‌های بدست آمده در غلظتهای مختلف کیتوسان، در شکل ۶ مشاهده می‌شود. با توجه به کاتیونی بودن کیتوسان، افزایش غلظت پلیمر تا حد مشخصی باعث تجمع ذرات با بار منفی شده و دانه‌های درشت‌تری حاصل می‌شوند، اما افزایش بیش از حد اثر زیادی بر افزایش میانگین قطر دانه ندارد و حتی ممکن است تجمع بار مثبت موجب گسستگی شود که البته با توجه به غلظت بکار رفته در این پژوهش، چنین وضعیتی اتفاق نیفتاد.

#### بررسی دانه‌ها در سامانه UASB

طی ۴ ماه پژوهش بعد از انطباق، مقدار جامدات معلق در مایع در بخش پایینی راکتور به بیش از ۱۵ برابر نسبت به مرحله انطباق افزایش یافت که طبق مراجع مختلف این مقدار تا ۷۰ g/L قابل افزایش است. طی دوره پژوهش بطور منظم بررسی میکروسکوپی انجام شد. میکروارگانیسمهای عمده شامل انواع باسیلها و کوکسیها بودند. ۸ ماه بعد از اولین



شکل ۵ سرعت ته نشینی لجن و دانه‌های تشکیل شده در اثر کاربرد کیتوسان.



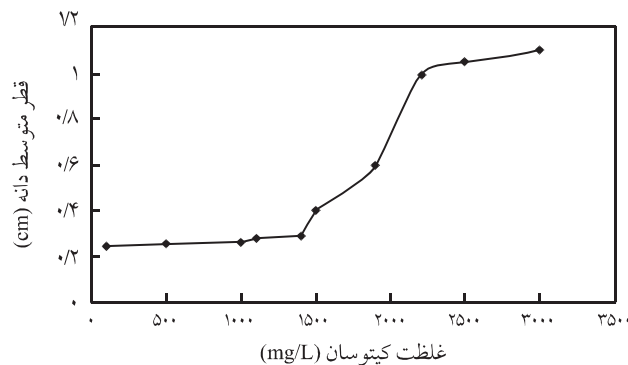
شکل ۳ مقایسه تغییر میانگین قطر دانه‌های لجن تشکیل شده حاصل از کاربرد سه پلیمر.

شده نگه داشته شد.

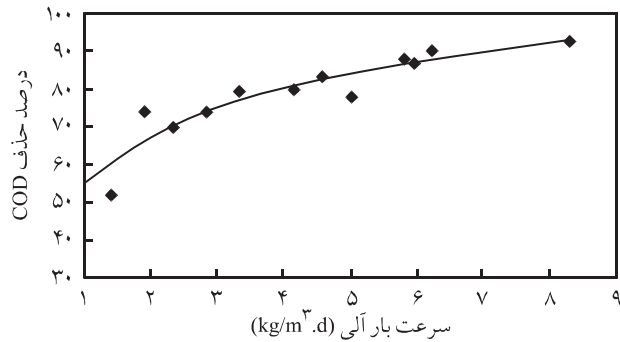
- با توجه به اثر وجود ترکیبات نیتروژن دار بر رشد دانه‌ها نسبت  $C/N/P = ۳۵۰/۵/۱$  تنظیم شد.  
- اندازه گیری DO حاکی از وجود شرایط بی‌هوازی و عدم اثر سمیت اکسیژن مولکولی بود.

با توجه به موارد یاد شده و به منظور مقایسه اثر HE (محلول ۱ درصد در HCl)، PEI و کیتوسان از غلظتهای یکسان در حجم مشخص لجن بی‌هوازی در pH (محلول ۳۰ درصد در استیک اسید ۲۰ درصد) مناسب میکروارگانیسمها (۶/۷-۸/۲) استفاده شد.

شکل ۳ تغییر میانگین قطر دانه‌ها را در غلظتهای متفاوت نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در چهار غلظت بررسی شده، پلیمر HE، دانه‌های بزرگتر، مشخص‌تر و منسجم‌تر با تعداد بیشتر نسبت به دو پلیمر دیگر ایجاد کرده است. همچنین، آب روی آن پس از ته نشینی دانه‌ها شفاف‌تر بود. بنابراین، HE در شرایط یکسان دارای اثر



شکل ۴ تغییر میانگین قطر دانه‌های لجن تشکیل شده در اثر کاربرد کیتوسان.



شکل ۹ تغییرات حذف COD نسبت به بار آلی فاضلاب.

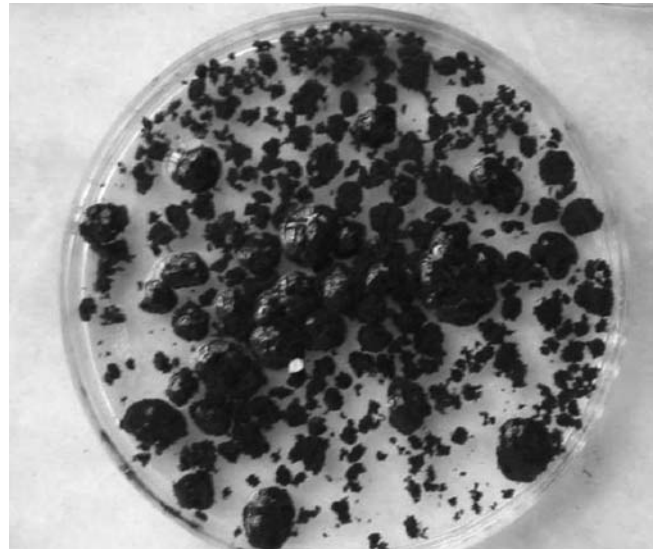
راه اندازی، دانه ها در بخش UASB در حد قابل قبولی رشد کردند. شکل ۷ نمونه ای از دانه های تشکیل شده را با قطر حدود ۵ mm و وزن مخصوص  $1.1-1.6 \text{ g/cm}^3$  در سامانه نشان می دهد. در شکل ۸ نیز سطح دانه با بزرگنمایی ۶۶ نشان داده شده است.

#### بازده حذف COD

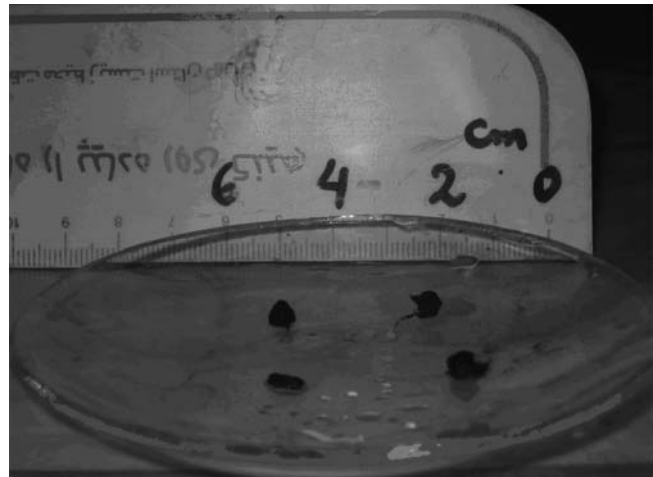
پس از انطباق لجن با فاضلاب حاوی الیاف سلولوزی، بازده حذف COD با بار آلی ۱ تا ۱۰ کیلوگرم COD بر مترمکعب در روز بررسی شد. طبق بررسیهای انجام شده با گذشت زمان، انطباق لجن و تشکیل دانه ها در سامانه با وجود افزایش بار آلی، بازده حذف نیز زیاد شد بطوری که از حدود ۵۰ درصد به بیش از ۹۰ درصد افزایش یافت. این موضوع در شکل ۹ به شکل بازده حذف COD بر حسب سرعت بار آلی (organic loading rate) ورودی آمده است.

#### نتیجه گیری

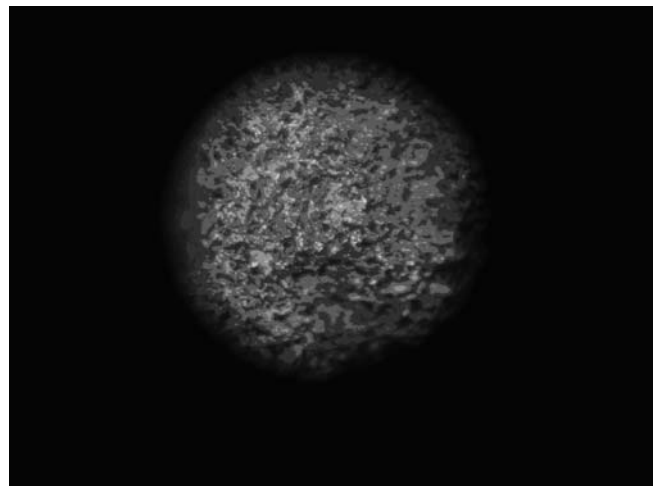
بیشتر پژوهشهای انجام شده در خصوص دانه شدن لجن، مبنای نظری قاطعی ندارند و بطور تصادفی و در عمل حاصل شده اند. با این روش قواعد حاکم بر دانه سازی باید بر اساس تجربیات فراوان شکل بگیرد، بنابراین به دلیل تنوع بیش از حد فاضلاب، این قواعد همواره مورد سؤال خواهند بود. در بررسی کاربرد پلیمر در تصفیه فاضلاب تک لایه با الیاف سلولوزی، اثر مثبت این مواد مشاهده شد. افزایش سرعت تشکیل دانه و در نتیجه کاهش دوره راه اندازی در سامانه UASB که از جمله سامانه های انتخاب شده برای تصفیه فاضلابها با بار آلی بالاست از جمله نتایج حاصل بودند. از بین سه پلیمر بررسی شده در غلظتهای یکسان، HE دارای نتایج بهتری بود. همچنین، این سامانه قابلیت حذف بیش از ۹۰ درصد COD در بار آلی  $10 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$  را دارد که حاکی از



شکل ۶ دانه های لجن تشکیل شده حاصل از کاربرد کیتوسان در غلظتهای مختلف.



شکل ۷ دانه های لجن مشاهده شده در سامانه UASB.



شکل ۸ سطح دانه لجن با بزرگنمایی ۶۶.



بار آلی بازده حذف نیز از حدود ۵۰ درصد به بیش از ۹۰ درصد افزایش یافته است.

مناسب بودن آن در تصفیه فاضلاب تک لایه با الیاف سلولوزی است. در ضمن، با گذشت زمان، انطباق سامانه و تشکیل دانه با وجود افزایش

## مراجع

1. Kimata T., Tada M., Tanaka K., Shinabe K. and Shimizu K., Anaerobic Treatment of Thermal Sludge Conditioning Liquor and Characteristics of Granular Sludge Produced, *Water Sci. Technol.*, **23**, 1219-1228, 1991.
2. Arcand Y., Guiot S. R., Desrochres M. and Chavarie C., Impact of the Reactor Hydrodynamics and Organic Loading on the Size and Activity of Anaerobic Granules, *Chem. Eng. J.*, **56**, 23-35, 1994.
3. Savmyen G., Granulation Process in UASB Reactors for Domestic Wastewater Treatment, *WWTM Newsletters*, Asian Institute of Technology (AIT), 4-5, 2001.
4. El-Mamouni R., Leduc R. and Guiot S.R., Influence of the Starting Microbial Nucleus Type on the Anaerobic Granulation Dynamics, *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **47**, 189-194, 1997.
5. Araki N. and Kawai N., Surface Immobilized Anaerobic Bacteria Granules and Treatments of Wastewaters, *Jap Pat.* 62,279,887, 1987.
6. Chigusa K. and Mutsumoto J., Gel-Reinforced Self-granulated Sludge, *Jap Pat.* 3, 254,895, 1991.
7. El-Mamouni R., Leduc R. and Guiot S.R., Influence of Synthetic and Natural Polymers on the Anaerobic Granulation Process, *Water Sci. Technol.*, **38**, 341-347, 1998.
8. Grotenhuis J.T.C., *Structure and Stability of Methanogenic Granular Sludge*, PhD Thesis, Agricultural University of Wageningen, The Netherlands, 1992.
9. Mir Bagheri S.A. and Mahdavi M.F., Investigation of Wastewater Treatment of Food Industries by UASB and Anaerobic Filter, *The First International Environmental Engineering Symposium*, Tehran, Iran, **1**, 111-123, Jan. 16-18, 2001.
10. Jomeh Khaledi H., *Use of Anaerobic Filters in Anaerobic-Aerobic Wood Fiber Wastewater*, MSc Thesis, Tarbiat Modarres University, Civil Engineering (Environmental Engineering), 2002.
11. Hosseinian M., *Anaerobic Treatment of Wastewater*, Hosseinian Pub, Tehran, Iran, 2001.
12. APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed., Washington DC, USA, 1995.

# ساخت محرک مغناطیسی رئولوژیکی بر پایه لاستیک سیلیکون

## Manufacture of Magneto-rheological Actuator Based on Silicon Rubber

سیدعلی معتضدی، مهرداد کوکبی<sup>\*</sup>، محمدحسین نوید فامیلی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۴۳

دریافت: ۸۲/۶/۲۵، پذیرش: ۸۳/۹/۲۳

### چکیده

محرکها در کنار حسگرها، از اجزای اصلی تشکیل دهنده ربات هستند. ساخت محرکهای مغناطیسی رئولوژیکی بر پایه سیالات نیوتنی اگرچه کاربرد تجاری یافته ولی با مشکل رسوب ذرات مغناطیسی در اثر سکون و گذشت زمان مواجه بوده است. در این میان، ژلهای نرم پلیمری ضعف یاد شده را تا حدودی مرتفع کرده اند ولی در کاربردهایی که مقاومت مکانیکی مناسب مد نظر است، استفاده از آنها با محدودیت همراه است.

کاربرد الاستومرهای پلیمری هر دو مشکل را مرتفع و ساخت محرکی با مقاومت مکانیکی مطلوب بدون ته نشین شدن ذرات مغناطیسی را امکان پذیر کرده است که هم اکنون از موضوعات مورد توجه است. در این پژوهش، محرک مغناطیسی رئولوژیکی بر پایه لاستیک سیلیکون با استفاده از ذرات مغناطیسی NdFeB ساخته و اثر عواملی مثل درصد ترکیب ذرات مغناطیسی، شدت میدان مغناطیسی بر رفتار محرک با هندسه ثابت مطالعه شد. نتایج نشان می دهد نمونه دارای ۲۵ درصد ذرات مغناطیسی (HTV-۲۵) از تطابق بسیار خوبی با روابط نظری مربوط برخوردار است.

### واژه های کلیدی

محرک، الاستومر مغناطیسی رئولوژیکی،  
لاستیک سیلیکون، NdFeB،  
مواد هوشمند

### مقدمه

علوم رباتیکی است، کوچک کردن ربات در عین پیچیدگی عملکرد آن است که با طرح کلی حشره های مصنوعی در دنیا مطرح شده است [۱]. استفاده از فناوریهای قدیمی در ساختن این نوع رباتها ممکن نیست زیرا از یک سو ساختار متداول رباتها (ترکیب الکتروموتورها، جکها،

پیشرفت علوم و فناوریهای مربوط به صنعت رباتیک و استفاده رو به گسترش آنها موجب شده است تا هر روز نیازهای جدیدی در این صنعت مطرح شود و پژوهشگران را به سمت برآورده کردن این نیازها پیش ببرد. در این میان یکی از نیازهای اساسی که بحث روز محافل

### Key Words

actuator, magneto-rheological elastomer,  
silicon rubber, NdFeB,  
smart materials

الاستومری مغناطیسی رئولوژیکی ارائه نشده است، در این پژوهش، آزمایشی شبیه به آزمون Zriny و همکارانش در دانشگاه بوداپست طراحی شده است [۷] (شکل ۱).

در این آزمون با اعمال میدان مغناطیسی، نیرویی متناسب با میدان مغناطیسی، بر تیر وارد می شود. مطابق شکل ۲ این نیرو (q) که نیرویی پخشی است بر تیر از نقطه C تا انتهای تیر (L) وارد و موجب خمش (جابه جایی) انتهای تیر به اندازه Y می شود. نیروی لازم برای ایجاد جابه جایی در تیر به اندازه Y، مطابق روابط حاکم بر تیر یک سر گیردار اولری از معادله (۱) قابل دستیابی است [۸]:

$$y(x) = \frac{1}{EI_z} \cdot \frac{q}{2} \int_c^x (x-x_1)(L-x_1)^2 dx_1 \quad (1)$$

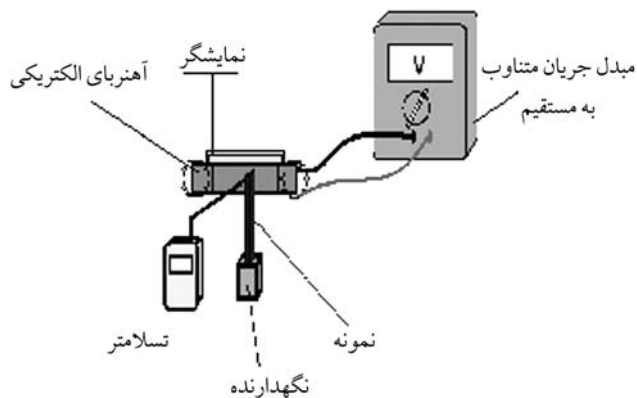
که در این معادله E مدول،  $I_z$  ممان اینرسی، q شدت نیروی اعمال شده بر واحد طول مؤثر یعنی (L-C) و  $y(x)$  جابه جایی نقطه x از تیر است. بنابراین x حدبالایی انتگرال، موقعیت جابه جایی هر نقطه از تیر را بیان می کند. در معادله یاد شده  $I_z = wh^3/12$  است که w عرض و h ضخامت تیر است.

با انتگرال گیری از معادله (۱) میزان جابه جایی کلی نوک تیر (معادله (۲)) بدست می آید:

$$y(L) = \frac{q}{2EI_z} (L^4/4 - L^3C/2 + LC^3/3 - C^4/12) \quad (2)$$

بدین ترتیب نیروی لازم برای ایجاد این جابه جایی از معادله (۳) بدست می آید:

$$q = 2EI_z y / (L^4/4 - L^3C/2 + LC^3/3 - C^4/12) \quad (3)$$



شکل ۱ آزمون خمشی در برابر میدان.

چرخ دنده ها، تسمه ها) در اندازه های بسیار کوچک قابل اجرا نیست و از سوی دیگر رفتار پیچیده این قبیل رباتها به محرکها و حسگرهایی بسیار پیشرفته تر و ظریفتر از آنچه تاکنون بوده است، احتیاج دارد که این مهم سرآغازی بر استفاده از مواد هوشمند در صنایع رباتیک بوده است. این مواد در برابر تحریکهای خارجی مستقیماً و بدون هیچ واسطه ای پاسخ مناسب از خود نشان می دهند. سیالات مغناطیسی رئولوژیکی یکی از انواع مواد هوشمندند که تاکنون به عنوان محرک در ساخت رباتهای مختلف بکار رفته اند [۲]. تکرارپذیری و سرعت پاسخگویی این مواد باعث شده است تا استفاده از آنها در صنایع مختلف، روز به روز افزایش یابد [۳]. اما ضعف عمده این مواد ته نشینی ذرات مغناطیسی موجود در آنها در اثر سکون با گذشت زمان است که باعث می شود رفتار این سیالات پایدار و یکنواخت نباشد. برای رفع این نقص تاکنون اقدامات زیادی [۴] مانند افزودن مواد فعال کننده سطح برای جلوگیری از رسوب ذرات در سیال انجام گرفته است. ولی این روش نتوانسته است بطور کامل مشکل رسوب ذرات را برطرف کند.

استفاده از ژلهای پلیمری به جای سیال با توجه به این امر که گرانیوی زیاد آنها از رسوب ذرات جلوگیری می کند، موجب حل نسبی مشکل شده است [۵]. به تازگی فرضیه استفاده از الاستومر به جای سیال یا ژل پلیمری برای حل کامل این مشکل پیشنهاد شده است [۶]. قرار دادن ذرات مغناطیسی به شکل مطلوب در زمینه الاستومری و سپس پخت الاستومر می تواند ضمن دستیابی به خواص مکانیکی مناسب در ماده مغناطیسی رئولوژیکی، مشکل رسوب ذرات را به کلی از بین ببرد، علاوه بر این شکل دهی الاستومر مغناطیسی رئولوژیکی بسیار ساده است و امکان استفاده از آن را در ساخت محرکهای مختلف آسان می کند. در این پژوهش، محرک مغناطیسی رئولوژیکی بر پایه لاستیک سیلیکون با کاربرد پزشکی و ذرات مغناطیسی NdFeB، به عنوان نسل جدید مواد مغناطیسی با قدرت بیشتر نسبت به ترکیبات آهن ساخته شده، رفتار آن در برابر تحریکات خارجی بررسی و اهمیت عواملی مانند درصد ذرات مغناطیسی و شدت میدان بر پاسخ محرک با هندسه ثابت مطالعه شده است. همچنین، خواص مکانیکی محرک مانند مدول، استحکام کششی، درصد ازدیاد طول که بطور غیرمستقیم بر رفتار آن در شرایط کاری مؤثر است، ارزیابی شده است.

## اصول نظری

برای بررسی محرکهای ساخته شده و تبیین رفتار آنها در برابر میدان مغناطیسی، سامانه ای در نظر گرفته می شود تا براساس آن پاسخ محرکها در برابر شدت میدانهای مغناطیسی مختلف، بررسی شود. از آنجا که تاکنون استانداردهای بین المللی در زمینه بررسی پاسخ محرکهای

است.

در این پژوهش، با ایجاد شدت میدانهای مغناطیسی مختلف، میزان جابه جایی نوک تیر یک سرگردار اندازه گیری و نمودار  $Y$  برحسب  $H^2$  برای هر نمونه محرک رسم شده است. دور از انتظار نیست که با افزایش  $H$ ، میزان جابه جایی سر تیر ( $Y$ ) زیاد شود و به منظور سهولت در ارزیابی رفتار محرک در برابر میدان مغناطیسی، هندسه تیر ثابت فرض می شود.

## تجربی

### مواد

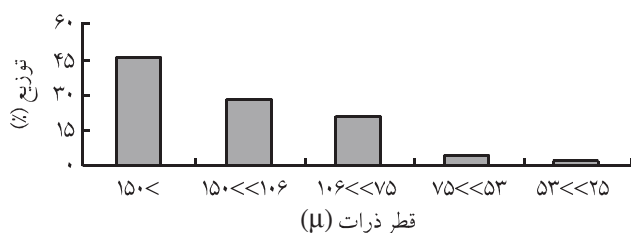
برای ساخت نمونه ها از لاستیک سیلیکون ساخت شرکت جنرال الکتریک و ذرات مغناطیسی NdFeB با کد NQP-B محصول شرکت چینی Xiamen Yuxiang Magnetic Materials با سه ترکیب مختلف ۲۵،۱۵ و ۴۰ phr استفاده شده است. در جدول ۱ اطلاعات مربوط به لاستیک سیلیکون و در شکل ۳ توزیع اندازه ذرات NdFeB پس از دانه بندی نشان داده شده است. قطر متوسط این ذرات  $115 \mu m$  است. CA6 عامل پخت پروکسیدی لاستیک سیلیکونی تهیه شده از شرکت جنرال الکتریک است.

### دستگاهها

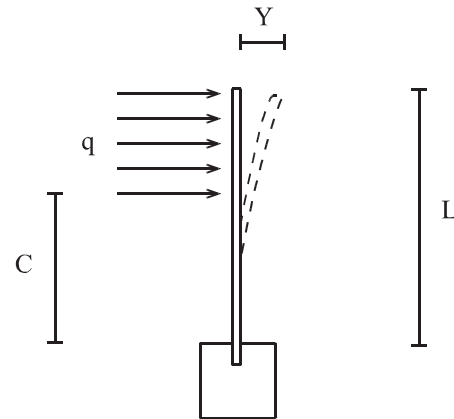
در این پژوهش، از دستگاه رئومتر با حدیده نوسانی (Oscillating Die Rheometer) مدل ۷۰۷۰S<sub>4</sub> ساخت شرکت Gotech ساخت تایوان، دستگاه کشش Niyoshakar مدل T-300 مطابق استاندارد ASTM D 412، دستگاه تسلایتر Phywe-Type 27، دستگاه تولیدکننده میدان مغناطیسی ساخت شرکت Electrogen با قدرت ۷W اسب بخار و تبدیل کننده جریان AC به DC ساخت شرکت Adak مدل PS-302 استفاده شده است.

### روشها

ابتدا لاستیک با ذرات مغناطیسی (در ترکیب درصدی معین) به کمک



شکل ۳ توزیع اندازه ذرات مغناطیسی.



شکل ۲ نمایشی از شیوه اعمال میدان.

شرایط انجام آزمون طوری فرض شده است که مقدار جریانی الکتریسیته عبوری از سیم پیچ با حرکت نمونه تغییر نکند. در این شرایط نیروی وارد شده بر محرک از معادله (۴) محاسبه می شود [۹]:

$$F = \frac{1}{2}(\mu_r - 1)\mu_0 H^2 A \quad (4)$$

که در آن  $H$  شدت میدان مغناطیسی،  $\mu_0$  ضریب نفوذپذیری مغناطیسی هوا،  $\mu_r$  ضریب نفوذپذیری نسبی جسم و  $A = (L-C)W$  سطح مؤثر مقابل میدان است. معادله (۴) برای این آزمون را می توان به شکل معادله شدت نیروی وارده بر واحد طول مؤثر تیر (معادله (۵)) نوشت:

$$q = 1/2(\mu_r - 1)\mu_0 H^2 W \quad (5)$$

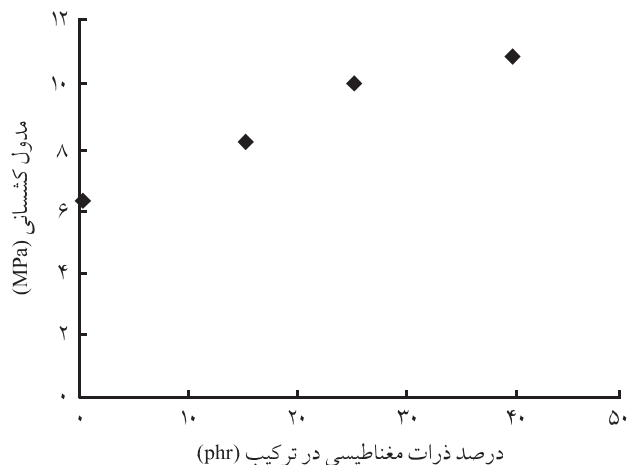
در این معادله ارتباط نیروی پخشی  $q$  وارد شده بر محرک با شدت میدان مغناطیسی  $H$  بیان شده است. از تساوی دو معادله (۳) و (۵) معادله کلی جابه جایی نوک تیر یک سرگردار ساخته شده از ماده ای مغناطیسی با ضریب نفوذپذیری نسبی، برحسب شدت میدان مغناطیسی  $H$  (معادله (۶)) بدست می آید:

$$y(L) = (\mu_r - 1)\mu_0 H^2 \left( \frac{L^4}{4} - L^2 C^2 / 2 + LC^3 / 3 - C^4 / 12 \right) \left( \frac{W}{4EI_z} \right) \quad (6)$$

که با قرار دادن  $I_z = wh^3/12$  در این معادله، معادله (۷) حاصل می شود:

$$y(L) = (\mu_r - 1)\mu_0 H^2 \left( \frac{L^4}{4} - L^2 C^2 / 2 + LC^3 / 3 - C^4 / 12 \right) \left( \frac{3}{Eh^3} \right) \quad (7)$$

معادله اخیر نشان می دهد که میزان جابه جایی با  $H^2$  نسبت مستقیم دارد و به هندسه تیر، مدول ماده و ضریب نفوذپذیری مغناطیسی آن وابسته



شکل ۴ تغییرات مدول در ترکیب درصدهای مختلف.

۹۰ درصد برای لاستیک سیلیکون، با افزایش درصد ذرات مغناطیسی افزایش یافته است، یعنی وجود ذرات NdFeB بین زنجیرهای لاستیک سیلیکون، باعث کاهش سرعت پخت الاستومر شده است، البته همان طور که مشاهده می شود کاهش سرعت، وابستگی چشمگیری به درصد ترکیب ذرات ندارد. دلیل این امر خاصیت اسیدی کم بور (B) است که باعث جذب فعال کننده ها و کندی سرعت واکنش پخت می شود [۱۰]. همچنین، گشتاور ناشی از حرکت نمونه در دستگاه رئومتر، با افزایش درصد ترکیب ذرات مغناطیسی زیاد شده است. دلیل افزایش گشتاور قبل از پخت، افزایش گرانشی الاستومر در اثر افزایش ذرات مغناطیسی است که مشابه همین نتیجه در پژوهشهای لوکاندر [۱۱] نیز دیده شده است. دلیل افزایش گشتاور نهایی بعد از پخت هم در نمونه هایی که درصد NdFeB بیشتری دارند، افزایش مدول کشسانی در اثر افزایش درصد ترکیب ذرات مغناطیسی است که نتایج آزمون کشش این امر را تأیید می کند.

همان طور که انتظار می رود با افزایش درصد ترکیب ذرات آهن، مدول کشسانی ماده افزایش و درصد ازدیاد طول کاهش می یابد [۱۲] که به ترتیب در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

جدول ۱ خواص و مشخصه های لاستیک سیلیکون.

مقدار	مشخصه HTV
۷۰	سختی (شور A)
۱/۲۲	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )
۱۲۰۰	مقاومت کششی بعد از پخت (Psi)
۲۰۰	ازدیاد طول بعد از پخت (%)

آسیاب دوغلتکی در دمای ۲۵°C به مدت ۱۰ min مخلوط و بعد از کامل شدن اختلاط این دو جزء، عامل پخت به میزان ۰/۵ phr به مخلوط اضافه شد. سپس، نمونه خام داخل قالبی به ابعاد ۱۵×۷×۰/۱۳۵ cm<sup>3</sup> با دمای ۱۸۰°C گذاشته شد. چون زمانهای پخت بدست آمده از نمودارهای رئومتری برای همه نمونه ها همان طور که بعداً ذکر خواهد شد، در محدوده ای نزدیک به هم قرار دارد، برای حصول اطمینان قطعی از پخت نمونه ها، زمان پخت ۸ min انتخاب شد. این زمان در حدی نیست که باعث تخریب لاستیک شود. همچنین، هنگام پخت هیچ گونه میدان مغناطیسی بر الاستومر اعمال نشد.

برای بررسی میزان خمش محرک در اثر اعمال میدان مغناطیسی اصول کلی آزمون بدین ترتیب است که ابتدا نمونه ای با ابعاد L، h و w به ترتیب ۳۵، ۷۳۵ و ۵ در مقیاس mm تهیه شد. سپس، میدان مغناطیسی به وسیله آهنربایی الکتریکی مطابق سامانه شکل ۱ بر نمونه اعمال و میزان جابه جایی (خمش) محرک مشاهده شده به کمک نمایشگر اندازه گیری شد.

## نتایج و بحث

### خواص فیزیکی و مکانیکی

نتایج مربوط به آزمون رئومتری در جدول ۲، نشان می دهد که زمان پخت

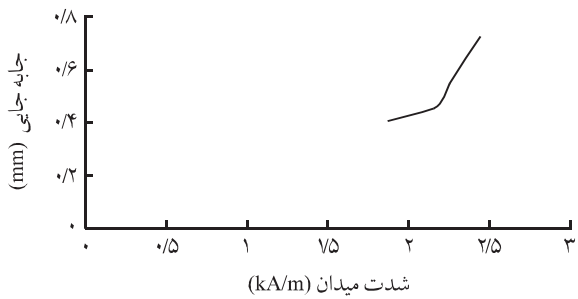
جدول ۲ نتایج آزمون رئومتری.

نمونه	ذرات مغناطیسی (%)	زمان گشتاور ۹۰ درصد (s)	حداقل گشتاور (lb.in)	حداکثر گشتاور (lb.in)
HTV خالص	۰	۳۶۶	۹/۵۶۴	۸۵/۰۲۳
HTV-۱۵	۱۵	۴۲۵	۱۰/۱۱۲	۹۰/۷۵۴
HTV-۲۵	۲۵	۴۳۷	۱۰/۳۷۵	۹۲/۶۱۴
HTV-۴۰	۴۰	۴۵۱	۱۰/۹۲۸	۹۳/۱۴۳

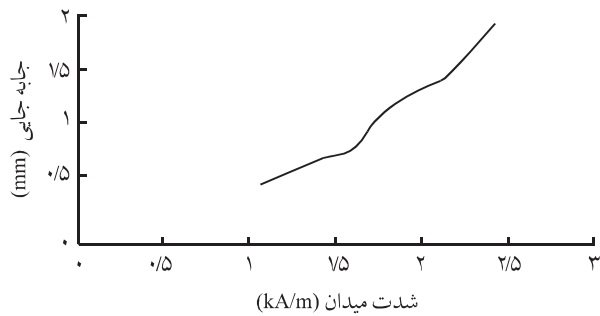
قابل توجه است. با توجه به این معادله در میدان مغناطیسی ثابت و برای دو نمونه با ابعاد ثابت ولی با ترکیب درصدی ذرات متفاوت، نسبت جابه‌جایی نوک تیر برابر است با:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{(\mu_{r1} - 1) E_r}{(\mu_{r2} - 1) E_r} \quad (8)$$

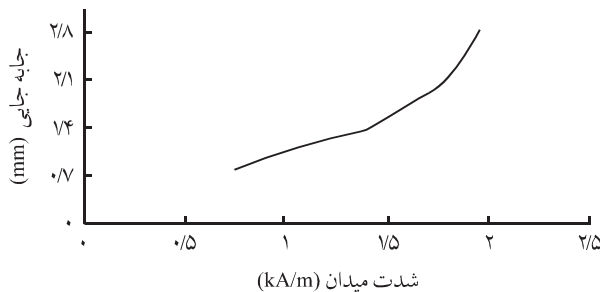
معادله (8) نشان می‌دهد که نسبت جابه‌جایی نوک تیر، با ضریب نفوذپذیری مواد رابطه مستقیم و با مدول آنها نسبت عکس دارد. در اثر



(الف)

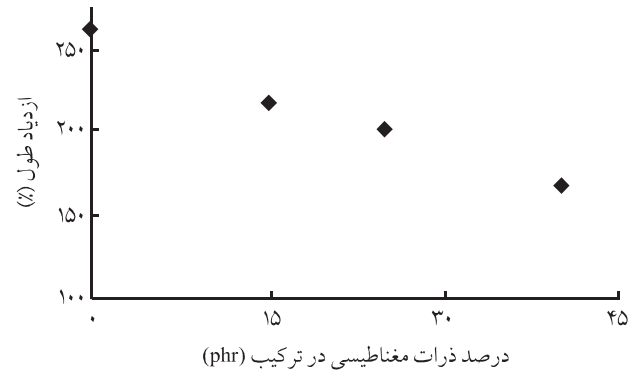


(ب)



(ج)

شکل 7 تغییرات جابه‌جایی نوک تیر در شدت میدانهای مختلف برای سه محرک ساخته شده: (الف) HTV-15، (ب) HTV-25 و (ج) HTV-40.



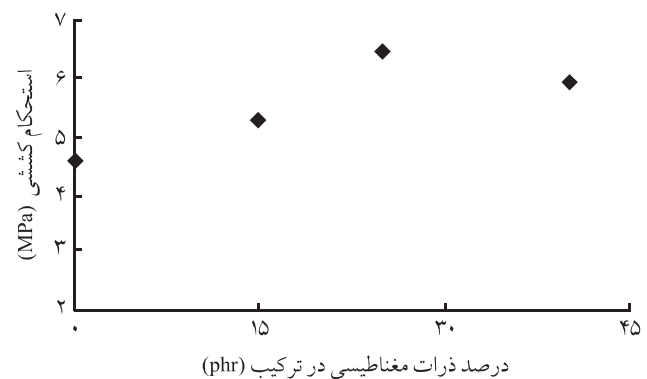
شکل 8 تغییرات از دیاد طول در ترکیب درصدی مختلف.

شکل 6 نمودار افزایش استحکام کششی با تغییرات درصد ترکیب ذرات مغناطیسی را نشان می‌دهد.

علت وجود روند تغییرات افزایشی - کاهش استحکام کششی، این است که ابتدا با افزایش ترکیب درصد ذرات NdFeB به علت وجود اختلاف ذاتی استحکام آلیاژهای آهن نسبت به لاستیک سیلیکون، وجود این ذرات باعث افزایش استحکام کششی می‌شود، اما با افزایش بیش از 25 phr، ترشدگی ذرات (کلوخه‌های) مغناطیسی به وسیله زنجیرهای پلیمری کم می‌شود که باعث کاهش پیوند بین کلوخه‌ها و زنجیرهای پلیمری شده، در نتیجه استحکام کششی کاهش می‌یابد.

#### بررسی رفتار محرک در برابر میدان مغناطیسی

مطابق آنچه که در بخش تجربی راجع به آزمون خمشی محرک در برابر میدان اشاره شد، محرکهای لاستیک سیلیکون دارای 15، 25 و 40 درصد ذرات NdFeB آزمایش شدند که نمودارهای سه‌گانه شکل 7 نتایج بدست آمده از این آزمونها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش ترکیب درصد ذرات مغناطیسی، در میدان مغناطیسی ثابت، مقدار جابه‌جایی نوک تیر بیشتر شده است که این امر بر مبنای معادله (7)



شکل 9 تغییرات استحکام کششی در ترکیب درصدی مختلف.

افزایش درصد ذرات NdFeB، ضریب نفوذپذیری ماده زیاد می شود و مدول ماده نیز افزایش می یابد ولی اثر افزایش ضریب نفوذپذیری به دلیل فعالیت مغناطیسی زیاد ذرات NdFeB، بسیار بیشتر از اثر افزایش مدول است. بنابراین، با افزایش درصد ذرات مغناطیسی NdFeB، میزان پاسخ ماده در برابر میدان مغناطیسی ثابت بیشتر می شود (شکل ۸). باید توجه داشت این نتیجه درخصوص سایر ذرات مغناطیسی با قدرت کمتر صادق نیست.

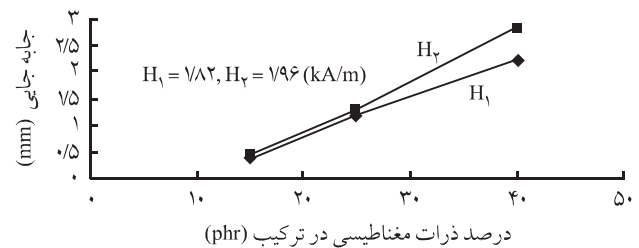
در این پژوهش، تلاش برای کنترل عملی رفتار محرک به گونه ای که بیشترین مطابقت را با معادله (۷) داشته باشد، متمرکز شده است. شکل ۹ نتایج عملی در مقایسه با داده های نظری نمایش داده شده است. همان طور که مشاهده می شود برای هر محرک با هندسه و ضریب نفوذپذیری ثابت (درصد ثابت ذرات مغناطیسی) رابطه  $Y \propto H^2$ ، نسبتاً تأمین شده است. این نتایج نشان می دهد که محرک HTV-۲۵ نسبت به دو محرک دیگر بیشترین مطابقت را با روابط نظری دارد.

### نتیجه گیری

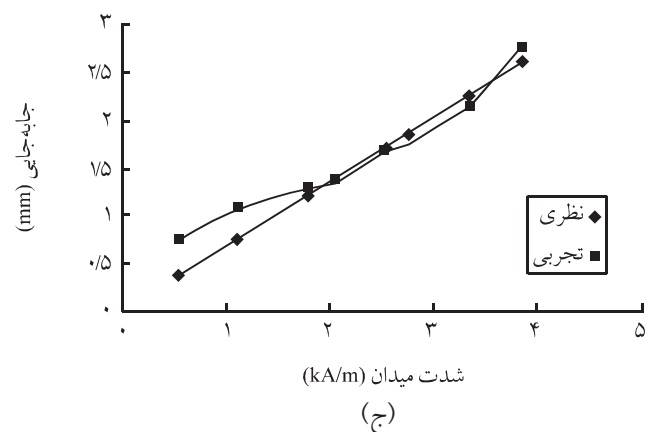
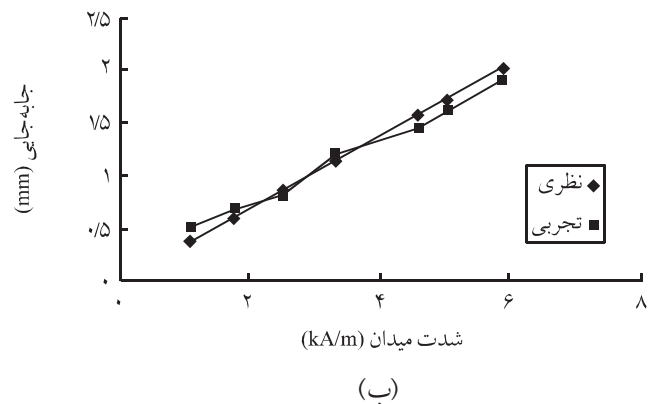
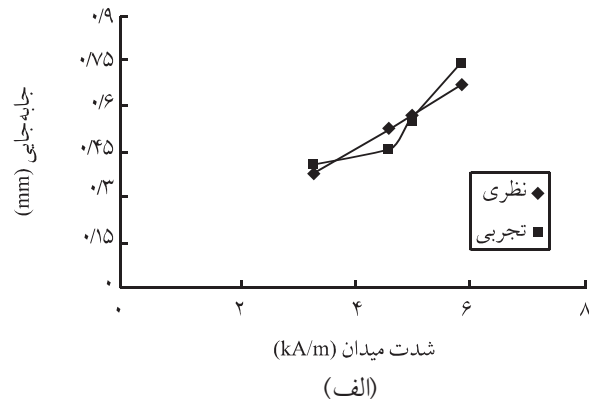
- امکان ساخت محرک الاستومری بر پایه لاستیک سیلیکون با استفاده از ذرات مغناطیسی NdFeB با قدرت زیاد و خواص مکانیکی مطلوب به منظور استفاده در ربات وجود دارد.

- مطلوبترین رفتار منطبق بر روابط نظری، متعلق به محرک HTV-۲۵ است که ضمن تطابق با روابط نظری، دارای خواص مکانیکی مانند مدول، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام کششی قابل قبول در شرایط کاری است.

- کاهش استحکام کششی در محرکهای دارای ذرات مغناطیسی بیشتر از ۲۵ phr ناشی از کاهش پیوند بین ذرات مغناطیسی و زنجیرهای پلیمری در اثر کاهش ترشدگی ذرات مغناطیسی در زمینه پلیمری است. - استفاده از ذرات مغناطیسی از یک طرف باعث افزایش خاصیت مکانیکی (نسبت مدولها) در نتیجه کاهش میزان جابه جایی محرک و از طرف دیگر موجب افزایش خاصیت مغناطیسی (نسبت ضرایب نفوذپذیری) و در نتیجه افزایش میزان جابه جایی محرک می شود. این دو اثر یکدیگر را خنثی می کنند و در صورتی که از ذرات مغناطیسی بسیار قوی مثل NdFeB استفاده شود (مانند این پژوهش)، اثر خاصیت مغناطیسی بر جابه جایی (پاسخگویی) محرک برتر است.



شکل ۸ تغییر میزان پاسخ در ترکیب درصدهای مختلف برای HTV-۱۵.



شکل ۹ تطابق رفتار تجربی و نظری نمونه ها: (الف) HTV-۱۵، (ب) HTV-۲۵ و (ج) HTV-۴۰.

کارگاههای این گروه و شرکت شعاع کابل برای همکاری مؤثر در انجام آزمایشها قدردانی می شود.

## قدردانی

بدین وسیله از گروه مهندسی پلیمر دانشگاه تربیت مدرس به دلیل فراهم آوردن امکان این پژوهش، همچنین آقای حسن اسماعیلی پور مسئول

## مراجع

1. Costantini C., Badolo A. and Ilboudo-Sanogo E., Field Evaluation of the Efficacy and Persistence of Insect Repellents DEET, IR 3535, and KBR 3023 against Anopheles Gambiae Complex and other Afrotropical Vector Mosquitoes, *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, **98**, 644-652, 2004.
2. Rajamani R. and Larparisudthi S., On Invariant Points and their Influence on Active Vibration, *Mechatronics*, **44**, 175-198, 2003.
3. Jolly R. and Carlson D., Properties and Application of Commercial Magneto Rheological Fluids, *Technical Paper*, Lord Corp., 1-15, 2001.
4. Carlson D., What Makes a Good MRF, Presented in the 8th International Conference on ERF and MRF, *Technical Paper*, Lord Corp., 2001.
5. Wilson J., Development and Characterization of MR Polymer Gel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2733-2742, 2002.
6. Scholttter W.F., The Dynamic of MR Elastomers Studied by S.RSA, University of Michigan, *Technical Paper*, Lord Corp., 2001.
7. Zriny M., Bending Imports of Electroactive Polymer Gel, University of Boudapest, *Technical Paper*, Lord Corp., 2001.
8. Shigley J., *Applied Mechanics of Materials*, McGraw Hill, Hamburg, 126, 1976.
9. Oraizi H., *Electromagnetism*, **2**, Static Magnetism, Iran University of Science and Technology, Tehran, 238, 1997.
10. Rubber Industries Engineering and Research Co., *Fillers; Their Properties and Usages in Rubber Industry*, Sahar Nashr, Tehran, 120, 1998.
11. Lokander M., Improving the Magneto Rheological Effect in Isotropic Magneto Rheological Rubber Materials, *Polym. Test.*, **22**, 677-680, 2003.
12. Rubber Industries Engineering and Research Co., *Fillers; Their Properties and Usages in Rubber Industry*, Sahar Nashr, Tehran, 144, 1998.



# بررسی تغییرات بلورینگی الیاف پلی استر عمل آوری شده با آمین به روشهای پراش پرتو ایکس و طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

## Investigation on Crystallinity Changes of Amine-treated Polyester Fibers Using XRD and FTIR

مصطفی یوسفی<sup>\*</sup>، صدیقه برهانی

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده نساجی، کدپستی ۸۴۱۵۶/۸۳۱۱۱

دریافت: ۸۳/۷/۲۸، پذیرش: ۸۳/۹/۱۶

### چکیده

به منظور تغییر خواص الیاف پلی استر مواد شیمیایی گوناگونی استفاده می‌شوند. گروهی از این مواد آمینها هستند که توسط پژوهشگران برای مطالعه ساختار داخلی و تغییر خواص الیاف پلی استر بکار رفته‌اند. در این پژوهش، ساختار الیاف پلی استر نیمه آرایش یافته و کاملاً آرایش یافته عمل آوری شده با آمین با استفاده از روشهای پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه مطالعه شده است. نتایج بدست آمده در این پژوهش نشان می‌دهد که عمل آوری با آمین باعث افزایش شاخص بلورینگی، شاخص نظم بلوری و همچنین در زمانهای طولانی باعث افزایش اندازه بلور در الیاف پلی استر می‌شود. همچنین، روش پراش پرتو ایکس تغییرات بلورینگی و آرایش بلوری الیاف پلی استر را به خوبی نشان می‌دهد و در زمانهای کوتاه آمین‌کافت، واکنش با سرعت بیشتری روی می‌دهد.

### واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن ترفتالات، آمین‌کافت،  
تخریب، تجزیه شیمیایی،  
بلورینگی

### مقدمه

روغن دوستی و قابلیت ایجاد پرز در سطح را دارند که برای بهبود آنها پژوهشهای وسیعی انجام گرفته و روشهای گوناگونی استفاده شده است. مواد شیمیایی مختلفی برای تغییر خواص پلی استر استفاده می‌شوند. گروهی از این مواد آمینها هستند که برای مطالعه ساختار داخلی و

الیاف پلی استر یا پلی اتیلن ترفتالات (PET) از نظر میزان تولید در جهان مهمترین لیف مصنوعی به شمار می‌روند. این الیاف در صنعت نساجی دارای خصوصیات فیزیکی مانند اتوپذیری، استحکام و دوام بسیار خوبند اما معایبی چون جذب رطوبت کم، خصوصیت

### Key Words

poly(ethylene terephthalate), aminolysis,  
degradation, chemical analysis,  
crystallinity

حین خشک شدن سبب ایجاد تنش هیدروستاتیکی می شود که به عنوان منبع تولید تنشهای داخلی عمل می کند [۱۰، ۱۱]. خصوصیات شیمیایی و فیزیکی پلی استر آمین کافت شده توسط پژوهشگران مختلف بررسی شده است [۴]. در مورد پلی استر آمین کافت شده تغییر در رطوبت بازیافتی، جذب قطره و برخی خواص دیگر گزارش شده است و اعتقاد بر این است که افزایش جذب رطوبت در نتیجه افزایش قابلیت دسترسی لیف به آب و وجود گروههای آمیدی است. وجود آمید در لیف پلی استر رنگری آن را با انواع دیگر رنگها ممکن می سازد. الیاف پلی استر عمل آوری شده با آمین نه تنها با رنگهای اسیدی، بلکه با رنگهای پراکنده و در دمای محیط نیز می توانند رنگری شوند [۱۲]. همچنین گروههای آمید محلهایی را برای تشکیل پیوندهای شیمیایی کووالانسی فراهم می کنند و قادرند با اپوکسیدها، ایزوسیاناتها و ترکیبات متیلول واکنش دهند [۲]. در مورد خصوصیات مکانیکی این الیاف پژوهشهای کمتری انجام گرفته و کاهش محسوسی در استحکام و قابلیت کشیده شدن الیاف پلی استر عمل آوری شده با آمین گزارش شده است [۱۰].

یکی از قابلیت‌های پرتو ایکس در مطالعه مواد جامد، توانایی آن در تمایز حالت‌های منظم و بی نظم است. پرتوهای ایکس در برخورد با گازها، مایعات و جامدات بی شکل مانند شیشه پراکنده شده و طرح مشخصی روی فیلم به وجود نمی آورند، در حالی که این پرتوها در برخورد با مواد بلوری متفرق شده، طرحهای مشخصی با نقاط یا دایره‌های مشخص و تیز روی فیلم ایجاد می کنند. این ویژگی، پراش پرتو ایکس را به ابزاری مناسب برای تشخیص بلورینگی در اجسام تبدیل کرده است. نظریه‌های متفاوتی در زمینه ساختار پلیمرها وجود دارد که مهمترین آنها نظریه‌های نقص بلور و دو فازی است. در نظریه نقص بلور، پراکنده شدن پرتو ایکس به نقایص موجود در بلور نسبت داده می شود که بطور کلی با نظریه دو فازی و اندازه گیری درجه بلورینگی متفاوت است. باید در نظر داشت که اندازه گیری درجه بلورینگی مواد پلیمری با روشهای مختلف فیزیکی مانند پراش پرتو ایکس، چگالی، جذب در ناحیه زیرقرمز نتایج متفاوتی بدست می دهد. بنابراین، مشخص می شود که درجه بلورینگی پلیمر نمی تواند به شکل کاملاً دقیق و روشن تعریف شود و مقادیر عددی آن یا درصد مناطق بی شکل، حتی در صورت اندازه گیری با دقیق ترین دستگاهها به شکل مقادیر مطلق در نظر گرفته نمی شود. اغلب ترجیح داده می شود تا درجه نظم سه بعدی یا بلورینگی به شکل نسبی (شاخص بلورینگی) محاسبه و بیان شود. خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها صرف نظر از اینکه چگونه اندازه گیری یا بیان شوند به مقدار زیادی به درجه بلورینگی آنها بستگی دارد. به عنوان مثال خواص کششی و سختی الیاف مستقیماً به میزان آرایش یافتگی مولکولهای پلیمری و بلورینگی

تغییر خواص پلی استر مورد توجه پژوهشگران مختلف قرار گرفته اند. آمینها نیتروژنی دارند که دارای جفت الکترونی غیر مشترک است، در نتیجه خواص شیمیایی آنها شباهت زیادی به خواص شیمیایی آمونیاک دارد. تمایل ازت برای به اشتراک گذاشتن این جفت الکترون، کلیه خواص شیمیایی آمینها را تحت تأثیر قرار می دهد. آنها در واکنش حمله هسته دوستی روی کربن گروه کربنیل که دارای کمبود الکترون است شرکت می کنند و گروه الکوکسی -OR- به وسیله  $\text{NH}_2$ - جابه جا شده و آمید تولید می شود [۱]. این واکنش، به شکل استخلافی دوگانه است و منجر به قطع زنجیر در محل واکنش و تشکیل آمید می شود. آمین در واکنش آمین کافت استرها به شکل طرح ۱ شرکت می کند [۲]:



الکل                      آمید                      آمین                      استر

طرح ۱ واکنش آمین کافت استر.

در پژوهشهای انجام شده توسط پژوهشگران مختلف [۳، ۴] اظهار شده است که چند عامل بر سرعت واکنش با آمین مؤثرند. این عوامل عبارتند از: میزان قلیایی بودن آمین یعنی تراکم الکترون روی نیتروژن، وجود کاتالیزور، میزان ممانعت فضایی که به وسیله گروههای استخلاف شده روی آمین پدید می آید، پارامتر انحلال پذیری و وزن مولکولی ترکیب، غلظت معرف و گرمای واکنش.

آرنت و همکاران [۵] ترتیب فعالیت بعضی از آمینهای آلیفاتیک در واکنش آمین کافت را از زیاد به کم به ترتیب متیل آمین، اتیلن دی آمین، اتانول آمین، بوتیل آمین نرمال، پروپیل آمین نرمال، ایزوبوتیل آمین،  $\beta$  فنیل اتیل آمین، آلکیل آمین، بنزیل آمین، آمونیاک، ایزو پروپیل آمین، سیس بوتیل آمین و ترانس بوتیل آمین گزارش کرده اند.

در مطالعه و بررسی شکل شناسی الیاف پلی استر پس از خوردگی شیمیایی به وسیله آمین، شکافهایی بر سطح الیاف مشاهده شده است [۶-۸]. شکاف در حین تجزیه فقط زمانی ایجاد می شود که تنش خارجی بر نمونه اعمال شود. علاوه بر آن شکافها وقتی مشاهده می شوند که کاهش وزن محسوسی در نمونه مشاهده شود. شکل هندسی شکاف نیز به وسیله تنشهای باقیمانده داخلی تأثیرپذیر است و شکافهای ماریچی ناشی از تنشهای باقیمانده طولی و عرضی در لیف اند [۷]. شکل شکافها علاوه بر تنش با شرایط آرایش یافتگی و بلورینگی ناشی از گرما نیز تغییر می کند [۹]. همچنین، گزارش شده است که بر سطح نمونه‌های عمل آوری شده با آمین قبل از خشک شدن هیچ گونه شکافی مشاهده نمی شود و شکافها در حین خشک شدن بر سطح نمونه تشکیل می شود. فرایند آزدایی سبب شروع و پیشرفت شکاف می شود. زدودن آب در

نمونه‌ها به خوبی در آب مقطر شسته و خشک شدند و خواص مورد نظر اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که در تمامی نمونه‌ها  $L/R$  ثابت انتخاب شد.

### پراش پرتو ایکس با زاویه زیاد (WAXS)

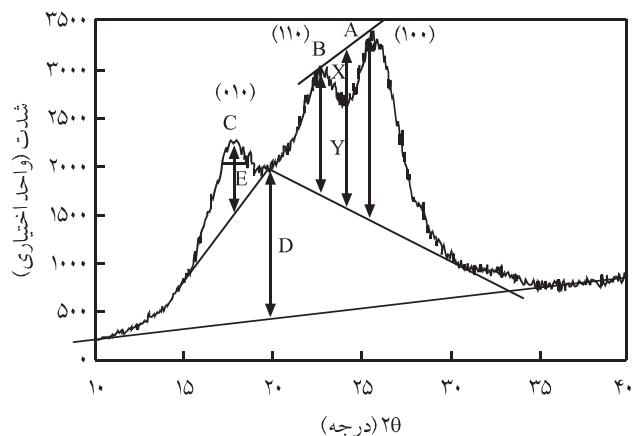
برای کار با دستگاه پراش پرتو ایکس، ابتدا الیاف به دور قابی از جنس مقوا پیچیده شده و به مدت ۲۴h در شرایط استاندارد قرار گرفتند سپس، در جهت استوایی در محل مخصوص نگهداری نمونه در دستگاه XRD قرار داده شدند. شرایط دستگاه شامل: اندازه پله  $0.3^\circ$ ،  $40^\circ$ ،  $2\theta = 10^\circ$  هر پله ۲s، سرعت پویش  $0.15^\circ/s$ ؛ زمان پویش  $33/33$  min، جریان  $30$  mA و ولتاژ  $40$  kV بود.

از روش ارائه شده توسط کولرتون و همکاران [۱۴] برای بررسی ساختار الیاف پلی استر عمل آوری شده با آمین استفاده شد. در این روش نمودار پراش پرتو ایکس به دو قسمت بلوری و بی شکل تقسیم و سعی می‌شود تا به جای بدست آوردن مقادیر مطلق درصد بلورینگی، شاخص بلورینگی اندازه‌گیری شود. شاخص بلورینگی (CI) به شکل نسبت جزء بلوری به کل قسمتهای بلوری و بی شکل از معادله (۱) بدست می‌آید:

$$CI = \frac{A+B+C}{3D+(A+B+C)} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، CI شاخص بلورینگی و مقادیر A، B و C ارتفاع سه پیک بلوری و D ارتفاع قسمت بی شکل در نمودار پراش پرتو ایکس در شکل ۱ است.

پارامتر دیگر شاخص نظم بلوری (COI) است. شاخص نظم بلوری



شکل ۱ نمودار پراش پرتو ایکس الیاف پلی استر.

آنها بستگی دارد. همچنین، تنش تسلیم الیاف با افزایش درجه بلورینگی افزایش می‌یابد. روشهای مختلفی برای اندازه‌گیری درجه بلورینگی پلیمرها وجود دارد. در روش رولند مورد اشاره در مرجع [۱۳] بر پایه مجموعه‌ای از معادلات و با در نظر گرفتن نواقص شبکه، نسبت بلورینگی و ضریب نقص شبکه بدست می‌آید. این روش برای دو نوع پلیمر بکار رفته است. اول در مورد پلی پروپیلن که نیروهای بین مولکولی آن بیشتر از نوع واندروالس است و دوم در مورد پلی آمیدها که در آنها نیروهای بین مولکولی از نوع پیوندهای نسبتاً قوی هیدروژنی است. در روش هرمانز و ویدینگر مورد استفاده در مرجع [۱۳] با استفاده از شدت پراکندگی پرتو ایکس و منحنی رگراسیون و بدون در نظر گرفتن نقص بلور و در غیاب پلیمر ۱۰۰ درصد بی شکل، درجه بلورینگی معین می‌شود. در این روش باید نمونه‌های مختلف از پلیمر با درجات مختلف بلورینگی در دسترس باشد. این روش ابتدا برای سلولوز بکار رفت ولی بعداً برای پلیمرهای مصنوعی دیگر هم استفاده شد.

در این پژوهش، عمل آوری با آمین به وسیله متیل آمین در زمانهای متفاوت روی الیاف پلی استر انجام گرفت. سپس، بلورینگی و آرایش یافتگی بلوری نمونه‌ها به کمک یکی از روشهای موجود برای تجزیه و تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس اندازه‌گیری و با یکدیگر مقایسه شد.

## تجربی

### مواد

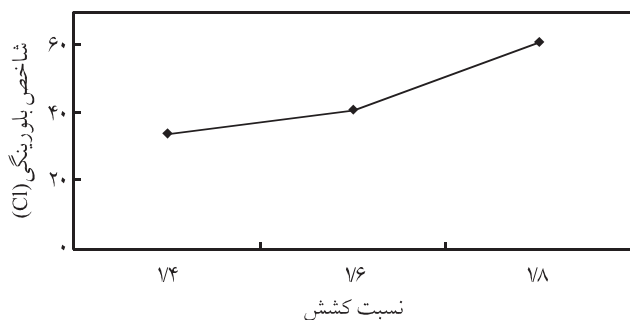
در این پژوهش، از متیل آمین ۴۰ درصد محصول شرکت مرک و الیاف پلی استر نیمه جهت یافته (POY) و کاملاً جهت یافته (FOY) تولید شده در کارخانه پلی آکریل اصفهان استفاده شد.

### دستگاهها

در این پژوهش، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) فیلیپس مدل Xpert و دستگاه طیف سنجی FTIR مدل Bomem بکار گرفته شد.

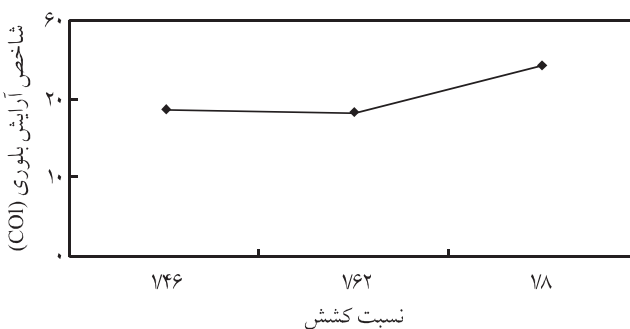
### روشها

برای آمین کافت کردن الیاف پلی استر، الیاف به طولهای کوتاه بریده شدند و در ظرف سر بسته محتوی متیل آمین ۴۰ درصد قرار گرفتند. دمای عمل آوری  $30^\circ\text{C}$  و زمان آن ۹۰، ۶۰، ۳۰، ۱۲۰min برای الیاف POY و ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰min برای الیاف FOY بود. در انتها



شکل ۲ شاخص بلورینگی (CI) در مقابل نسبت کشش با استفاده از پراش پرتو ایکس.

بلورینگی شده است (شکل ۲). همچنین، افزایش نسبت کشش به میزان ۷۸ افزایش محسوسی در شاخص آرایش بلوری را نشان می دهد (شکل ۳). این نتایج نشان می دهد که کشش بیشتر باعث افزایش احتمال ایجاد بلورینگی و آرایش یافتگی بهتر بلورها در جهت محور لیف می شود. همچنین، کشش بیشتر باعث کاهش ضخامت بلور در صفحات (۰۱۰) نیز شده است (شکل ۴). نتایج بدست آمده از طیف سنجی FTIR (شکل ۵) نتایج یکنواختی را در مورد شاخص بلورینگی الیاف POY کشیده شده با نسبتهای مختلف نسبت به نمونه خام نشان نمی دهد. طبق نظر وارد [۱۵] بیشتر تغییراتی که در شدت پیکها بدست می آید، در اثر ایجاد بلورینگی نیست، بلکه در اثر تغییر پیکربندی گروههای -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O است. نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس نشان داده است پیکربندی این گروهها در مناطق بلوری ترانس است، در حالی که در مناطق بی شکل پیکربندی ترانس و کج (gauche) وجود دارد و نسبت آنها نیز با عملیات مختلف که روی لیف انجام می شود می تواند تغییر کند. بنابراین، در بکار بردن طیف سنجی IR برای اندازه گیری شاخص بلورینگی باید دقت و احتیاط بیشتری بکار برد و حتماً از شواهد دیگری نیز استفاده کرد. شکل



شکل ۳ شاخص آرایش بلوری (COI) در مقابل نسبت کشش با استفاده از پراش پرتو ایکس.

با استفاده از معادله (۲) بدست می آید [۱۴]:

$$COI = \frac{CI \times \frac{X}{Y}}{E} \quad (2)$$

X، Y و E از نمودار پراش پرتو ایکس (شکل ۱) بدست می آیند. پهنای پیکهای بلوری (بر حسب رادیان) در نیمه ارتفاع پیک است. با کاهش عرض هر پیک ضخامت بلور در آن جهت افزایش می یابد. در اندازه گیری این کمیت باید اثرات شرایط دستگاه بر پهن شدن پیک را در نظر گرفت. ضخامت بلور با استفاده از معادله (۳) بدست می آید:

$$CS_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{E \cos \theta} \quad (3)$$

در این معادله CS ضخامت بلور، ثابت K تقریباً برابر با ۱، λ طول موج پرتو ایکس و θ زاویه تفرق مطابق با قانون Bragg است [۱۴].

#### طیف سنجی زیرقرمز (FTIR)

طیف زیرقرمز الیاف قبل و بعد از عمل آوری با آمین به کمک دستگاه FTIR تهیه شد. شاخص بلورینگی (CI) نمونه ها با استفاده از نوار جذبی ۱۴۱۰ به عنوان استاندارد داخلی و نوار جذبی ۸۶۸ به عنوان نوار جذب بلور با استفاده از معادله (۴) محاسبه شد:

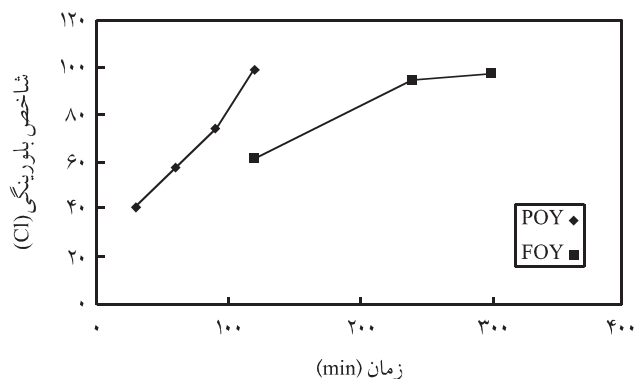
$$CI = \frac{A_{868}}{A_{1410}} \quad (4)$$

در این معادله A<sub>۸۶۸</sub> و A<sub>۱۴۱۰</sub> به ترتیب شدت جذب در ۸۶۸ و ۱۴۱۰ cm<sup>-1</sup> است [۶].

برای اینکه نتیجه اندازه گیریهای بلورینگی روی نمونه های آمین کافت شده با نمونه های دیگر هم مقایسه شود، نمونه هایی از الیاف POY، در دمای ۱۴۰°C به وسیله دستگاه کشش به نسبتهای ۷۴۶، ۷۶۲، ۷۷ و ۷۸ کشیده شد و نمودار پراش پرتو ایکس و طیف سنجی زیرقرمز آنها به روش پیش گفته تهیه شد.

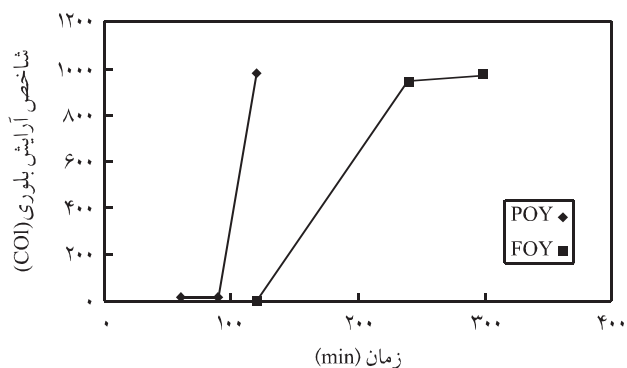
## نتایج و بحث

نتایج بدست آمده در مورد اثر نسبت کشش بر شاخصهای بلورینگی، آرایش بلوری و اندازه بلور در شکلهای ۲-۵ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود افزایش نسبت کشش باعث افزایش شاخص

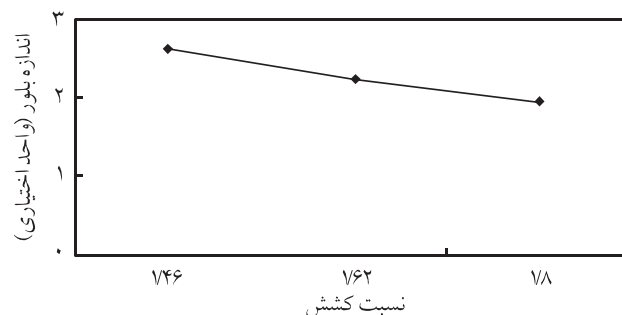


شکل ۶ شاخص بلورینگی (CI) در مقابل زمان واکنش با استفاده از پراش پرتو ایکس.

طولانی تر، آرایش بلورها افزایش می یابد چون با خارج شدن مواد باقیمانده از قسمتهای بی نظم، بلورهای باقیمانده فضای بیشتری برای تغییر جهت و آرایش یافتگی در اختیار دارند. این نتایج با پژوهشهای قبلی [۱۱،۱۶] که در آن ضریب شکست مضاعف و چگالی نمونه های آمین کافت شده افزایش یافته بود مطابقت دارد. در این مورد مشاهده می شود که افزایش آرایش بلوری در اثر آمین کافت کردن در الیاف POY سریعتر اتفاق می افتد که این پدیده را نیز می توان به بیشتر بودن مناطق بی نظم در الیاف POY نسبت داد که باعث افزایش آرایش بلوری در زمان عملیات کمتر می شود. در شکل ۸ دیده می شود که اندازه بلور تا زمان حدود ۷۵h برای الیاف POY و ۲h برای الیاف FOY، تغییر چندانی را نشان نمی دهد ولی با افزایش زمان تجزیه شیمیایی اندازه بلور بطور محسوسی افزایش یافته است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت در زمانهای کوتاهتر عملیات، واکنشها با سرعت بیشتری در مناطق بی نظم انجام می گیرد و در نتیجه تغییر چندانی در اندازه بلورها پدید نمی آید

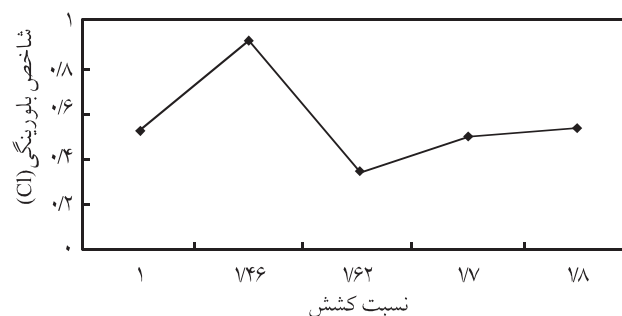


شکل ۷ شاخص آرایش بلوری (COI) در مقابل زمان واکنش با استفاده از پراش پرتو ایکس.



شکل ۴ اندازه بلور (CS) در مقابل نسبت کشش با استفاده از پراش پرتو ایکس.

۶ اثر زمان آمین کافت کردن بر شاخص بلورینگی الیاف POY و FOY را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود آمین کافت کردن باعث افزایش بلورینگی می شود. برهانی [۱۶] نشان داد که سرعت واکنش آمین در مناطق بی نظم نسبت به مناطق بلوری بیشتر است بنابراین، این مناطق سریعتر در معرض تخریب و تجزیه به وسیله آمین قرار می گیرند. با افزایش زمان عملیات، بلورهای کوچکتر نیز به کلی تجزیه شده، با خارج شدن بقایای آنها، میزان بلورینگی افزایش می یابد. شاخص بلورینگی الیاف POY پس از گذشت ۲h به حدود ۱۰۰ رسیده است در حالی که در الیاف FOY همین پارامتر پس از گذشت ۵h به ۱۰۰ رسیده است. این نشان می دهد که در الیاف POY که دارای مناطق بی نظم بیشتری اند بلورینگی سریعتر افزایش می یابد و دلیل آن می تواند سرعت بیشتر واکنش در مناطق بی نظم باشد و در نتیجه در الیاف POY که دارای مناطق بی نظم بیشتری اند واکنش در این مناطق سریعتر اتفاق می افتد و زنجیرها سریعتر تخریب و از لیف خارج می شوند که باعث بیشتر شدن نسبت مناطق بلوری و در نتیجه شاخص بلورینگی می شود. در شکل ۷ دیده می شود که در زمانهای کوتاهتر عملیات (کمتر از ۲h)، تغییری در آرایش بلوری مشاهده نمی شود ولی در زمانهای



شکل ۵ شاخص بلورینگی (CI) در مقابل نسبت کشش با استفاده از طیف سنجی FTIR.

نیز (شکل ۹) نشان دهنده افزایش شاخص بلورینگی در نمونه های POY و FOY آمین کافت شده است. همچنین، افزایش زمان عملیات آمین کافت کردن با افزایش شاخص بلورینگی الیاف همراه است.

### نتیجه گیری

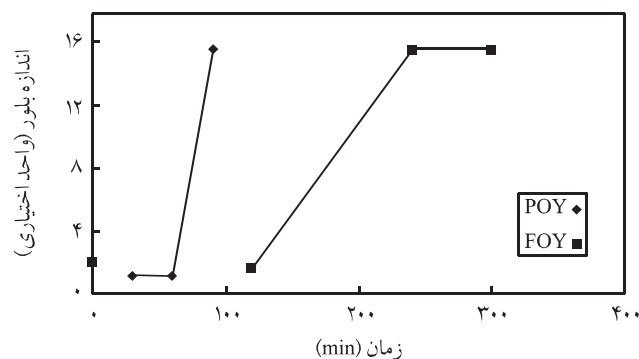
پراش پرتو ایکس روشی بسیار مناسب برای مطالعه ساختار الیاف است. با استفاده از این روش، تغییرات ایجاد شده در ساختار لیف پلی استر در اثر آمین کافت شدن بخوبی آشکار می شود. نتایج بدست آمده از این روش و روشهای دیگر مانند اندازه گیری خواص نوری و چگالی می تواند برای ایجاد درک بهتری از ساختار الیاف کمک کنند. با توجه به نتایج بدست آمده به نظر می رسد که می توان واکنش آمین با الیاف پلی استر FOY را به دو مرحله تقسیم کرد. در زمانهای کمتر عملیات، واکنش با سرعت بیشتری در مناطق بی نظم انجام می گیرد و بلورینگی به میزان کمی افزایش می یابد. همان طور که قبلاً اشاره شد می توان آنرا به خارج شدن مولکولهای تخریب شده از لیف و بیشتر شدن نسبت مناطق بلوری نسبت داد. البته احتمال القای بلورینگی به میزان کم در اثر آب و آمین در مناطق بی نظم هم وجود دارد. در زمانهای طولانی تر (بیش از ۲h عمل آوری)، مناطق بلوری کوچکتر هم تخریب شده و از لیف خارج می شوند و همین باعث می شود افزایش بلورینگی با سرعت بسیار بیشتری روی دهد. همچنین، خارج شدن بقایای مولکولهای تخریب شده در مناطق بی نظم می تواند شرایط را برای آرایش بیشتر بلورها فراهم کند. افزایش متوسط ابعاد بلورها را نیز می توان به تخریب بلورهای کوچک در زمانهای زیاد عمل آوری نسبت داد.

### قردانی

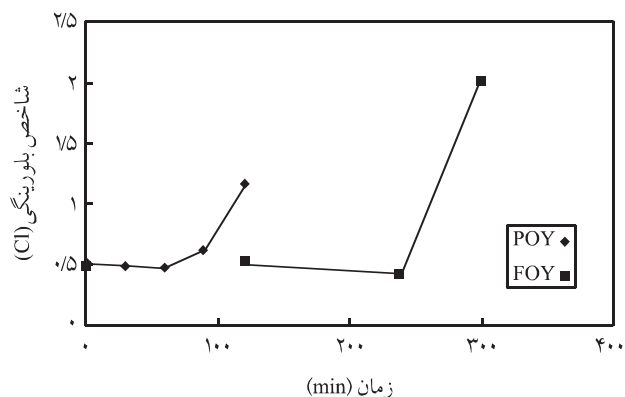
بدین وسیله از حمایت مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی اصفهان در انجام این طرح پژوهشی و آقایان مهندس اکبری دوگلر و مهندس الشریف و خانم مهندس صرامی برای انجام آزمایشها تشکر و قردانی می شود.

### مراجع

- Morrison R.T. and Boyd R. N., *Organic Chemistry*, 5 th ed., Boston Allyn and Bacom, USA, 912, 1987.
- Avny Y. and Rebenfeld L., *Chemical Modification of Polyester Fiber Surfaces by Amination Reactions with Multifunctional*



شکل ۸ اندازه بلور (CS) در مقابل زمان واکنش با استفاده از پراش پرتو ایکس.



شکل ۹ شاخص بلورینگی (CI) در مقابل زمان واکنش با استفاده از طیف سنجی FTIR.

ولی در زمانهای طولانی تر مناطق بلوری، به ویژه بلورهای کوچکتر مورد حمله آمین قرار می گیرند. در مقایسه الیاف POY و FOY مشاهده می شود که ضخامت بلور در زمان عملیات ۲h در الیاف POY افزایش زیادی را نشان می دهد، ولی در همین زمان ضخامت بلور در الیاف FOY تغییر چندانی نمی کند و افزایش ناگهانی در این پارامتر در زمان ۴h مشاهده می شود و این امر باز هم مؤید این است که در الیاف POY که دارای مناطق بی نظم بیشتری اند واکنش سریعتر به مناطق بلوری کوچک سرایت می کند که در نهایت منجر به افزایش نسبت مناطق بلوری بزرگ در لیف می شود. نتایج بدست آمده از طیفهای FTIR

Amines, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4009-4025, 1986.

- Popoola V.A., *Polyester Formation: Aminolytic Degradation and Proposed Mechanisms of the Reaction*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1677-1683, 1988.

4. Zeronian S.H. and Collins M.J., Surface Modification of Polyester by Alkaline Treatments, *Text. Prog.*, **20**, 1-33, 1989.
5. Arnett E.M., Miller J.G. and Day A.R., Effect of Structure on Reactivity, III. Aminolysis of Esters with Primary Amines, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5635-5637, 1950.
6. Naik S.G. and Bhat N.V., Structural and Morphological Studies of Aminolysed Poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, **27**, 233-240, 1986.
7. Sweet G.E. and Bell J.P., Chemical Degradative Stress Cracking of Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 2057-2077, 1978.
8. Haghightakish M., Crack Formation on Polyester Filaments due to Reaction with Propylamine, Amir Kabir (in Persian), **6**, 6-10, 1994.
9. Chauhan R.S., Rao M.V.S. and Dweltz N.E., Chemical Etching of Poly(ethylene terephthalate) Filaments, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 19-33, 1985.
10. Mokhtari M., *Fractal Etching of Polyester by Amines*, MSc Thesis, Amir Kabir University of Technology, (in Persian), 1993.
11. Haghightakish M. and Borhani S., Degradation Cracking of Poly(ethylene terephthalate) Filaments by Methylamine and N-Propylamine, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1923-1931, 2000.
12. Ying W.X., Teruo H. and Yoshihara N., Improvement of Dyeability of PET [Poly(ethylene terephthalate)] Fabrics by Amine Treatments, *Chem. Abstr.*, **118**, 88, 1993.
13. Alexander L.E., *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley, New York, 137-197, 1969.
14. Cullerton D.L., Ellison M.S. and Aspland J.R., Effects of Commercial Heat Setting on the Structure and Properties of Polyester Carpet Yarn, *Text. Res. J.*, **60**, 594-606, 1990.
15. Ward I. M., Rotational Isomerism in Poly(ethylene terephthalate), *Chem. Ind.*, 905-906, 1956.
16. Borhani S., *Stress Cracking of Polyester Filaments by Methylamine and Propylamine*, MSc Thesis, Amir Kabir University of Technology (in Persian), 1994.

# اثر فرمولبندی بر خواص مکانیکی و مقاومت روغنی آمیزه‌های NBR

## Effect of Formulation on Mechanical Properties and Oil Resistance of NBR Compounds

طاهره دارستانی فراهانی\*، غلامرضا بخشنده، مجید زحمتی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه لاستیک، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۳/۷/۲۹، پذیرش: ۸۳/۱۰/۲۷

### چکیده

هدف از انجام این پژوهش مطالعه اثر اجزای آمیزه‌کاری بر مقاومت الاستومر NBR در برابر روغنهای غیر قطبی و در نهایت طراحی آمیزه‌ای مقاوم به روغن موتور برای کاربرد در صنعت خودرو است. آمیزه‌هایی با پرکننده، روغن و افزودنیهای مختلف از الاستومر NBR تهیه شده و اثر زمانمندی در روغن موتور به مدت ۷۲ h در دمای ۱۵۰°C بر خواص آمیزه‌ها بررسی شده است. همچنین، ساز و کار جذب و نفوذ روغن در شبکه الاستومری NBR و روند تغییرات وزن و حجم نمونه‌ها مطالعه شده است. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از مخلوط دوپرکننده سیلیکا و دوده برای دستیابی به مقاومت روغنی و خواص مکانیکی بهینه مناسبتر است از هر کدام از این پرکننده‌هاست. استفاده از روغن آروماتیک معدنی نیز بهتر از روغن دی‌اکتیل فتالات است.

### واژه‌های کلیدی

NBR، مقاومت روغنی،  
زمانمندی، پرکننده،  
آمیزه‌کاری

### مقدمه

می‌شود. در ضمن، از این الاستومر برای اصلاح مقاومت سایر مواد پلیمری مانند لاستیک طبیعی (NR)، لاستیک کلروپرن (CR)، لاستیک SBR و گرمانرم پلی پروپیلن (PP) در برابر مواد غیرقطبی بویژه روغنهای غیر قطبی استفاده می‌شود. لاستیک NBR به تنهایی نیز

الاستومر آکریلونیتریل - بوتادی ان (NBR) به دلیل وجود گروههای قطبی آکریلونیتریل در واحد تکرار شونده، در برابر نفوذ مواد و مایعات غیرقطبی مقاوم است و بطور عمده در کاربردهایی که به مقاومت در برابر مواد غیرقطبی نیاز است از این الاستومر استفاده

### Key Words

NBR, oil resistance,  
aging, filler,  
compounding



## تجربی

### مواد

فرمولبندی آمیزه‌های تهیه شده برای بررسی اثر اجزای آن بر خواص و زمانمندی NBR در جدول ۱ نشان داده شده است.

### دستگاهها

در این پژوهش، مخلوط کردن آمیزه‌ها روی غلتک انجام شد. به این منظور غلتک آزمایشگاهی Polymix مدل ۲۰۰L و بنوری آزمایشگاهی مدل BS-۱۶۷۴ ساخت شرکت فارل انگلیس بکار گرفته شد. همچنین، از پرس Deventest با ظرفیت ۲۵ تن برای قالبگیری، رثومتر مدل ۴۳۰۹ ساخت زوئیک برای تعیین مشخصه‌های پخت، سختی سنج ساخت شرکت Frank آلمان برای اندازه گیری سختی، دستگاه کشش MTS مدل ۱۰/M برای بررسی خواص کششی و برای اندازه گیری میزان جهندگی و مقاومت سایش از دستگاههای ساخت شرکت Frank آلمان استفاده شد.

### روشها

#### اختلاط

در مرحله اول لاستیک NBR به همراه روغن، پرکننده و ضد اکسند با

کاربردهای بسیار زیادی دارد. یکی از کاربردهای ویژه این الاستومر در ساخت قطعات مقاوم به روغن در خودرو است [۹-۱۱].

افزون بر نوع الاستومر، اجزای آمیزه کاری لاستیکها از جمله نوع پرکننده، نوع روغن و سایر افزودنی نیز بر مقاومت روغنی آمیزه‌های لاستیکی اثر دارند. پژوهشهای متعددی روی اثر این اجزا بر مقاومت روغنی و گرمایی و تخریب وولکانیده‌های لاستیک NBR و آلیاژهای آن انجام شده است [۱۶-۱۰]. اما، پژوهشهای انجام شده روی ساز و کار جذب روغن در وولکانیده‌های NBR یا آلیاژهای آن بسیار کم است.

ساز و کار جذب روغن راهنمای بسیار خوبی برای طراحی فرمولبندی آمیزه‌های لاستیکی است [۱۷]. در ضمن، در اغلب مقالات تنها تغییرات وزن نمونه‌ها در نظر گرفته شده و به تغییرات ابعاد آن توجهی نشده است، در حالی که در کاربردهایی نظیر واشرها تغییرات حجم نیز اهمیت دارد. یکی از اهداف این پژوهش، مقایسه ساز و کار تغییرات وزن و حجم نمونه و اثر اجزای آمیزه کاری بر آن است.

در این پژوهش، علاوه بر بررسی اثر نوع پرکننده، روغن و سایر افزودنیها بر مقاومت روغنی و خواص مکانیکی وولکانیده‌های لاستیک NBR، اثر این اجزا بر ساز و کار جذب روغن نیز بررسی شده است. هدف نهایی این پژوهش طراحی آمیزه‌ای مقاوم در برابر روغنهای غیرقطبی بویژه در دماهای بالا برای کاربرد در صنعت خودرو است.

جدول ۱ فرمولبندی آمیزه‌های تهیه شده.

آمیزه	ماده	A	B	C	D	E
	NBR (%۳۴ ACN)*	۱۰۰**	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
	دوده، N۳۳۰	۷۵	-	-	۳۵	۷۵
	سیلیکا	-	۷۵	۷۵	۴۵	-
	روغن دی اکتیل فتالات (DOP)	۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	-
	روغن (بهران تایر ۲۹۰)	-	-	-	-	۲۵
	عامل جفت کننده (سیلان ۶۹-Si)	-	۲	-	-	-
	روی اکسید	۵	۵	۵	۵	۵
	استئاریک اسید	۱	۱	۱	۱	۱
	IPPD (N- بیس پروپیل -N'- فنیل -P- فنیلیدن دی آمین)	۳	۳	۳	۳	۳
	گوگرد	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵
	TMTD (تترا متیل تیورام دی سولفید)	۱	۱	۱	۱	۱
	MBTS (مرکاپتو بنروتیازول دی سولفید)	۱	۱	۱	۱	۱
	TMTM (تترا متیل تیورام مونوسولفید)	۱	۱	۱	۱	۱

\* لاستیک NBR دارای ۳۴ درصد آکریلونیتریل ساخت شرکت بایر آلمان است؛ \*\*: مقادیر به ازای ۱۰۰ قسمت لاستیک (phr) ارائه شده است.

## نتایج و بحث

### زمان برشتگی و پخت نمونه‌ها

شکل ۱ اثر فرمولبندی را بر زمان پخت بهینه ( $t_{q5}$ ) و زمان برشتگی ( $t_5$ ) آمیزه لاستیک NBR نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود وجود سیلیکا در نمونه‌ها باعث افزایش زمان برشتگی و کاهش زمان پخت بهینه شده است. افزودن عامل جفت‌کننده سیلان به نمونه دارای سیلیکا نیز باعث کاهش زمان برشتگی و افزایش زمان پخت شده است.

### تغییرات حجم و وزن نمونه‌ها

شکل ۲ تغییرات حجم و وزن نمونه‌ها را پس از آزمون زمانمندی در  $150^{\circ}\text{C}$  در روغن موتور به مدت ۷۲ h نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه‌های دارای سیلیکا، افزایش وزن نشان می‌دهند در حالی که نمونه‌های حاوی دوده کاهش وزن (leaching) دارند. کاهش حجم (shrinkage) نیز در نمونه‌های دارای سیلیکا کمتر از نمونه‌های دارای دوده است. کمترین میزان افزایش وزن در نمونه دارای مخلوط سیلیکا و دوده و همچنین نمونه دارای سیلیکا و عامل جفت‌کننده سیلان مشاهده شده است، ولی با توجه به نتایج تغییر حجم که نمونه دارای مخلوط سیلیکا و دوده کمترین میزان کاهش حجم را نشان می‌دهد، این نمونه مناسب‌تر از بقیه بنظر می‌رسد.

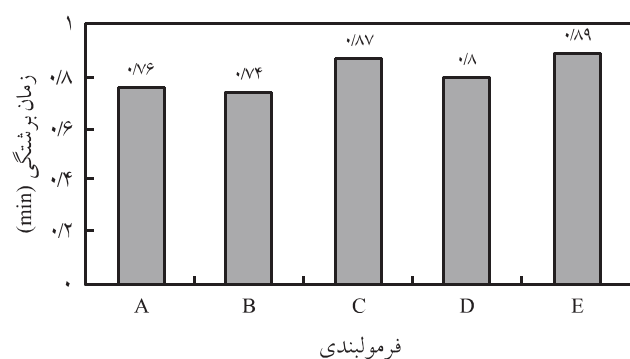
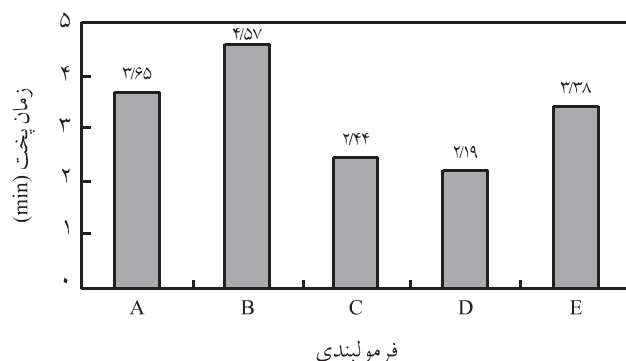
با جایگزینی روغن DOP با روغن آروماتیک معدنی به دلیل افزایش گرانشی روغن، مقدار خروج (leaching) آن از نمونه کاهش یافته و درصد کاهش وزن و حجم نمونه کمتر از نمونه دارای روغن DOP یعنی نمونه A است. نمونه‌های دارای سیلیکا بیشترین افزایش حجم و نمونه‌های دارای دوده بیشترین کاهش حجم را نشان می‌دهند. بنابراین، استفاده از مخلوط این دو پرکننده و روغن آروماتیک به عنوان بهترین راه برای دستیابی به کمترین میزان تغییر وزن و حجم در نمونه‌های NBR

استفاده از بنبوری آزمایشگاهی مخلوط شد، سپس مواد پخت و شتاب‌دهنده‌ها با استفاده از غلتک به فرمول پایه (masterbatch) اضافه شده است.

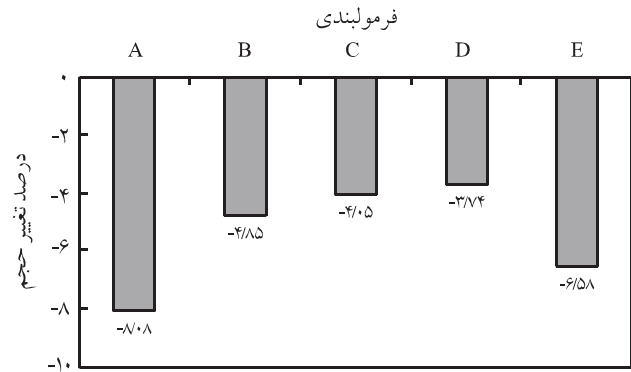
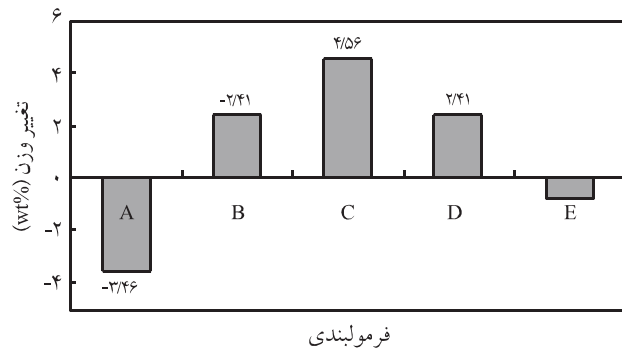
مشخصات پخت ( $t_5$ : زمان برشتگی و  $t_{q5}$ : زمان پخت) با استفاده از رئومتر تعیین شده است. سپس، آمیزه‌ها در  $170^{\circ}\text{C}$  براساس مقدار  $t_{q5}$  مربوط با استفاده از پرس هیدرولیک قالبگیری فشاری شده‌اند. خواص کششی با استفاده از دستگاه کشش با سرعت کشش  $500 \text{ mm/min}$  اندازه‌گیری شده است. آزمونهای سختی (شور A)، جهندگی و کاهش ساییش (مقاومت ساییشی) به ترتیب براساس استانداردهای ASTM D2240، D1054 و D5963 انجام شده‌اند.

### مطالعات تورمی و مقاومت روغنی

مقاومت روغنی آمیزه‌ها در  $150^{\circ}\text{C}$  به مدت ۷۲ h در روغن موتور بهران پیش‌تاز ساخت شرکت نفت بهران - ایران اندازه‌گیری شده است. نمونه‌ها به شکل قطعات مستطیلی یکسان در ابعاد  $2 \times 20 \times 40 \text{ mm}$  بریده شدند. نمونه‌های خشک قبل از غوطه‌ور شدن در روغن توزین و در فواصل زمانی معین، از روغن خارج شدند. برای شستشوی روغن اضافی روی سطح، نمونه‌ها به مدت کوتاهی در اتیل الکل غوطه‌ور شده، پس از خشک شدن بین دو کاغذ صافی با استفاده از ترازوی دقیق آزمایشگاهی توزین شدند. سپس، برای جلوگیری از تغییرات دمایی، نمونه‌ها سریعاً به درون ظرف آزمون در آون برگردانده شده‌اند. اثر زمانمندی (aging) روی خواص مکانیکی نمونه‌ها نیز بررسی شده است. براساس مطالعات قبلی [۱۰] نمونه‌های کشش، ساییش و سختی درون روغن موتور در  $150^{\circ}\text{C}$  به مدت ۷۲ h غوطه‌ور شده و تغییرات خواص نمونه‌ها بعد از غوطه‌ورسازی در روغن، به عنوان معیاری برای تعیین مقاومت در برابر روغن آمیزه‌ها بکار رفته است.



شکل ۱ اثر فرمولبندی بر زمان برشتگی و پخت بهینه آمیزه لاستیک NBR.



شکل ۲ تغییر حجم و وزن نمونه‌ها پس از آزمون زمانمندی در  $150^{\circ}\text{C}$  در روغن موتور به مدت ۷۲ h.

نمونه‌ها روغن نرم‌کننده از بستر پلیمری خارج شده است، اما در نمونه‌های دارای سیلیکا این نرم‌کننده کاملاً یا بطور جزئی با روغن غیرقطبی جایگزین شده است که این روغن به دلیل عدم سازگاری با بستر قطبی لاستیک NBR اثر نرم‌کنندگی کمی دارد و باعث افزایش سختی می‌شود. البته، تخریب اکسایشی - گرمایی و احتمال ایجاد اتصالات عرضی حین آزمون زمانمندی نیز وجود دارد که هر دو فرایند باعث افزایش سختی می‌شوند.

شکل ۴ اثر فرمولبندی و زمانمندی را بر استحکام کششی نمونه‌ها نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که استحکام کششی نمونه‌ها با جایگزینی دوده با سیلیکا کاهش می‌یابد. بنابراین، دوده باعث استحکام کششی بیشتری در نمونه‌ها می‌شود. با استفاده از سیلان استحکام کششی نمونه دارای سیلیکا افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع شرکت کردن سیلان در فرایند شبکه‌ای شدن به عنوان کمک‌کننده (co-agent) و افزایش استحکام شبکه است.

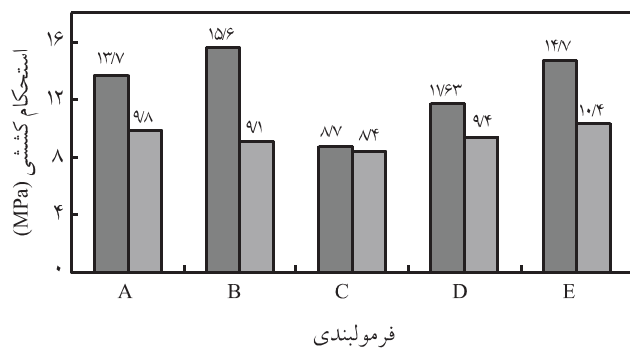
همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، روغن آروماتیک نسبت به

پیشنهاد می‌شود.

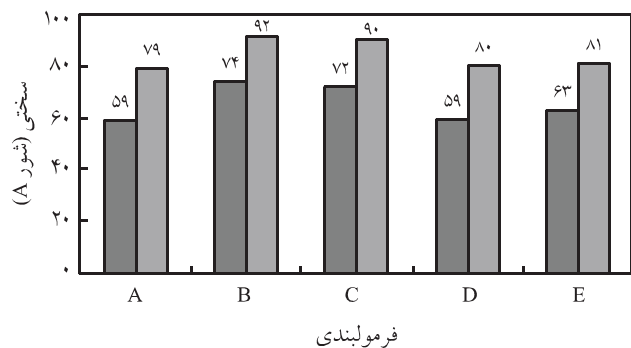
### خواص مکانیکی

شکل ۳ اثر فرمولبندی و زمانمندی را بر سختی نمونه‌ها نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که جایگزینی مقداری از دوده با سیلیکا اثر چندانی بر سختی آمیزه‌ها ندارد، ولی جایگزینی کامل دوده با سیلیکا باعث افزایش سختی می‌شود. بنظر می‌رسد سیلیکا به دلیل برهمکنش ضعیف‌تر با لاستیک در مقایسه با دوده در این آمیزه‌ها، نقش پرکننده تقویتی کمتری دارد و بیشتر باعث افزایش سختی می‌شود. تغییرات سایر خواص مکانیکی می‌تواند این نظریه را تأیید یا رد کند. افزودن سیلان به آمیزه دارای سیلیکا نیز به دلیل افزایش استحکام شبکه باعث افزایش سختی آمیزه می‌شود.

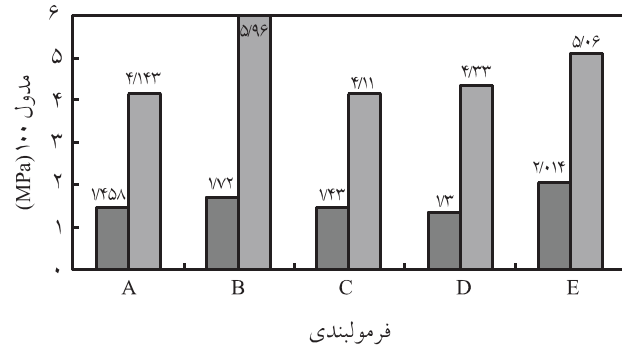
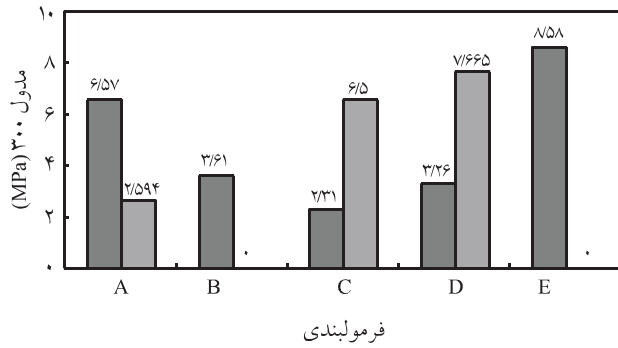
همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود سختی همه نمونه‌ها در اثر آزمون زمانمندی افزایش می‌یابد. افزایش مقدار سختی در نمونه‌های دارای دوده نسبت به نمونه‌های دارای سیلیکا بیشتر است، زیرا در این



شکل ۴ اثر فرمولبندی و زمانمندی بر استحکام کششی نمونه‌ها: (■) قبل از زمانمندی و (□) بعد از زمانمندی.



شکل ۳ اثر فرمولبندی و زمانمندی بر سختی نمونه‌ها: (■) قبل از زمانمندی و (□) بعد از زمانمندی.

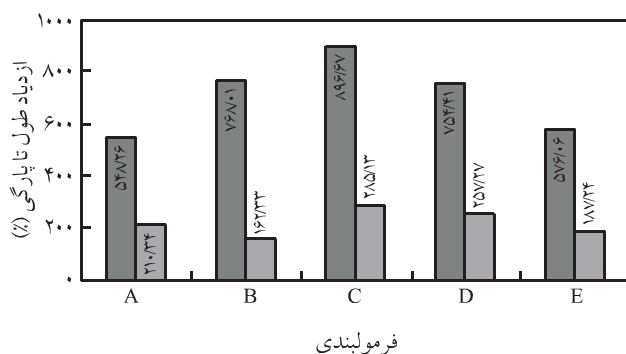


شکل ۵ اثر فرمولبندی و زمانمندی بر مدول نمونه‌ها: (■) قبل از زمانمندی و (□) بعد از زمانمندی.

مدول ۳۰۰ درصد در نمونه‌های دارای سیلیکا افزایش می‌یابد، این افزایش در مورد نمونه دارای مخلوط دوده و سیلیکا مشهودتر است. اما، در نمونه دارای دوده کاهش می‌یابد. در مورد نمونه دارای سیلیکا و سیلان و همچنین نمونه دارای روغن آروماتیک نمونه قبل از رسیدن به ازدیاد طول ۱۰۰ درصد پاره می‌شود. این امر مؤید این موضوع است که زمانمندی باعث تغییر رفتار تنش - کرنش نمونه‌ها می‌شود.

شکل ۶ اثر فرمولبندی و زمانمندی را بر ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود که ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها با افزودن سیلیکا افزایش می‌یابد (استحکام کششی کاهش می‌یابد). اما، با افزودن سیلان و جایگزینی مقداری از سیلیکا با دوده، استحکام کششی به دلیل افزایش استحکام شبکه الاستومری و بهبود برهمکنش لاستیک و پرکننده افزایش می‌یابد و ازدیاد طول این نمونه‌ها از نمونه دارای سیلیکای خالص کمتر است. استفاده از روغن آروماتیک با وجود افزایش مشاهده شده در استحکام کششی باعث افزایش ازدیاد طول تا پارگی نیز می‌شود، دلیل این امر احتمالاً بهبود پراکنش دوده با استفاده از روغن آروماتیک است.

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، ازدیاد طول تا پارگی آمیزه‌ها



شکل ۶ اثر فرمولبندی و زمانمندی بر ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها: (■) قبل از زمانمندی و (□) بعد از زمانمندی.

روغن DOP باعث افزایش استحکام کششی و سختی نمونه‌ها می‌شود که دلیل آن احتمالاً افزایش گرانیروی و نزدیکتر شدن آن به گرانیروی توده لاستیکی و بهبود برهمکنش نرم کننده و لاستیک و در نهایت بهبود فرایند اختلاط است. همچنین، در این شکل مشاهده می‌شود مقاومت کششی همه نمونه‌ها در اثر زمانمندی کاهش می‌یابد. بیشترین تغییر در نمونه دارای سیلیکا و سیلان و کمترین تغییر در نمونه دارای پرکننده خالص سیلیکا مشاهده می‌شود. نمونه‌های دارای دوده پس از زمانمندی نیز استحکام کششی بیشتری از نمونه‌های دارای سیلیکا دارند. نمونه حاوی روغن آروماتیک بیشترین استحکام کششی را پس از زمانمندی دارد که احتمالاً دلیل آن خروج کمتر نرم کننده به دلیل بیشتر بودن گرانیروی روغن آروماتیک نسبت به DOP است. پس از نمونه دارای روغن آروماتیک، نمونه دارای دوده یعنی نمونه A و نمونه دارای مخلوط سیلیکا و دوده قرار دارند.

شکل ۵ اثر فرمولبندی و زمانمندی را بر مدول نمونه‌ها نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که مدول نمونه‌ها نیز با استفاده از پرکننده سیلیکا کاهش می‌یابد. استفاده از عامل جفت کننده سیلان این کاهش را تعدیل می‌کند، این امر به دلیل برهمکنش بیشتر دوده با ماتریس پلیمری است که اثر افزایشی سیلان به عنوان عامل جفت کننده این نظریه را تأیید می‌کند. استفاده از روغن آروماتیک به جای DOP مشابه استحکام کششی، باعث افزایش مدول نیز می‌شود.

مدول ۱۰۰ درصد همه نمونه‌ها در اثر آزمون زمانمندی افزایش می‌یابد و از الگویی مشابه استحکام کششی پیروی می‌کند. اما، تغییرات آن بسیار بیشتر از تغییرات استحکام کششی است. بیشترین افزایش در نمونه‌های دارای سیلیکا و سیلان و پس از آن در نمونه دارای روغن آروماتیک مشاهده شده است. مدول نهایی در نمونه دارای دوده و DOP، نمونه دارای سیلیکا و نمونه دارای مخلوط سیلیکا و دوده تقریباً یکسان است. بنابراین، نوع پرکننده اثر زیادی بر مدول ۱۰۰ درصد نمونه‌ها پس از زمانمندی ندارد.

جدول ۲ داده‌های تورمی نمونه‌ها (w: وزن نمونه‌ها و v: حجم نمونه‌هاست).

E		D		C		B		A		نمونه زمان (h)
w	v	w	v	w	v	w	v	w	v	
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
-۳/۱۲	۲/۱۴	۰/۶۶	۴/۰۱	-۰/۵۵	۵/۹	-۰/۵۵	۳/۷۵	۰/۷	۷/۰۶	۲
-۳/۵۵	۳/۳۵	۰/۷۵۵	۶/۵۷	-۷/۱۴	۷/۶۲	-۷/۱۳	۶/۵۵	۰/۴	۵/۳۵	۴/۸۳
-۸/۱۴	-۰/۱۳۶	-۴/۴۹	۳/۵۵	-۵/۰۴	۶/۴	-۴/۳۱	۴/۸۵	-۶/۴۲	۰	۲۳/۳۳
-۸/۳	-۰/۳	-۴/۴	۳/۴۸	-۴/۹۵	۶/۲۵	-۵/۲۹	۴/۶۵	-۶/۴۲	۰/۱۳	۲۵/۰۸
-۸/۲۸	-۰/۴	-۴/۸۲	۳/۴۸	-۵/۱۳	۶/۱۷	-۵/۵	۴/۶	-۶/۴۲	۰	۲۷/۸۳
-۸/۸۵	-۰/۷۹	-۵/۱۶	۲/۶۵	-۶	۵	-۶/۸	۳/۱۵	-۷/۸۱	-۷/۴۴	۴۷/۳۳
-۸/۸۳	-۷/۵۹	-۴/۹۹	۲/۴۱	-۵/۵۹	۴/۷۵	-۶/۳۴	۳/۰۷	-۷/۸۹	-۲/۱	۵۰/۰۸
-۹/۰۲	-۷/۶۵	-۵/۳۲	۲/۱۴	-۵/۹۱	۴/۲۹	-۶/۴۷	۲/۸	-۷/۸	-۲/۹۲	۵۲/۴
-۸/۴۹	-۷/۶۵	-۵/۱۴	۲/۱۴	-۵/۴۳	۴/۲۸	-۶/۶۴	۲/۸۸	-۷/۶	-۳/۰۶	۷۲

سیلیکا و دوده، مقاومت سایشی کمتری از نمونه دارای دوده دارد، یعنی آمیختن دو پرکننده باعث کاهش مقاومت سایشی آمیزه (افزایش مقدار سایش) می‌گردد. بیشترین مقاومت سایشی مربوط به نمونه دارای سیلیکا و سیلان است که نشانه برهمکنش مناسب پرکننده و ماتریس در اثر استفاده از عامل جفت‌کننده سیلان است. روغن آروماتیک نیز به دلیل افزایش توزیع متناسب دوده باعث افزایش مقاومت سایشی آمیزه می‌شود.

همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود زمانمندی نمونه‌ها در روغن باعث افزایش مقاومت سایشی (کاهش مقدار سایش) می‌گردد. افزایش مقاومت سایشی نمونه‌ها در اثر تخریب اکسایشی و افزایش سختی و سفتی نمونه‌ها امری طبیعی است.

مقدار کاهش سایش در نمونه‌های دارای دوده بیشتر از سایر نمونه‌هاست که نشان از کمتر بودن تخریب در نمونه‌های دارای دوده است. بیشترین مقاومت سایشی پس از زمانمندی مربوط به نمونه دارای سیلان و سیلیکا و کمترین مقاومت سایشی نیز مربوط به مخلوط دو پرکننده دوده و سیلیکاست.

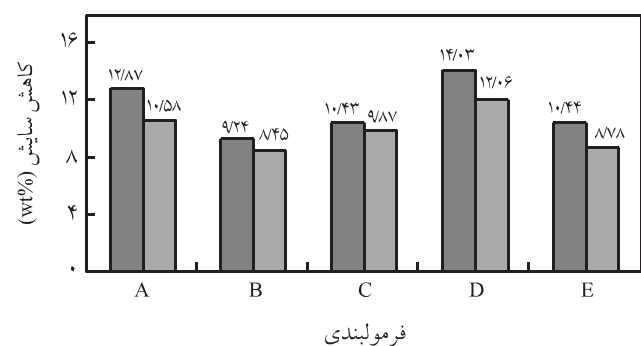
#### نتایج جذب (sorption)

مقادیر جذب روغن نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است و شکل‌های ۸ و ۹ به ترتیب تغییر وزن و حجم نمونه‌ها را با زمان در طول آزمون زمانمندی در روغن موتور نشان می‌دهند.

مطابق شکل ۸ در نمونه‌های دارای سیلیکا از همان ابتدا کاهش وزن مشاهده می‌شود. این پدیده حاکی از این است که روغن سریعاً به داخل

به دلیل تخریب گرمایی - اکسایشی و خروج نرم‌کننده در اثر آزمون زمانمندی بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. میزان کاهش ازدیاد طول نمونه‌های دارای دوده و نمونه دارای سیلان بیشتر از نمونه‌های دارای سیلیکا و مخلوط سیلیکا و دوده است. تغییرات مشاهده شده در استحکام کششی نیز با این مشاهدات منطبق است. بیشترین افزایش طول پس از زمانمندی در نمونه دارای سیلیکا و کمترین آن در نمونه دارای سیلیکا به همراه عامل جفت‌کننده سیلان مشاهده شده است. نمونه دارای مخلوط سیلیکا و دوده در مقایسه با سایر آمیزه‌ها مقاومت بیشتری در برابر زمانمندی نشان می‌دهد.

شکل ۷ اثر فرمولبندی و زمانمندی را بر مقدار سایش (عکس مقاومت سایشی) نمونه‌ها نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مقاومت سایشی نمونه‌ها با استفاده از سیلیکا کاهش می‌یابد. اما، آمیزه دارای مخلوط



شکل ۷ اثر فرمولبندی و زمانمندی بر مقدار سایش نمونه‌ها: (■) قبل از زمانمندی و (□) بعد از زمانمندی.

نمونه‌های دارای دوده که ناشی از برهمکنش ضعیف پرکننده و لاستیک است، مربوط می‌شود.

در مجموع بنظر می‌رسد که از نظر جذب روغن و تغییرات وزن و حجم، نمونه دارای مخلوط دو پرکننده سیلیکا و دوده بهترین نمونه است.

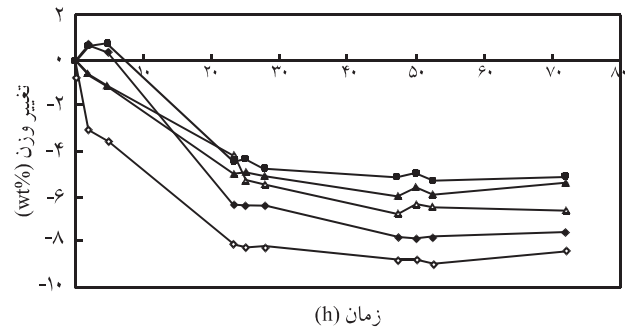
### نتیجه‌گیری

نتایج آزمونهای انجام شده نشان می‌دهد که نمونه دارای مخلوط سیلیکا و دوده کمترین میزان کاهش حجم را نشان می‌دهد. این نمونه مناسبتر از بقیه بنظر می‌رسد. جایگزینی روغن DOP با روغن آروماتیک معدنی نیز درصد کاهش وزن و حجم نمونه را کاهش می‌دهد. نمونه‌های دارای سیلیکا بیشترین افزایش حجم و نمونه‌های دارای دوده بیشترین کاهش حجم را نشان می‌دهند. بنابراین، استفاده از مخلوط این دو پرکننده و روغن آروماتیک به عنوان بهترین راه برای دستیابی به کمترین میزان تغییر وزن و حجم در نمونه‌های NBR پیشنهاد می‌شود.

مقاومت کششی همه نمونه‌ها در اثر زمانمندی کاهش می‌یابد. بیشترین تغییر در نمونه دارای سیلیکا و سیلان و کمترین تغییر در نمونه دارای پرکننده خالص سیلیکا روی می‌دهد. استحکام کششی نمونه‌های دارای دوده پس از زمانمندی نیز بیشتر از نمونه‌های دارای سیلیکا است و نمونه دارای روغن آروماتیک بیشترین استحکام کششی را پس از زمانمندی دارد. ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها به دلیل تخریب گرمایی - اکسایشی و خروج نرم‌کننده در اثر آزمون زمانمندی بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. میزان کاهش ازدیاد طول نمونه‌های دارای سیلیکا و دوده از نمونه‌های دارای سیلان بیشتر است. نمونه‌های دارای سیلیکا و مخلوط سیلیکا و دوده است. نمونه دارای مخلوط سیلیکا و دوده در مقایسه با سایر آمیزه‌ها مقاومت بیشتری در برابر زمانمندی نشان می‌دهد.

زمانمندی نمونه‌ها در روغن به دلیل تخریب اکسایشی و افزایش سختی و سفتی آمیزه باعث افزایش مقاومت سایشی (کاهش مقدار سایش) می‌شود. مقدار کاهش سایش در نمونه‌های دارای دوده بیشتر از سایر نمونه‌هاست که نشان از کمتر بودن تخریب در نمونه‌های دارای دوده است.

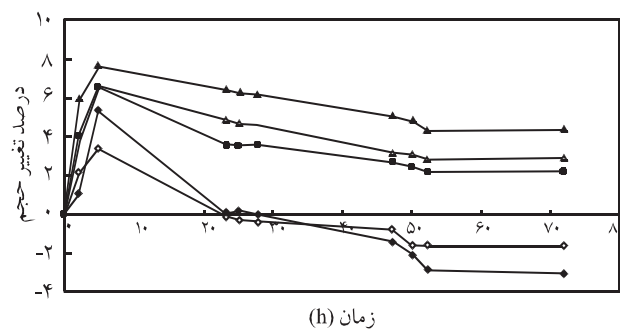
در طول آزمون زمانمندی، نمونه‌های دارای سیلیکا از همان ابتدا دچار کاهش وزن می‌شوند. در نمونه دارای روغن آروماتیک نیز چنین است، اما در نمونه‌های دارای دوده یعنی NBR و نمونه دارای مخلوط دوده و سیلیکا قبل از خروج مواد، نفوذ روغن در نمونه‌ها زمان بیشتری طول کشیده و قبل از شروع خروج مواد در ۸ ساعت اول افزایش وزن به



شکل ۸ تغییر وزن نمونه‌های مختلف با زمان: A(◆), B(Δ), C(▲), D(■) و E(◇).

نمونه‌ها نفوذ کرده، به مرور زمان، مواد کوچک مولکول را از توده الاستومری خارج می‌کند. نمونه دارای روغن آروماتیک نیز چنین رفتاری دارد، اما در نمونه‌های دارای دوده یعنی نمونه A و نمونه دارای مخلوط دوده و سیلیکا قبل از خروج مواد، نفوذ روغن در نمونه‌ها زمان بیشتری طول کشیده، و قبل از شروع خروج مواد در ۸ ساعت اول افزایش وزن به دلیل نفوذ روغن مشاهده می‌شود. این پدیده بدلیل استحکام بیشتر این نمونه‌هاست که نتایج خواص مکانیکی نیز آن را تأیید می‌کند.

شکل ۹ تغییر حجم نمونه‌ها را با زمان در طول آزمون زمانمندی در روغن موتور نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود حجم همه نمونه‌ها ابتدا افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد تا به مقداری ثابت برسد. نمونه‌های دارای سیلیکا در اثر زمانمندی افزایش حجم نشان داده و نمونه‌های دارای دوده یعنی نمونه دارای DOP و روغن آروماتیک هر دو علاوه بر کاهش وزن، کاهش حجم نشان داده‌اند. کمترین میزان تغییر حجم نهایی (افزایش یا کاهش حجم) در نمونه دارای مخلوط سیلیکا و دوده مشاهده می‌شود. نمونه‌های دارای تنها پرکننده سیلیکا افزایش حجم بیشتری دارند و در نهایت نیز حجم اضافی ایجاد شده، نمونه به ابعاد اولیه برنمی‌گردد. این امر به کشسانی کمتر نمونه‌ها نسبت به



شکل ۹ تغییر حجم نمونه‌های مختلف با زمان: A(◆), B(Δ), C(▲), D(■) و E(◇).

حجم نهایی (افزایش یا کاهش حجم) در نمونه دارای مخلوط سیلیکا و دوده مشاهده می‌شود.

در مجموع بنظر می‌رسد که از نظر جذب روغن و تغییرات وزن و حجم نمونه و همچنین تغییرات خواص مکانیکی نمونه‌ها استفاده از مخلوط دو پرکننده سیلیکا و دوده نتیجه مناسبی دارد.

## مراجع

1. Sirisinha C., Limcharoeu S. and Thunyaittikorn J., Oil Resistance Controlled by Phase Morphology in Natural Rubber/Nitrile Rubber Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 83-89, 2003.
2. Wootthikanokkham J. and Tongrubbai B., A Study on Morphology and Physical Properties of Natural-Acrylic Rubber Blends , *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1532-1539, 2002.
3. Dunn J.R., Heat and Fuel Resistance of NBR and NBR-PVC Blends, *Plast. Rubber Proc. Appl.*, **2**, 161-168, 1982.
4. Pylee Kuriakose A. and Varghese M., The Compounding of Nitrile and Polychloroprene Rubber with Rice Bhran Oil, *Iran. Polym. J.*, **8**, 247-255, 1999.
5. Clarke J., Clarke B., Freakley P.K. and Sutherland I., Compatibilising Effect of Carbon Black on Morphology of NR-NBR Blends , *Plast. Rubber Compos.*, **30**, 39-44, 2001.
6. Ismail M.N., Sabbagh S.H.E., and Yihia A.A., Fatigue and Mechanical Properties of NR/SBR and NR/NBR Blend Vulcanized , *J. Elast. Plast.*, **31**, 255-270, 1999.
7. Tripathy A.R., Ghosh M.K. and Das C.K., Polyblends of Polyacrylic Rubber and Fluoroelastomer, *Int. J. Polym. Mater.*, **17**, 77-86, 1992.
8. Naderi G., Razavi Nouri M., Mehrabzadeh M. and Bakhshandeh G.R., Studies on Dynamic Vulcanization of PP/NBR Thermoplastics, *Iran. Polym. J.*, **8**, 37-42, 1999.
9. Bakhshandeh G.R. and Afrazi H., Effect of Silica Filler Concentration on Resistance of NBR Vulcanizates in Hot Oil, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **10**, 91-95, 1997.
10. Subramanian V. and Ganapathy S., Aging of Vulcanized of Formulations for Rubber Seals , *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 985-991, 1998.
11. Coolthard D.C. and Gunter W.D., New Compounding Approaches to Heat Resistant NBR, *J. Elast. Plast.*, **9**, 131-155, 1997.
12. Shevchenko T.A. and Shevchenki N.M., Increasing the Oil and Petrol Resistance of Vulcanizates Based on Butadiene-Acrylonitrile Rubber, *Int. Polym. Sci. Technol.*, **28**, 1-4, 2001.
13. Choi S.S., Improvement of Properties of Silica Filled Styrene Butadiene Rubber Compounds Using Acrylonitrile-Butadiene Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1127-1133, 2001.
14. Ruamsan M.T., Premalatha C.K. and Alex R., Influence of Carbon Black on Uncompatibilised and Compalibilised SBR/NBR Blends, *Plast. Rubber Compos.*, **30**, 355-362, 2001.
15. Sirisinha C., Baulek-Limchareone S. and Thrunyarittikorn J., Relationships Among Blending Conditions, Size of Dispersed Phase and Oil Resistance in Natural Rubber and Nitrile Rubber Blends , *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1232-1237, 2001.
16. Hepburn C., Hatam E.A., and Ekbal A., The Heat Aging Resistance of Chlorobutyl Rubber Vulcanized with Zinc Oxide alone and with a Zinc Oxide-Tetramethyl Thiuram Disulphide Combination, *Plast. Rubber Proc. Appl.*, **6**, 309-312, 1986.
17. Darestani Farahani H. and Bakhshandeh G.R., Study of the Effect of Aging in Brake Fluid on Physico-mechanical Properties and Thermal Resistance of EPDM Rubber Compunds Containing Various Contents of DCP, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **17**, 299-305, 2005.

# انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

(انجمن پلیمر ایران)

شماره ثبت ۱۰۱۲۰-تأسیس ۱۳۷۶

با توجه به توسعه روزافزون صنایع پلیمری در جهان و نقش حساس و سرنوشت ساز صنایع مزبور در راه دستیابی به استقلال صنعتی و اقتصادی کشور نفت خیز ایران و توجه دولت جمهوری اسلامی به امر سرمایه گذاری و توسعه این صنعت مهم و استراتژیک و افزایش تواناییهای فنی و علمی کشور در این رشته و ضرورت شناساندن همه جانبه این زمینه علمی و ایجاد شرایط لازم جهت رشد و تعالی آموزش و پرورش برای رفع نیازهای کشور، انجمن پلیمر ایران تأسیس شد.

## تعریف و شرایط عمومی (برگرفته از اساسنامه انجمن)

انجمن تابعیت جمهوری اسلامی ایران را دارد و مؤسسه ای غیرانتفاعی و غیرسیاسی است و از تاریخ ثبت دارای شخصیت حقوقی است و رئیس هیئت مدیره آن نماینده قانونی انجمن است. این انجمن صرفاً در زمینه های علمی، پژوهشی و تخصصی و در چارچوب قوانین نظام مقدس جمهوری اسلامی ایران فعالیت می کند و افراد وابسته به آن حق هیچ گونه فعالیت سیاسی به نفع احزاب و گروه های سیاسی را با نام انجمن ندارند. درآمدهای ناشی از ارائه خدمات آموزشی، پژوهشی و مشاوره ای و یاسایر موارد صرف تحقق اهداف انجمن به شرح زیر خواهد شد.

## اهداف

- ۱- شناساندن و معرفی هرچه بیشتر علوم و تکنولوژی پلیمر به جامعه علمی و مردم،
- ۲- ایجاد ارتباط و همکاری بین متخصصان علوم پلیمر، شیمی دانان، مهندسان شیمی و متخصصان دیگری که به نحوی با شاخه پلیمر سر و کار دارند،
- ۳- ایجاد ارتباط علمی با جوامع و مؤسسات علمی و پژوهشی کشور و جهان در زمینه پلیمر،
- ۴- ایجاد ارتباط نزدیک و هماهنگی بین پژوهشگران و واحدهای صنعتی و پژوهشی پلیمری کشور،
- ۵- جهت دادن به پژوهشها با توجه به وضعیت صنایع داخلی برای همسویی با برنامه های اقتصادی و اجتماعی دولت جمهوری اسلامی ایران از طریق ارائه پیشنهاد به دست اندرکاران،
- ۶- ارزیابی برنامه ها و طرحهای آموزشی، پژوهشی، فنی و صنعتی موجود و ارائه پیشنهاد و خدمات لازم،
- ۷- تشویق پژوهشگران، صنعتگران و تجلیل از پژوهشگران و استادان ممتاز،
- ۸- تهیه و انتشار کتب و نشریات علمی و فنی،
- ۹- تشکیل گردهمایی های علمی و صنعتی در سطح ملی، منطقه ای و بین المللی،
- ۱۰- همکاری با دستگاههای اجرایی دولتی و خصوصی و مقامات مسئول در جهت برنامه ریزی آموزشی، پژوهشی و صنعتی،
- ۱۱- ایجاد ارتباط با سایر انجمنهای علمی کشور و
- ۱۲- همکاری در وضع و تدوین استانداردها در زمینه های مختلف پلیمر،



## مزایای عضویت در انجمن پلیمر ایران

- ۱- کمک به پیشرفت علوم و مهندسی پلیمر در ایران توسط اعضای انجمن،
- ۲- دریافت خبرنامه انجمن پلیمر ایران به صورت رایگان،
- ۳- دریافت کتاب نامه پلیمردانان ایران شامل اسامی، تخصص، محل کار، نشانی، کتابها و مقالات ایشان،
- ۴- قرار گرفتن در جریان آخرین اطلاعات درباره سمینارهای ملی و بین المللی،
- ۵- شرکت در دوره های کوتاه مدت، همایشها و کارگاههای آموزشی با تخفیف ویژه،
- ۶- معرفی به انجمنهای علمی ایران و جهان،
- ۷- توصیه نامه و معرفی نامه برای ادامه تحصیل در دانشگاههای داخل و خارج از کشور،
- ۸- بررسی طرحهای تحقیقاتی برای معرفی به جشنواره ها،
- ۹- عضویت در کتابخانه پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران با ۴۰ درصد تخفیف،
- ۱۰- اطلاع از رویدادهای مهم جهان و ایران در زمینه علوم و مهندسی پلیمر،
- ۱۱- امکان مشارکت در بازدیدهای علمی و مراکز تحقیقاتی،
- ۱۲- انعکاس تحقیقات دانشجویی در مجامع صنعتی و تحقیقاتی،
- ۱۳- شرکت در نمایشگاه های تخصصی با تخفیف ویژه،
- ۱۴- تشویق پژوهشگران، صنعتگران و تجلیل از پژوهشگران و استادان ممتاز و
- ۱۵- ارزیابی برنامه ها و طرحهای آموزشی، پژوهشی، فنی و صنعتی موجود و ارائه پیشنهاد و خدمات لازم.

کلیه دانشجویان کارشناسی، کارشناسی ارشد و دکتری، اعضای هیئت علمی دانشگاهها، صنعتگران، محققان و پژوهشگران که در زمینه پلیمر و رشته های وابسته فعالیت می کنند می توانند با تکمیل فرم عضویت انجمن پلیمر ایران به عضویت این انجمن درآمده و از مزایای آن بهره مند شوند.

## فرم درخواست عضویت در انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

(انجمن پلیمر ایران)

شماره ثبت ۱۰۱۲۰. تأسیس ۱۳۷۶

### الف - مشخصات:

نام خانوادگی: نام پدر: شماره شناسنامه: تاریخ تولد: محل صدور:

### ب - وضعیت شغلی:

عضو هیئت علمی  شاغل در صنایع  دانشجو:  کارشناسی  کارشناسی ارشد  دکترا  
سایر مشاغل: محل اشتغال:

### ج - مدارک تحصیلی:

ردیف	مدرک	نام دانشگاه یا مؤسسه	کشور	شهر	رشته تحصیلی	سال اخذ

د - تعداد انتشارات علمی و تحقیقاتی: مقاله: کتاب:

ه - زمینه تخصصی:

و - نشانی کامل پستی:

کشور: استان: شهر: کد پستی: صندوق پستی: تلفن: دورنگار: پیام نگار: اینجانب در فرم بالا تقاضای عضویت در انجمن را دارم.

با قبول اساسنامه انجمن پلیمر ایران و ارسال مدارک لازم و تأیید صحت مراتب یاد شده

تاریخ و امضاء

### مدارک لازم برای عضویت در انجمن پلیمر ایران

- اعلام اسامی ۲ نفر معرف علمی،
- فتوکپی آخرین مدرک تحصیلی همراه با گواهی اشتغال به کار،
- دو قطعه عکس ۳×۴،
- کپی کارت دانشجویی (برای دانشجویان) و
- فیش مبلغ حق عضویت طبق جدول زیر واریز شده به حساب ۲۱۷۵ نزد بانک ملی ایران، شعبه نوشیروان، کد ۸۱۱ تهران.

ردیف	عنوان	مبلغ (ریال)
۱	دانشجویان	۳۰,۰۰۰
۲	اشخاص حقیقی	۱۰۰,۰۰۰
۳	صنایع کوچک	۳۰۰,۰۰۰
۴	صنایع بزرگ و مؤسسات	۱,۰۰۰,۰۰۰

نشانی: تهران، ضلع جنوبی میدان ولیعصر، ابتدای بلوار کشاورز، پلاک ۱۶، طبقه چهارم، صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۶۵۷۸، تلفن: ۸۹۱۷۳۳۳، ۸۸۹۳۸۳۷، ۸۹۱۸۵۸۱-۹ دورنگار: ۸۹۱۷۳۳۳، پیام نگار: [IPS@ippi.org.ir](mailto:IPS@ippi.org.ir)، نشانی اینترنت: [www.ips.org.ir](http://www.ips.org.ir)

## راهنمای تدوین مقاله

از متخصصان و پژوهشگران گرامی دعوت می شود تا مقاله های تحقیقی تازه خود را در زمینه علوم و فناوری پلیمر مطابق با این راهنما تدوین و به دفتر مجله به نشانی زیر ارسال کنند:

تهران، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۶۵۲۸، دکتر حمید میرزاده (مدیر مسئول)

مقاله های تحقیقی ارسالی به مجله علوم و تکنولوژی پلیمر نباید همزمان به جای دیگری برای چاپ فرستاده شده یا قبلاً به چاپ رسیده باشد و پس از پذیرش در این مجله بدون موافقت ناشر به زبان دیگری منتشر نشود.

### ۱- متن مقاله

- ۱-۱- متن مقاله باید در برنامه Word تایپ شود. Word بکار گرفته شده می تواند ۹۷، ۲۰۰۰ یا XP باشد.
- ۲-۱- متن تایپ شده روی دیسکت یا CD به همراه سه نسخه از مقاله (یک نسخه اصلی همراه با عکسهای اصلی و دو نسخه کپی) روی کاغذ A4 به شکل یک رو ارسال شود.

### هیئت تحریریه مجله ترجیح می دهد تا مقالات، عکسها و اشکال آن را به شکل الکترونیکی از طریق email دریافت کند.

- ۳-۱- حاشیه ها از هر طرف ۲/۵ cm باشد و از فونت متوسط با فاصله سطرهای یک در میان برای تایپ استفاده شود.
- ۴-۱- متن مقاله باید شامل بخشهای زیر باشد:
  - عنوان فارسی و انگلیسی مقاله حداکثر در ۱۲ واژه کوتاه و گویا،
  - نام کامل، محل انجام تحقیق و نشانی نویسندگان مقاله در یک صفحه جداگانه آورده شود. در ضمن، شماره تلفن، دورنگار و پیام نگار مولف عهده دار مکاتبات نیز ذکر گردد.
  - چکیده فارسی و انگلیسی مقاله حداکثر تا ۲۰۰ واژه،
  - ۵ واژه کلیدی به فارسی و انگلیسی،
  - بخشهای اصلی متن که به ترتیب شامل: مقدمه، تجربی (مواد، دستگاهها، روشها)، نتایج و بحث، نتیجه گیری، قدردانی و مراجع است. مقاله نباید از ۱۵ صفحه مجله تجاوز کند.
  - ۵-۱- چنانچه برای واژه ای معادل فارسی پیشنهاد شود، واژه انگلیسی در پرانتز و در برابر معادل فارسی در نخستین مورد کاربرد آن آورده شود. پیشنهاد می شود به واژه نامه پلیمر که در آخرین شماره هر سال از مجله علوم و تکنولوژی پلیمر به چاپ می رسد مراجعه شود.
  - ۶-۱- شماره مراجع مورد استفاده به ترتیب و در کنار متن مربوط در داخل کروه آورده شود.
  - ۷-۱- از سیستم واحدهای بین المللی SI در سراسر مقاله استفاده شود.
  - ۸-۱- تمام نمادها و علامتهای اختصاری که برای نشان دادن متغیرها، ثابتها، مقادیر، خواص و غیره استفاده می شود باید در نخستین مورد کاربرد توضیح داده شوند.

### ۲- جدولها و شکلها

- ۱-۲- جدولها و شکلها باید به ترتیب شماره گذاری و در متن ذکر گردد و در پایان مقاله در صفحات جداگانه آورده شود.
- ۲-۲- تمام مقادیر در جدولها باید دارای واحد باشند و مواردی که نیاز به توضیح دارد پس از علامتگذاری به شکل پانویس در زیر جدول آورده شود.
- ۳-۲- مقادیر مورد استفاده در کنار نویس شکل باید دارای واحد باشند و توضیح نمودارها در شکل آورده شود.

- ۴-۲- تمام جدولها و شکلها باید به ترتیب دارای بالانویس و زیر نویس باشند.
- ۵-۲- ذکر مراجع در انتهای توضیح شکل یا جدول در صورتی که کار خود نویسنده نباشد، ضروری است.
- ۶-۲- عکسها باید دارای Resolution تقریبی ۳۰۰dpi باشند و با فرمت TIF، BMP، JPEG آورده شوند.

### ۳- معادلات

- ۱-۳- معادلات ریاضی و واکنشهای شیمیایی به ترتیب در متن شماره گذاری شوند.
- ۲-۳- مکانیسمها که شامل چند واکنش شیمیایی است با عنوان طرح آورده شود و در صورت تعدد شماره گذاری گردد.

### ۴- مراجع

- ۱-۴- کتابها: چگونگی آوردن کتابهای فارسی و انگلیسی در بخش مراجع به ترتیب زیر است:  
نام خانوادگی و نام نویسنده، عنوان کتاب و ناشر آن، محل نشر، نوبت چاپ، شماره صفحه و سال انتشار  
مثال:
- Chang M.T.C., *Functionalization of Polyolefins*, Academic, USA, 209-216, 1994.
- *Industrial Biofouling: Detection, Prevention and Control*, Walker J., Surman S. and Jass J. (Eds.), John Wiley and Sons, New York, 57-63, 2000.
- ۲-۴- مقالات: چگونگی آمدن مقالات به ترتیب زیر است:  
نام خانوادگی و نام نویسنده، عنوان مقاله، نام مجله، شماره جلد، صفحه های ابتدایی و انتهایی مقاله و سال انتشار  
مثال:
- Braun D. and Unvercht R., Modification of Melamine-Formaldehyde Molding with Ethylene/Vinyl Acetate Copolymers, *Angew. Macromol. Chem.*, **22**, 61-87, 1994.
- ۳-۴- مراجع فارسی بکار رفته در متن در قسمت مراجع به زبان انگلیسی آورده شود.  
مثال:  
- کتاب -  
(تألیف)  
- Nikazar M., *Process Control*, 499-520, Amir Kabir University of Technology, Tehran, 1998.
- (ترجمه)  
- Stevens P.M., *Polymer Chemistry: An Introduction*, 2nd ed., Oxford University, 1990 (Translated by Shokravi A. and Khazaie A., Persian, 185-207, Teachers Training University, 2000).
- مقاله -  
- Bahri A.H., Famili M.H.N. and Mohammadi N., Continuous Injection Molding of Thermoplastic Structural Foam, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **16**, 79-87, 2003.

بلافاصله پس از دریافت مقاله ها توسط دفتر مجله به صورت کتبی یا الکترونیکی اعلام وصول می شود. بدیهی است که پس از داوری مقالات، نظرات داوران تلفیق و برای مؤلفان ارسال می گردد. بنابراین، از مؤلفان تقاضا می شود تا ضمن مشخص کردن محل اعمال نکات داوری در متن با رنگ شاخص، مقاله اصلاح شده را به شکل نسخه کتبی همراه با دیسکت یا CD آن یا به صورت الکترونیکی به دفتر مجله ارسال کنند.



لطفاً قبل از تنظیم فرم اشتراک به نکات زیر توجه فرمایید:

- ۱ - مجله علوم و تکنولوژی پلیمر به زبان فارسی، به صورت دوماهانه با ۶ شماره در سال منتشر می شود.
- ۲ - بهای اشتراک سالانه با احتساب هزینه پست به قرار زیر است:

مجله	ایران	خاورمیانه	آسیا، اروپا، شمال آفریقا	آمریکا، آفریقا، استرالیا، خاور دور
علوم و تکنولوژی پلیمر	۳۵۰۰۰ ریال	۴۶۰۰۰ ریال	۵۲۰۰۰ ریال	۵۶۰۰۰ ریال

۳ - بهای اشتراک را به حساب شماره ۹۰۰۲۴ به عنوان تمرکز وجوه درآمد اختصاصی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران نزد بانک ملی، شعبه نوشیروان، کد ۸۱۱ تهران واریز و رسید آن را به دفتر مجله ارسال فرمایید.

۴ - دانشجویان می توانند با ارائه تصویر کارت دانشجویی از ۲۵٪ تخفیف ویژه استفاده کنند.

نشانی: تهران، ضلع جنوبی میدان ولیعصر، ابتدای بلوار کشاورز، پلاک ۱۶، طبقه چهارم، صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۶۵۷۸

تلفن: ۸۹۱۷۳۳۳، ۸۸۹۳۸۳۷، ۸۹۱۸۵۸۸-۹، دورنگار: ۸۹۱۷۳۳۳

نشانی اینترنت: www.ips.org.ir

پیام نگار: ips@ips.org.ir

نام خانوادگی ..... نام ..... رشته تحصیلی .....

شماره اشتراک ..... بابت اشتراک تعداد ..... نسخه از شماره های ..... تا ..... سال .....

نشانی .....

کد پستی ..... صندوق پستی ..... تلفن .....



لطفاً قبل از تنظیم فرم اشتراک به نکات زیر توجه فرمایید:

- ۱ - مجله Iranian Polymer Journal به زبان انگلیسی، به صورت دوماهانه با ۶ شماره در سال منتشر می شود.
- ۲ - بهای اشتراک سالانه با احتساب هزینه پست به قرار زیر است:

مجله	ایران	خاورمیانه	آسیا، اروپا، شمال آفریقا	آمریکا، آفریقا، استرالیا، خاور دور
Iranian Polymer Journal	۷۱۴۰۰ ریال	۲۶۰ دلار	۲۵۷ دلار	۲۶۵ دلار

۳ - بهای اشتراک را به حساب شماره ۹۰۰۲۴ به عنوان تمرکز وجوه درآمد اختصاصی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران نزد بانک ملی، شعبه نوشیروان، کد ۸۱۱ تهران واریز و رسید آن را به دفتر مجله ارسال فرمایید.

۴ - دانشجویان می توانند با ارائه تصویر کارت دانشجویی از ۲۵٪ تخفیف ویژه استفاده کنند.

نشانی: تهران، کیلومتر ۱۵ بزرگراه تهران - کرج، شهرک پژوهش، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۵۹، کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵

تلفن: ۴۵۸۰۰۵۱ و ۱۹-۴۵۸۰۰۰۰؛ دورنگار: ۴۵۸۰۰۵۲ و ۲۳-۴۵۸۰۰۲۱، پیام نگار: IPJ@ippi.ac.ir

نام خانوادگی ..... نام ..... رشته تحصیلی .....

شماره اشتراک ..... بابت اشتراک تعداد ..... نسخه از شماره های ..... تا ..... سال .....

نشانی .....

کد پستی ..... صندوق پستی ..... تلفن .....



برس

تاریخ: ۱۹/۰۵/۸۳  
شماره: ۲/۶۶۰۸  
پیوست

**دانشگاهها:** ۱- اراک ۲- ارومیه ۳- اصفهان ۴- الزهرا «س» ۵- ایلام ۶- بوعلی سینا ۷- بیرجند ۸- بین المللی امام خمینی (ره) ۹- پیام نور ۱۰- تبریز ۱۱- تربیت مدرس ۱۲- تربیت معلم ۱۳- تربیت معلم آذربایجان ۱۴- تربیت معلم سبزوار ۱۵- تهران ۱۶- جامعه علمی - کاربردی ۱۷- خلیج فارس ۱۸- علوم و فنون دریایی خرمشهر ۱۹- رازی ۲۰- زابل ۲۱- زنجان ۲۲- سمنان ۲۳- سیستان و بلوچستان ۲۴- شهرکرد ۲۵- شهید باهنر کرمان ۲۶- شهید بهشتی ۲۷- شهید چمران اهواز ۲۸- شیراز ۲۹- صنعتی اصفهان ۳۰- صنعتی امیرکبیر ۳۱- صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی ۳۲- صنعتی سهند تبریز ۳۳- صنعتی شاهرود ۳۴- صنعتی شریف ۳۵- علامه طباطبایی ۳۶- علم و صنعت ایران ۳۷- علوم پایه دامغان ۳۸- علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان ۳۹- فردوسی مشهد ۴۰- قم ۴۱- کاشان ۴۲- کردستان ۴۳- گیلان ۴۴- لرستان ۴۵- مازندران ۴۶- محقق اردبیلی ۴۷- ولیعصر (عج) رفسنجان ۴۸- هرمزگان ۴۹- هنر ۵۰- یزد ۵۱- هنر اصفهان ۵۲- هنر اسلامی تبریز ۵۳- یاسوج

**پژوهشگاهها:** ۱- بین المللی زلزله شناسی و مهندسی زلزله ۲- پلیمر و پتروشیمی ایران ۳- علوم انسانی و مطالعات فرهنگی ۴- دانش های بنیادی ۵- مواد و انرژی ۶- فناوری تهران  
**پژوهشکده ها:** ۱- تربیت بدنی و علوم ورزشی ۲- صنایع رنگ ایران ۳- هوافضا

**مراکز:** ۱- آموزش عالی دریانوردی و علوم دریایی چابهار ۲- اطلاعات و مدارک علمی ایران ۳- بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی ۴- تحقیقات علمی کشور ۵- تحصیلات تکمیلی در علوم پایه زنجان ۶- پژوهشهای شیمی و مهندسی شیمی ایران ۷- ملی تحقیقات مهندسی ژنتیک و تکنولوژی زیستی ۸- مطالعات و همکاریهای علمی بین المللی ۹- ملی اقیانوس شناسی ۱۰- نشر دانشگاهی ۱۱- مطالعات و پژوهشهای جمعیتی آسیا و اقیانوسیه ۱۲- مرکز پژوهشی اختر فیزیک در مراغه

**پارکهای علم و فناوری استان:** ۱- آذربایجان شرقی ۲- یزد ۳- سمنان ۴- مرکزی ۵- گیلان ۶- خراسان ۷- فارس  
۱- کتابخانه منطقه ای علوم و تکنولوژی شیراز ۲- بنیاد دانشنامه بزرگ فارسی ۳- شهرک علمی و تحقیقاتی اصفهان ۴- مؤسسه پژوهش و برنامه ریزی آموزش عالی ۵- مؤسسه پژوهش حکمت و فلسفه ایران ۶- مؤسسه پژوهشی حوزه و دانشگاه ۷- سازمان مطالعه و تدوین کتب علوم انسانی (سمت) ۸- سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران

با توجه به سئوالات مطروحه در خصوص نحوه ارزشگذاری مقالات علمی - پژوهشی موضوع ماده ۲ آیین نامه ارتقای هیات علمی یادآور می شود:

۱- در دادن امتیاز به مقالات مذکور و همچنین اعمال سیاستهای تشویقی اعم از مادی و معنوی صرفاً کیفیت مقاله و اعتبار مجله مورد توجه قرار می گیرد و داخلی یا خارجی بودن مجله و ثبت بودن و نبودن آن در مجموعه ISI یا سایر فهرست ها تأثیری در این ارزشگذاری نخواهد داشت.

۲- کلیه مجلات علمی - پژوهشی که در داخل کشور به زبان فارسی یا به زبان خارجی انتشار می یابند با رعایت شرایط مربوط می توانند در مجموعه ISI و یا سایر فهرست ها قرار گیرند. بنابراین توصیه می شود ناشرین نسبت به ثبت مجلات داخلی در فهرست مورد نظر اقدام کنند و از این طریق امکان استفاده از این فرصت برای نویسندگان مقالات علمی در مجلات داخلی را نیز فراهم سازند.

با آرزوی توفیق الهی  
دکتر جعفر توفیقی

### **Manufacture of Magneto-rheological Actuator Based on Silicon Rubber**

**S.A. Motazed, M. Kokabi and M.H.N. Famili**

**Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modarres University, P.O. Box: 14115/143, Tehran, I.R. Iran**

Actuators and sensors are the main components of a robot. Although the production of magneto-rheological actuators based on Newtonian fluids is commercially developed, yet it still suffers from the sedimentation of magnetic particles under stagnation or time duration condition. Polymeric gels more or less combat these problems, but they have some limitations mainly lacking mechanical strength. The use of polymeric elastomers eliminates both of these faults and provides the potential for manufacturing a practical actuator with reasonable mechanical strength without any sedimentation of magnetic particles. Recently, these properties have generated some interests in performing research works on polymeric elastomer actuator. In this work, a magneto-rheological actuator based on silicon rubber containing NdFeB magnetic particles is invented and the effect of important parameters such as magnetic particles loading and intensity of magnetic field on actuator behavior with constant geometry is investigated. The results show that the sample containing 25phr magnetic powders is in closest agreement with the theoretical estimations.

37-43

### **Investigation on Crystallinity Changes of Amine - treated Polyester Fibers Using XRD and FTIR**

**M. Youssefi and S. Borhani**

**Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, Postal Code:84156/83111, Isfahan, I.R. Iran**

There are different chemicals that can be used to modify the properties of polyester (PET) fibers. Among these chemicals amines are also employed to study the structure of PET fibers. In this research the structure of methylamine-treated of partially oriented (POY) and fully oriented (FOY) PET filaments was investigated using X-ray diffraction and infrared spectroscopy. X-ray diffraction patterns show the differences in crystallinity and crystallite orientation of treated polyester filaments very well. In short aminolysis duration times, the reaction takes place in amorphous regions and crystallinity increases to a small extent, but as aminolysis duration time increases so does the crystallinity with a higher rate. Generally, it can be concluded that aminolysis treatment increases the crystallinity index, crystalline order index and longer treatment times leading to a higher crystallite size of PET filaments.

45-51

### **Effect of Formulation on Mechanical Properties and Oil Resistance of NBR Compounds**

**T. Darestani Farahani, G.R. Bakhshandeh and M. Zahmaty**

**Rubber Processing and Engineering Group, Processing Faculty, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box:14965/115, Tehran, I. R. Iran**

NBR Compounds with different formulations (filler, oil and other additives) were prepared and compression moulded at 160°C. The effect of formulation on the mechanical properties, oil resistance and oil sorption mechanism in motor oil for 72 h at 150°C were investigated. In this research we sought to design a formulation based on NBR for automotive applications. The result show that using a blend of silica and carbon black is better than a silica or carbon black alone to achieve optimum mechanical properties and oil resistance. NBR Vulcanizates containing mineral aromatic oil have better mechanical properties and oil resistance than vulcanizates containing dioctyl phthalate.

53-60

production of polyacrylonitrile / polyaniline blends a bench scale wet spinning apparatus has been set up. Fibers from polyacrylonitrile and polyaniline of various blends ratios are produced. Some physical and electrical resistance of these filaments are examined. The threshold limit for conductance in the blend was 0.16% of polyaniline. The higher concentration of polyaniline enhances the conductivity at the expense of the mechanical properties. The physical and mechanical behaviors of the filaments are discussed.

9-17

### **Synthesis and Characterization of Hybrid Organic-inorganic Nanocomposite Coatings Based on Tetramethoxysilane and Epoxy Resin by Sol - gel Method**

**N.Farhadyar<sup>1</sup>, A. Rahimi<sup>2</sup> and A. Ershad Langroudi<sup>3</sup>**

**1. Department of Chemistry, Islamic Azad University, P.O. Box: 19585/936, Tehran, I.R. Iran**

**Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2. Department of Polymer Science and Catalysts, Faculty of Science,**

**3. Department of Color, Resin and Surface Coatings, Faculty of Processing, P.O. Box: 14965/115, Tehran, I. R. Iran**

Inorganic-organic hybrid (nanocomposite) coatings has found many applications, due to good mechanical, anti - abrasive and anti-corrosion properties. These hybrids are considered appropriate alternatives to chromated coatings for protection of aluminum surface, because they exhibit good adhesion properties for metal surfaces, resistance to corrosion and abrasion and thermal stability. These coatings consist of interpenetrating organic-inorganic networks. Inorganic phase consists of tetramethoxysilane (TMOS) and organic phase consists of epoxy resin and aromatic amine curing agent. This inorganic-organic hybrid is formed by sol-gel process. In this work, the hybrid was coated on the 1050 aluminum alloy substrate by dip coating method, and then the reaction between the inorganic-organic hybrid and substrate, and formation of C-O-Si bonds have been characterized by FTIR and ATR. Thermal stability of coatings were studied by thermal gravimetric analysis and simultaneous thermal analysis. The distribution of inorganic particles in these hybrid coatings has been studied by scanning electron microscopy. The range of particle size was measured as 20-100 nm. The transparency of the film was confirmed by UV-visible. The adhesion strength of these hybrid coatings was observed by cross-cut and corrosion resistance by salt spray method and moisture test.

19-27

### **Natural and Synthetic Polymers Effect on Rate of Granulation in UASB System**

**H. Ganjidoust and B. Ayati**

**Environmental Group, Civil Engineering Department, Faculty of Engineering, Tarbiat Modarres University, P.O.Box:14155/4838, Tehran, I.R. Iran**

In recent years, the uses of polymers have been extended in different parts of water and wastewater treatment plants and every year millions of dollars are paid for their improvement. In wastewater treatment polymers are used mainly on coagulation-flocculation, filtration and sludge dewatering steps. The use of polymers in rapid granulation is one of the new fields. The purpose of this study was to investigate the effect of three polymers including chitosan, HE and PEI on granulation considering their dosage and efficiency on wood fiber wastewater treatment using UASB in lab-scale. In order to examine the polymer effects on granulation, equal concentration of chitosan, HE and PEI were added to a definite volume of anaerobic sludge. The results indicated that HE produced more granules that were also larger, denser and more definite as compared to other polymers used in this study. It has also been observed that the supernatant liquid is clearer. But, by increasing chitosan concentration the granules become bigger. After 8 months of study, the COD removal efficiency has been increased from 50% to over 90%. This means that after granule formation and system adaptation to industrial wastewater, UASB can treat the wastewater with the organic loading rate of 1 to 10 kg/m<sup>3</sup>d.

29-35



# IRANIAN JOURNAL OF POLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY

*Volume 18, Number 1, April-May 2005, Issue No. 75, 72 Pages, Bimonthly*

## ABSTRACTS

### **Intermolecular Forces and Interaction in NBR, SBR, EPDM and NR Elastomers and their Use in the Study of Apparent Viscosity of SBR/NR Blends**

**M. A. Semsarzadeh and Z. Hashemi**

**Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modarres University, P.O.Box:14115/143, Tehran, I. R. Iran**

Intermolecular forces of elastomers of NBR, SBR and NR and their important use in the study of the physical properties and specially the apparent viscosity of SBR/NR elastomers have not been reported. In this study, the suggested interaction forces, adhesion energy, cohesion and solubility in the mixing of elastomers, and thermodynamics, interfacial relations and layer thickness in SBR / NR, EPPM/NBR are studied and compared. The weight percent of SBR/NR is used to calculate and comparison is made with viscosity from different speeds.

3-7

### **Electrically Conductive Fibers of Polyaniline and Polyacrylonitrile Blend**

**M. Nouri<sup>1</sup>, M. Haghighat Kish<sup>2</sup> and A.A. Entezami<sup>3</sup>**

**1. Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, Gilan University, P.O. Box:3756, Rasht, I.R. Iran**

**2. Department of Textile Engineering, Amir Kabir University of Technology, P.O. Box:15875/4413, Tehran, I.R. Iran**

**3. Faculty of Chemistry, Tabriz University, Postal Code:51664, Tabriz, I.R. Iran**

The utility of conjugated conductive polymers, having a combination of properties between metals and plastics depend on their potentialities in a number of growing technologies. Considering the properties of the conductive polymers and a spinnable polymers, polyaniline and polyacrylonitrile have been employed for wet spinning. For filament

---

***Khojasteh M. (PhD)***

---

IBM Corp., Hopewell Junction, New York, 12533, USA

E-mail: khojast@us.ibm.com

---

***Kokabi M. (PhD)***

---

Department of Polymer Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran, I.R. Iran

E-mail: mehrir@modares.ac.ir

---

***Mallakpour S. (PhD)***

---

Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, I.R. Iran

E-mail: mallak@cc.iut.ac.ir

---

***Mehrabzadeh M. (PhD)***

---

Department of Plastics, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, I.R. Iran

E-mail: mmehrabzadeh@yahoo.com

---

***Mirzadeh H. (PhD)***

---

Department of Polymeric Biomaterials, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, I.R. Iran

E-mail: h.mirzadeh@ippi.ac.ir

---

***Mohammadi N. (PhD)***

---

Department of Polymer Engineering, Amir Kabir University of Technology, Tehran, I.R. Iran

E-mail: mohammadi@cic.aut.ac.ir

---

***Morshedian J. (PhD)***

---

Department of Plastics, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, I.R. Iran

E-mail: j.morshedian@ippi.ac.ir

---

***Nasehi V. (PhD)***

---

Department of Chemical Engineering, Loughborough University, Leicestershire, UK

E-mail: v.nasehi@lboro.ac.uk

---

***Nekoomanesh M. (PhD)***

---

Faculty of Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, I.R. Iran

E-mail: m.nekoomanesh@ippi.ac.ir

---

***Rafizadeh M. (PhD)***

---

Department of Polymer Engineering, Amir Kabir University of Technology, Tehran, I.R. Iran

E-mail: mehdi@aut.ac.ir

---

***Rahimi A. (PhD)***

---

Department of Polymer Science and Catalysts, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, I.R. Iran

E-mail: a.rahimi@ippi.ac.ir

---

***Semsarzadeh M.A. (PhD)***

---

Department of Polymer Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran, I.R. Iran

E-mail: semsarzadeh@modares.ac.ir

---

***Tamaddon F. (PhD)***

---

Division of Waste Management and Recovery, Department of Water Resources Engineering, Lund University (TVRL), Lund, Sweden

E-mail: feraydoon.tamaddon@tvrl.lth.se

---

***Tamami B. (PhD)***

---

Department of Chemistry, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz, I.R. Iran

E-mail: tamami@chem.susc.ac.ir

---

***Tcharkhtchi A. (PhD)***

---

Laboratoire de Transformation et Vieillessement des Polymères ENSAM, Paris, France

E-mail: ltvp@paris.ensam.fr

---

***Vasheghani E. (PhD)***

---

Department of Polymer Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran, I.R. Iran

E-mail: evf@modares.ac.ir

# IRANIAN JOURNAL OF POLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY

Volume 18, Number 1, April-May 2005, Issue No. 75, 72 Pages, Bimonthly

## Advisory and Editorial Board

### **Afshar Taromi F. (PhD)**

Department of Polymer Engineering, Amir Kabir University of Technology,  
Tehran, I.R. Iran

E-mail: afshar@aut.ac.ir

### **Abbasi Abianeh A. (MS)**

Kerman Tire and Rubber Co., Tehran, I.R. Iran

E-mail: abbassi-dm@barez-tires.com

### **Bakhshandeh G.R. (PhD)**

Department of Rubber Engineering and Processing, Iran Polymer and  
Petrochemical Institute, Tehran, I.R. Iran

E-mail: g.r.bakhshandeh@ippi.ac.ir

### **Banihashemi A. (DSc)**

Department of Chemistry, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz, I.R.  
Iran

E-mail: banihashemi@susc.ac.ir

### **Barikani M. (PhD)**

Department of Polyurethanes and Special Substances, Iran Polymer and  
Petrochemical Institute, Tehran, I.R. Iran

E-mail: m.barikani@ippi.ac.ir

### **Beheshty M.H. (PhD)**

Department of Composites, Faculty of Processing, Iran Polymer and  
Petrochemical Institute, Tehran, I.R. Iran

E-mail: m.beheshty@ippi.ac.ir

### **Entezami A.A. (DSc)**

Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, I.R. Iran

E-mail: aaentezami@yahoo.com

### **Ghoreishy M.H. (PhD)**

Department of Rubber Engineering and Processing, Iran Polymer and  
Petrochemical Institute, Tehran, I.R. Iran

E-mail: m.h.r.ghoreishy@ippi.ac.ir

### **Haghighat-Kish M. (PhD)**

Department of Textile Engineering, Amir Kabir University of Technology,  
Tehran, I.R. Iran

E-mail: mhkish@aut.ac.ir

### **Katbab A.A. (PhD)**

Department of Polymer Engineering, Amir Kabir University of Technology,  
Tehran, I.R. Iran

E-mail: katbab@cic.aut.ac.ir