

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران جنوب (دانشکده تحصیلات تکمیلی)

سمینار برای دریافت درجه کارشناسی ارشد "M.Sc"

مهندسی پلیمر - صنایع پلیمر

عنوان:

بررسی روشهای فرایندی و آماده سازی نانو کامپوزیت های پلیمری



فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده
۲	مقدمه
	فصل اول: کلیات
۷	۱-۱- مقدمه
۸	۱-۲- ساختار سیلیکاتهای لایه ای
۱۱	۱-۳- ساختار نانوکامپوزیت های پلیمری
۱۶	۱-۴- عوامل سازگار کننده
۱۶	۱-۴-۱- آمینو اسیدها
۱۶	۱-۴-۲- آلکیل آمینها
۱۷	۱-۴-۳- آداکتها
۱۸	۱-۴-۴- پلی اتر آمینها
۱۸	۱-۴-۵- دی هیدرو ایمیدازولینها
۱۸	۱-۴-۶- سیلانها

۱۹ ۷-۴-۱- دیگر عوامل سازگار کننده

فصل دوم: مشخصه های ساختاری

۳۹ ۱-۲- بلورینگی

۲۱ ۲-۲- توزیع لایه های سیلیکاتی

۲۲ ۳-۲- ظرفیت حرارتی ویژه

۲۲ ۴-۲- درجه حرارت انتقال شیشه ای

۲۳ ۵-۲- نرخ تغییرات جرم با افزایش درجه حرارت

فصل سوم □ انواع واکنشهای خاک رس

۲۵ ۱-۳- مقدمه

۲۶ ۲-۳- خاک رس در محلولهای آبی

۲۷ ۳-۳- واکنش با کاتیونها

۲۸ ۴-۳- واکنش با سطوح سیلیسیلیک آنیونی

۲۸ ۵-۳- واکنش با گروه های OH

۲۸ ۶-۳- خاک رس در محلولهای آلی قطبی

۲۹ ۷-۳- جذب مولکولهای آلی توسط خاک رس آلی

فصل چهارم : ساخت نانوکامپوزیت های پلیمر-سیلیکات لایه ای

۳۲ ۱-۴- پلیمر شدن درجا

۳۴ ۲-۴- روش محلول

- ۳۵ - ۱-۲-۴ - در هم فرو رفتگی
- ۳۶ - ۱-۱-۲-۴ - در هم فرو رفتگی به وسیله حلال و محلول
- ۳۷ - ۲-۱-۲-۴ - در هم فرو رفتگی به وسیله کاتیونهای آلی
- ۳۹ - ۳-۱-۲-۴ - در هم فرو رفتگی به وسیله مایعات آلی
- ۴۱ - ۴-۱-۲-۴ - در هم فرورفتگی دو مرحله ای
- ۴۲ - ۵-۱-۲-۴ - در هم فرورفتگی به وسیله سیلاسیون
- ۴۲ - ۶-۱-۲-۴ - در هم فرو رفتگی با ترکیبات اپوکسی
- ۴۳ - ۷-۱-۲-۴ - در هم فرو رفتگی با آنیونهای آلی
- ۴۳ - ۲-۲-۴ - لایه لایه شدن
- ۴۵ - ۱-۲-۲-۴ - پلیمریزاسیون در حضور خاک رس
- ۴۶ - ۲-۲-۲-۴ - استفاده از روش محلول جهت تهیه نانو کامپوزیت بر پلی آیماید
- ۴۷ - ۳-۲-۲-۴ - تهیه نانو کامپوزیتها پلیمری بز پایه اپوکسی
- ۴۸ - ۳-۴ - نفوذ مذاب
- ۵۰ - ۴-۴ - تشکیل در جای لایه های سیلیکاتی

فصل پنجم: رئولوژی

- ۵۲ - ۱-۵ - مقدمه
- ۵۳ - ۲-۵ - بررسی رفتار جریان مذاب نانوکامپوزیتهای پلیمری در چند فازی ها
- ۵۴ - ۳-۵ - شباهت میان رفتار مذاب نانو کامپوزیتهای پلیمری و جریان بلور مایع
- ۵۵ - ۴-۵ - تاثیر رطوبت روی رفتار جریان مذاب نانو کامپوزیتهای پلیمری

- ۵-۵- تاثیر مقدار کرنش روی رفتار جریان نانو کامپوزیت‌های پلیمری ۵۶
- ۵-۶- تاثیر تنش نسلیم روی رفتار جریان سیال ۵۶
- ۵-۷- تأثیر جهت گیری روی رفتار جریان مذاب نانو کامپوزیت های پلیمری ۵۸
- ۵-۸- استفاده از *FTR* جهت بررسی رفتار جریان مذاب نانو کامپوزیت های پلیمری ۵۹

فصل ششم : نانو کامپوزیت های گرماسخت

- ۶-۱- مقدمه ۶۲
- ۶-۲- نانو کامپوزیت های گرما سخت بر پایه اپوکسی ۶۲
- ۶-۳- نانو کامپوزیت های گرما سخت بر پایه پلی استر غیر اشباع ۶۴
- ۶-۴- نانو کامپوزیت های گرما سخت بر پایه پلی یورتان ۶۵
- ۶-۵- نانو کامپوزیت های گرما سخت بر پایه رزین فنولیک ۶۷
- نتیجه گیری ۷۰
- مراجع فارسی ۷۱
- مراجع لاتین ۷۲

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۱۰	شکل ۱-۱: مدل آرایش زنجیرهای لایه سیلیکاتی
۱۰	شکل ۲-۱: ساختار میکرونی مونت موریلونیت
۱۱	شکل ۳-۱: SEM مونت موریلونیت
۱۲	شکل ۴-۱: انواع مختلف ساختار نانو کامپوزیتی
۱۳	شکل ۵-۱: نمودار XRD انواع نانو کامپوزیت ها
۲۶	شکل ۱-۳: زمان جذب Na در واکنش جابجائی به وسیله کاتیون
۳۲	شکل ۱-۴: پلیمر شدن درجا
۳۴	شکل ۲-۴: شکل شماتیک روش پلیمر شدن در جا
۳۴	شکل ۳-۴: روش محلول
۳۸	شکل ۴-۴: اندازه فضای میان لایه های خاک رس هنگام استفاده از نمک آمونیوم
۴۷	شکل ۵-۴: ضریب انبساط حرارتی PI شامل ۲۰-۰ درصد وزنی MMT
۴۹	شکل ۶-۴: روش نفوذ مذا ب
۵۵	شکل ۱-۵: ناحیه جریان مذا ب در LCP نماتیک
۵۷	شکل ۲-۵: بررسی فرکانس مورد نیاز برای ایجاد تنش شکست در PANC

- شکل ۳-۵: TEM برای PANC که در آن صفحات بشقابی شکل MMT جهت گیری کرده ۵۸
- شکل ۴-۵: بررسی خواص PANC توسط FTR ۶۰
- شکل ۱-۶: شکل شما تیک واکنش پخت اپوکسی - ۱ نیدرید ۶۴
- شکل ۲-۶: بررسی رفتار رزین فنولیک پخت شده در دماهای متفاوت با FTIR ۶۸
- شکل ۳-۶: TEM یک نمونه پخت شده رزین اپوکسی ۶۹
- شکل ۴-۶: نمودار آزمایش (X-RAY) برای رزین فنولیک در هم فرو رفته ۶۹

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۸	جدول ۱-۱: مثالهایی از بلور های لایه ای به عنوان نانو
۹	جدول ۲-۱: ساختار شیمیایی فیلو سیلیکات های لایه ای
۱۴	جدول ۳-۱: مثال هایی از مهمترین نانو کامپو زیت های تجاری
۵۴	جدول ۱-۵: تفاوت میان جریان مذاب تک فازها و چند فازها
۶۷	جدول ۱-۶: بررسی ضخامت بین لایه ها و نفوذ پذیری اکسیژن برای نانو کامپوزیتهای پلی یورتانی

چکیده

در این تحقیق به توصیف و معرفی انواع نانو کامپوزیتها و بررسی انواع آنها و مقایسه آنها بایکدیگر پرداخته شده ، سپس به تاریخچه نانو کامپوزیت ها و کاربرد آنها در صنعت و بررسی ساختار و چگونگی شکل گیری تمام عوامل و پارامترهای تأثیرگذار روی ساختمان نانو کامپوزیت های پلیمری پرداخته خواهد شد.

در ادامه به معرفی انواع روشهای تهیه نانو کامپوزیت ها پرداخته شده و بررسی و شرح در مورد انواع توزیعهایی که در روش محلول وجود دارد پرداخته می شود. انواع روشهای تهیه مورد استفاده در روش محلول و چگونگی واکنش بین اجزاء جهت تهیه نانو کامپوزیت های مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

رئولوژی و عوامل موثر بر آن مانند رطوبت و کرنش و... مورد بررسی قرار می گیرد.

در آخر هم به معرفی نانو کامپوزیت های گرما سخت و بررسی چگونگی تشکیل این نوع کامپوزیت ها و عوامل موثر بر آنها خواهیم پرداخت.

مقدمه

PARSETHYLENE KISH

مقدمه

نانو کامپوزیت ها دسته ی جدیدی از کامپوزیت ها هستند که پرکننده های مورد استفاده در زمینه پلیمری آنها دارای حداقل بعدی در حدود ۱ تا ۱۲ نانومتر را دارا می باشد [۱]. نانو کامپوزیت ها موادی هستند که از لحاظ فاز پیوسته دارای تنوع زیادی می باشند ، و فاز پیوسته این مواد خود می تواند تک فاز و یا چند فاز باشد و یا شامل مواد پرکننده اضافی باشد تا برای مثال منجر به افزایش مکانیکی ماده شوند [۱].

نانو کامپوزیت ها با توجه به فاز پیوسته خود به سه دسته اصلی تقسیم می شوند [۱]:

الف- نانو کامپوزیت های پلیمر (PNC)

ب- نانو کامپوزیت های سرامیکی (CNC)

ج- نانو کامپوزیت های فلزی (MNC)

نانو کامپوزیت های پلیمری نیز با توجه به بعد ذرات نانو به سه نوع اصلی تقسیم میشوند [۱]:

الف- نانو کامپوزیت های هم بعد

وقتی هر سه بعد فاز پراکنده در محدوده نانومتر باشد به آن نانوهای هم بعد اطلاق می شود مانند سیلیکات های کروی ، در این نوع ذرات نانودریک فرم ویا در یک قالب قرار دارند . و اغلب دارای فرآیند سل ژل می باشند (*In situ sol – Gel*)

ب- نانو کامپوزیت های دو بعدی :

وقتی دو بعد فاز پراکنده در محدوده نانو باشد و بعد سوم بزرگتر و دارای ساختاری کشیده باشد ذرات نانومتری دوبعدی نام دارد مثل لوله های نانو کربنی (*nanocarbon tube*) و الیاف

مویین (*Whiskers*) از مشخصه های اصلی این مواد دانسیته پایین و خواص مکانیکی بسیار بالا می باشد .

ج- نانو کامپوزیت های تک بعدی :

در این گروه فاز پراکنده دارای یک بعد در اندازه ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر است ، و پرکننده های در یک فرم می باشند و بصورت صفحه یا ورقه که فقط ضخامتی در حدود چند نانومتر دارند .مانند پلیمرهای با لایه های بلوری (*Polymer – Layer- Crystal*) که با نفوذ زنجیره های پلیمری یا مونومرهای بین بلورهای لایه ای تهیه می شود و این سیستم اصلی تولید در صنعت می باشد .[۲]

اما ذرات نانو نیز از لحاظ شکل خود به انواع مختلفی تقسیم می شوند که هر کدام کاربرد خاصی دارند که در زیر به بعضی از آنها اشاره شده است [۱]:

الف- صفحه ای ب - لیفی ج- لوله ای د- کره ای و - سایر موارد

برای مثال ، اغلب برای بالا بردن خواص مکانیکی و دادن خواص ضد نفوذ پذیری از ساختار صفحه ای استفاده می شود و برای بهبود سختی و استحکام نانوهای لیفی ترجیح داده می شود در صورتی که برای بهبود خواص نوری و الکتریکی از کروی استفاده می شود . در حال حاضر با اضافه کردن پرکننده های معمولی به کامپوزیت ها برهم کنشی بین آنها وجود ندارد اما با کوچک شدن این ذرات تمایلشان به ملکول های مجاور بیشتر و علاقه زیادی برای ایجاد اتصالات قوی پیدا می کنند و اگر این کوچکی در حد نانو شود این اتصالات بسیار قوی می شود و نام تقویت کننده نانو(*nano reinforcement*)رامیگیرند [۴].

مهم ترین ویژگی این نانو کامپوزیت ها بهبود خواص درمقادیر کم تقویت کننده است که اصولاً این مقدار ۱ تا ۵ درصد حجمی ماده اصلی می باشد که می تواند خواص فیزیکی را تا ۷۰٪ بهبود

بخشد که متدوال ترین تقویت کننده خاک رس می باشد که باعث ایجاد سطحی شفاف ، کاهش تصاعدی ویسکوزیته، کم کردن دانسیته، کم کردن قابلیت اشتعال ، نفوذ پذیری کم و افزایش خواص فیزیکی مکانیکی می شود و یکی دیگر از نتایج خوب استفاده از از این مواد این است که نیاز به تعدیل کننده و سازگار کننده ندارد . هدف در این تحقیق بررسی نانوکامپوزیت های پلیمری می باشد اما نگاهی گذرا به نانو کامپوزیت های فلزی نیز خواهد شد . نانو ذرات آهن ، کبالت و نیکل تهیه می شود و تحت یک عملیات حرارتی با هیدروژن و سیلیکات که دارای ۰/۱٪ تا ۲۰٪ جرم وزنی ماده می باشد و کاتیونها و آنیونهای فلزی فرایند می شود . در این زمینه از ژل های سیلیکاتی استفاده می شود در ابتدا گاز هیدروژن نفوذ کرده وسایز ژل ها راکاهش می دهد وخواص مغناطیسی از خود نشان میدهد و در آخر رفتار *Super- paramagnetic* از خود نشان میدهند . [۱]

فصل اول

(کلیات)

PARSETHYLINE KISH

۱-۱- مقدمه:

شروع فرایند درهم رفتن لایه های خاک رس از سال ۱۹۳۰ شروع شد و شروع کاربردی آن برای بدست آوردن و تهیه نوعی کاغذ خاص بوده و پایه آن واکنش $H_2O + Na_4P_2O_7$ با گروههای OH دار در فشار بالا می باشد. در حدود سال ۱۹۳۹ تورم لایه های نانو را افزایش دادند و در سال ۱۹۵۰ برای کار روی ورق های چهار لایه آلومینوم کلراید این روش توسعه یافت و ذرات خاک رس اصلاح شده توسط شرکت NL تجاری شد و اولین کاربرد آن برای تقویت الاستومرها بود و در سال ۱۹۶۱ با لاتکس های پلیمری و $LDPE$ ترکیب شده و بحث روی استفاده در PS , PVC نیز شروع شد. شرکت تویوتا نیز از این علم و صنعت دور نماند و حق انحصاری تولید و پلیمریزاسیون مونومرهای ونیلی و استایرن را در حضور نانو ذرات در سال ۱۹۸۴ بدست آورد و در نهایت در سال ۱۹۹۸ سه روش انحصاری برای کار با این نانو ذرات را ثبت کرد [۱].

الف- کار با سوسپانسیون خاک رس های اصلاح شده و $Na_6P_6O_{18}$ در محلول های آبی در دمای ۹۰-۵۰ درجه سانتیگراد همراه با ارگانوسیلان که باعث افزایش فضای لایه ای تا ۵ نانومتر می شود.

ب- اختلاط خاک رس های اصلاح شده با مونومرهای اولیه که پلیمر می شوند.

ج- اختلاط خاک رس های اصلاح شده در ماتریس پلیمری برای بدست آوردن ساختاری ورقه ورقه شده که به نامهای روش محلول، روش درجا و روش درهم رفتگی مذاب شناخته شده اند [۱].

که در روش محلول ابتدا خاک رس اصلاح شده در حلال پراکنده شده تا متورم گردد بعد محلول پلیمری به آن اضافه و در مرحله آخر حلال را از آن خارج می کنند. در روش پلیمریزاسیون در جا خاک رس اصلاح شده را در مونومر متورم کرده و سپس پلیمریزاسیون را شروع می کنند. در روش درهم رفتگی مذاب به جای مونومر پلیمر مذاب را درون لایه های سیلیکاتی نفوذ می دهند [۳].

همچنین در بخش تحقیق و توسعه شرکت توپوتا، آقای کومییا و همکارانش توانستند با تحقیقات اولیه نانو کامپوزیت نایلون ۶- خاک رس تهیه کنند.

۲-۱- ساختار سیلیکات های لایه ای: عموماً سیلیکات های لایه ای در ساخت نانوها

کامپوزیت ها بکار برده می شوند، جدول (۱-۲) مثال هایی از بلورهای لایه ای به عنوان ذرات نانو می باشد.

جدول (۱-۱). مثال هایی از بلورهای لایه ای به عنوان نانو [۲].

مثال	طبیعت شیمیایی
گرافیت	المنت
$(Pbs)_{1/18}(Tis_2), Mos_2$	کالکوژنهای فلزی ^{۲۵}
اکسید گرافیت	اکسیدهای کربن
$Zr(HPO_4)$	فسفاتهای فلزی
مونت موریلونت ^{۲۶} ، هکتوریت ^{۲۷} ، ساپونیت ^{۲۸} ، فلئورومیکا ^{۲۹} ، فلئورهکتوریت ^{۳۰} ، ورمیکولیت ^{۳۱} و کائولینیت ^{۳۲}	خاک رس و سیلیکاتهای لایه ای
$M_6Al_2(OH)_{16}Co_3.nH_2O; M=Mg, Zn$	هیدروکسیدهای لایه ای دو تایی

سیلیکات ها از خانواده ۱:۲ فیلو سیلیکات ها می باشد و دارای ساختار دو بعدی هستند که در هر لایه، صفحات هشت وجهی آلومینا یا منگنز به وسیله اکسیژن و سیلیکات های خارجی چهار وجهی متصل شده است و ضخامت لایه در حدود ۱ نانومتر و ابعاد جانبی لایه های حدود ۳۰۰ انگستروم تا چند میکرون است. اندازه ابعاد بستگی به ذرات سیلیکاتی دارد و نیروی اتصالی از نوع واندروالسی می باشد که به علت جابجایی هم شکل (*Isomorphic Substitution*) دارای بار منفی می باشد. باید توجه داشت یکی از مزایای این سیلیکات ها نیروی ضعیف بین لایه ها می باشد که نفوذ ملکول ها به سادگی در آن امکان پذیر است. خاک رس اصلاح شده یا خاک رس آلی (*Organoclay*) دارای انرژی سطحی کمی است و بامحیط آلی پلیمری سازگار است. جدول ۲-۲ پرمصرف ترین سیلیکات های لایه ای را نشان میدهد.

جدول (۲-۱). ساختار شیمیایی فیلوسیلیکات های عمومی [۲].

فرمول عمومی	۲:۱ فیلوسیلیکات
$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	مونت موریلونیت
$M_x(Lmg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	هکتوریت
$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$	ساپورنیت

به علت بار منفی سطحی در این سیلیکات ها پارامتر ظرفیت تبادل کاتیونی با *CEC (Cation exchange Capacity)* مشخص می شود که بیانگر متوسط بار منفی سطحی می باشد که با واحد میلی اکی والان به ازای هر ۱۰۰ گرم خاک رس شناخته می شود و این بار از لایه ای به لایه دیگر متفاوت است. پس اینگونه به نظر می رسد که بار منفی

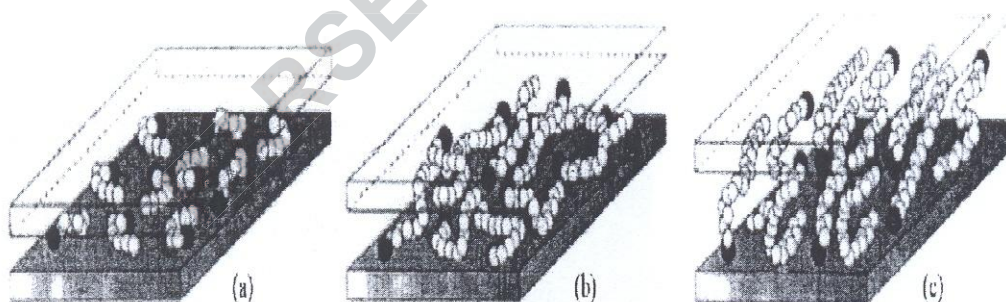
در لایه های سیلیکاتی و سر کاتیونی مولکول های آلیکل آمونیوم در لایه های سطحی باقی می ماند و دم آلی آن از سطح دور می شود.

پس دو موضوع فاصله تعادلی لایه ها را در محدوده درجه حرارتی خاص مشخص می کند:

الف- ظرفیت تبادل کاتیونی سیلیکاتی CEC که مشخص کننده نحوه قرار گیری زنجیرها است .

ب- طول زنجیر دم آلی

به طور کلی با کاهش چگالی تراکم پذیری بین لایه ها یا طول زنجیرها یا افزایش درجه حرارت، حرکت زنجیرهای مذکور افزایش یافته و ساختاری شبه مایع $liquid - like$ پیدا میکند که زنجیرها به علت سطح مساحت در دسترس نمی توانند کاملاً بی نظم باشند و شکل بلور مایع $liquid - crystal$ می گیرند . حالت های مذکور در شکل (۱-۲) زیر نشان داده شده است [۲].



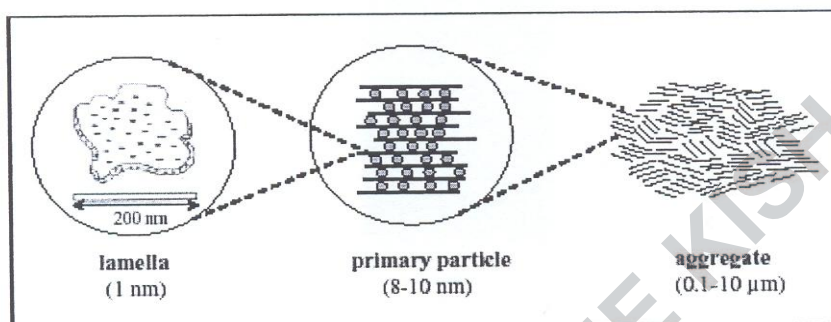
شکل (۱-۱) . مدل های آرایش زنجیرهای لایه سیلیکاتی [۲] .

الف - زنجیره های کوتاه (تک لایه عرفی)

ب- زنجیرهای با طول متوسط ، بی نظمی در صفحه و تشکیل دو لایه

ج- زنجیرهای با طول بلند ، نوع بلور مایع

یکی از عمومی ترین و رایج ترین سیلکات لایه ای که در صنعت استفاده میشود مونت موریلونیت (*MMT*) میباشد که دارای نسبت منظر (*aspect ratio*) دویست تا هزار نانومتر در قطر به ۱ نانومتر در ضخامت است .

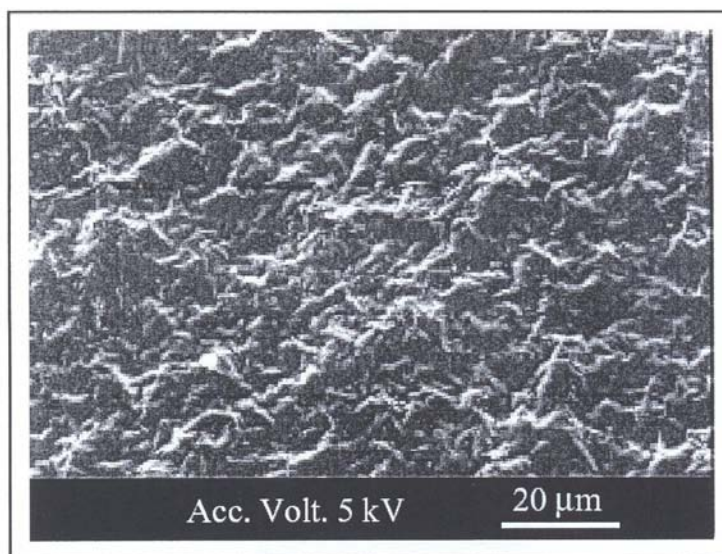


شکل (۲-۱). ساختار میکرونی مونت موریلونیت [۲].

کره های توپر در ذرات اولیه (*Primary particle*) نشان دهنده نفوذ کاتیون های غیر آلی مثل Ca^{+} , Na^{+} و بین لایه ها

است .

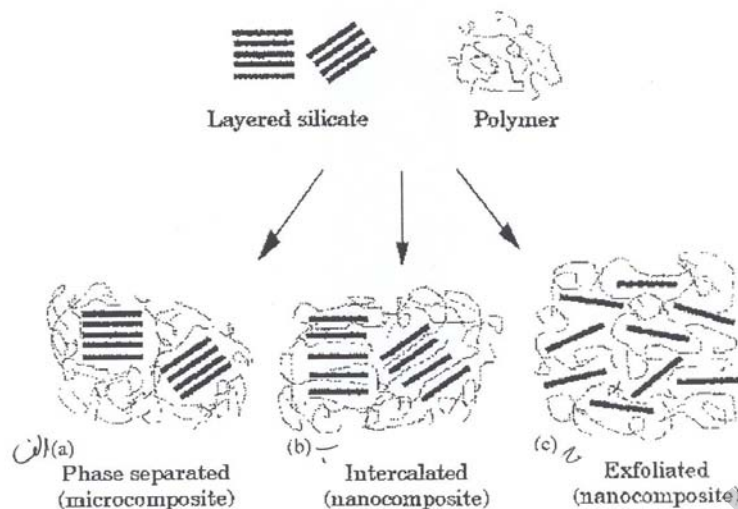
همانطور که در شکل (۲-۲) مشاهده می شود ذرات اولیه ۵ تا ۱۰ لایه توسط یون های بین لایه ای با ضخامت حدود ۸-۱۰ nm به هم متصل می شوند و اغلب هر ذره مجزا و منفرد *MMT* را به سختی میتوان با میکروسکوپ *SEM* مشاهده کرد (شکل ۳-۲).



شکل (۳-۱) . *SEM* . مونت موریلونیت [۲].

۳-۱ - ساختار کامپوزیتهای پلیمری

پلیمرهای نانو کامپوزیتی به عنوان یک دسته جدید از مواد در صنعت شناخته شده اند که با حداقل استفاده ۲ تا ۳ درصد نانوذرات خواص خوبی را به ما می دهد که با پرکننده های معمولی با استفاده از ۴۰٪ - ۶۰٪ از پرکننده این خواص را بدست می آوریم . با توجه به عوارض استفاده بیش از حد پرکننده مثل افزایش دانسیته، افزایش ویسکوزیته ، فرایند پذیری مشکل، افزایش شکنندگی و افزایش وزن قطعه اهمیت استفاده از نانو کامپوزیت مشهود می شود . با توجه به اجزای مورد استفاده (سیکلیکات های لایه ای / مواد آلی / زمینه پلیمر) و روش تهیه با قرار گرفتن لایه های خاک رس در زمینه پلیمری سه نوع ساختار نانو کامپوزتی مشاهده می شود (شکل ۲-۴) [۴].



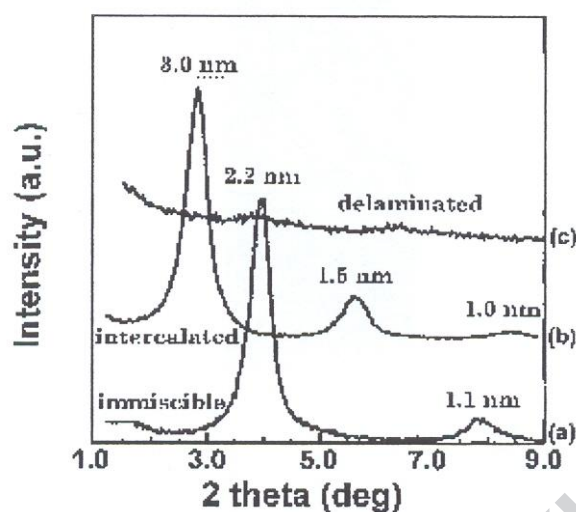
شکل (۴-۱). انواع مختلف ساختار نانوکامپوزیتی [۱].

الف - میکرو کامپوزیت دو فازی

ب- نانو کامپوزیت درهم رفته

ج- نانو کامپوزیت ورقه شده

وقتی پلیمر قادر به نفوذ بین صفحات سیلکاتی نباشد کامپوزیت دوفازی و یا ذره ای تشکیل می شود (*Conventional composite*) که خواص این کامپوزیت همانند میکروکامپوزیت های معمولی است . ساختار در هم رفته زمانی تشکیل می شود که یک یا تعداد بیشتری از زنجیرهای پلیمری بین لایه ها نفوذ کرده باشد اما وقتی لایه ها به طور کامل و یکنواخت در زمینه پلیمری پراکنده شود ساختار ورقه ورقه با تغییر شکل آرایش سیلیکات ها تشکیل میشود . برهمکنش زنجیرهای پلیمری باعث افزایش فاصله بین لایه ها می شود . در آزمایش *XRD* این بر هم کنش ها با جابجایی پیک منحنی به زوایای کمتر مشاهده می شود (شکل ۲-۵) [۶] .



شکل (۱-۵). نمودار *XRD* انواع نانو کامپوزیت ها [۲].

الف- کامپوزیت ذره ای

ب- کامپوزیت درهم رفته

ج- کامپوزیت لایه ای

اغلب موادی که باعث درهم رفتگی می شوند (*Intercalant*) مواد جاذب بین صفحات یا لایه ها هستند که اغلب نمک های آمونیوم مثل $C_{18}H_{37}NH_3Cl$ می باشند که بصورت یونی پیوند می دهند.

در نانو کامپوزیت ها دونوع فاصله داریم که اندازه آنها مهم است :

الف- فضای بین لایه های داخلی (*d-spacing*)

ب- فضای بین صفحات

جدول ۱-۳ مثال هایی از مهمترین نانوکامپوزیت های تجاری (۱)

Matrix	Major players	Nanoparticles	Properties	Applications
Polyamide, esp. PA-6	<p>Toyota, AlliedSignal, Ube, Nanacor, Uniteca, Showa Denko, Bayer, BASF, and Solutia-Dow. Ube CPNC is commercially available; RTP offers to supply PNC on demand</p>	<p>Exfoliated silicates, e.g., 1-3 vol% Na-montmorillonite. Exfoliation is crucial</p>	<p>Compared to PA: similar density, transparency, 70 °C higher HDT, 70% higher tensile modulus, 130% higher flexural modulus, 50% lower oxygen permeability, 70% lower flammability, etc.</p>	<p>Automotive (e.g., truck mirror housing, engine covers), tool housing, garden equipment, telecommunication, aerospace, speciality application, barrier film for food packaging, etc.</p>
Polyolefins, esp. polypropylene (PP) and copolymers	<p>Basell, GM, Southern Clay Products Inc., Toyota, Ford, Dow Plastics, and Magna International</p>	<p>Exfoliated smectite ≤5-wt%. Compatibilizer is needed; e.g., Toyota uses maleic anhydride modified PP</p>	<p>Low density (0.91 g/ml) with stiffness equivalent to composites with 35 wt% talc, dimensional stability, low-T impact strength, ductility to -35 °C, high heat ageing, 75% lower flammability, excellent surface finish</p>	<p>Automotive: body panels, door panels, interior trim, instrument panels, pillars, consoles, etc.</p>
Polystyrene and blends with poly(styrene-co-vinyl methyl oxazoline)	<p>Toyota</p>	<p>Surface-treated clay particles; 4.8 wt%</p>	<p>High strength, tensile modulus increased by 37% (over PS), 43% smaller thermal expansion</p>	<p>Aerospace, automotive</p>
Polyethylene terephthalate (PET)	<p>Eastman, Bayer, BASF, Tetra-Laval</p>	<p>Solution-expanded clay particles present during the polycondensation</p>	<p>Transparency, low permeability, high strength and stiffness, low density</p>	<p>Food packaging, esp. as central layer in co-formed beer, juice and soft drink bottles</p>

Matrix	Major players	Nanoparticles	Properties	Application
Ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVA)	Nanacor, Mitsubishi	Exfoliated smectite clay particles; loading ≤ 5 -wt%	NC to be the central layer in multilayer, co-formed products	Packaging films, for and oxygen sensitive and electronics
Polyoxymethylene or acetal (POMA)	Showa Denko, Bayer	Montmorillonite (?)	Low warpage, low shrink, high surface quality, HDT increased by 45 °C, 40% higher modulus	Automotive under-t applications, electro
Polyolefins (PO)	Toyota, Mitsui, Showa Denko, Mitsubishi	Polypropylene columnar crystals	Low density, high rigidity and strength	Automotive

۱-۴- عوامل سازگار کننده (*Compatibilising Agent*):

توزیع لایه های سیلکاتی در پلیمر شبیه مخلوط کردن روغن در آب است و باید از یک عامل دوسر استفاده شود که از یک سر آب دوست برای لایه های سیلیکاتی و یک سر آب گریز متمایل به مواد آلی تشکیل می شود. بخش عمده ای از این ترکیبات یون های الکیل آمونیوم می باشد که به علت طبیعت غیرقطبی زنجیره های آن باعث کم شدن بر هم کنش الکتروستاتیک لایه های سیلیکاتی می شود و نفوذ یا ورقه ورقه شدن را ساده می کند [۳].

۱-۴-۱- آمینو اسیدها:

آمینو اسیدها مولکول هایی هستند که دارای گروه های آمین پایه ($-NH_2$) و گروه های کربوکسیلیک اسید ($-COOH$) هستند. در محیط های اسیدی، پروتئینها از گروه های ($-COOH$) به سمت گروه های ($-NH_2$) حرکت می کنند. بنابر این تبادل کاتیون با تشکیل عامل ($-NH_3^+$) امکان پذیر می شود. در این صورت کاتیون های غیر آلی مانند K^+ , Na^+ و بین لایه های سیلیکاتی نفوذ کرده و آنها را آلی دوست می کنند.

بخش وسیعی از W -آمینو اسیدها ($H_3N^+(CH_2)_{n-1}COOH$) می توانند بین لایه های مونت موریلونیت نفوذ کنند. آمینو اسیدها در ساخت نانو کامپوزیت نایلون ۶ و خاک رس بسیار موفق عمل میکنند [۱].

۱-۴-۲- آلکیل آمینها:

مونت موریلونیت اصلاح شده توسط زنجیره های بلند الکیل آمین های پروتئینه می تواند در سیالات آلی توزیع شود و ساختاری ژلی حاوی میزان زیادی سیلیکات تشکیل دهد. این خاصیت اولین بار توسط *Jordan* در سال ۱۹۴۹ کشف شد. سپس توسط *Wass* در سال ۱۹۶۳ تشریح

گشت. یون های الکیل آمونیم می توانند به راحتی در لایه های سیلیکاتی نفوذ کرده و شرایط مناسبی برای اتصال با امینو اسیدها و تشکیل نانو کامپوزیت بر پایه پلیمری مثل پلی آمید - ۶ ایجاد کنند [۶].

در ساخت نانو کامپوزیتها، یون های الکیل آمونیم دارای انرژی سطحی کمتری از سیلیکات های لایه ای می باشند و باعث کاهش برهمکنش الکترواستاتیک بین سیلیکات های لایه ای می شود و اجازه نفوذ مولکول ها را در بین لایه ها میدهد. فرمول پایه یون های مذکور $CH_3-(CH_2)_n-NH_3^+$ است. n از ۱ تا ۱۸ متغیر است [۱].

جالب توجه است که طول یون های آمونیم خواص ضربه پذیری قوی در ساختار نانو کامپوزیت ایجاد می کند. Lan و همکاران ۱۹۹۵ نشان دادند که یون های الکیل آمونیم با طول زنجیرهای بیشتر از ۸ اتم کربن برای ساخت نانو کامپوزیت های اپوکسی - خاک رس لایه لایه بسیار مناسب است. در حالی که یون های الکیل آمونیم با طول زنجیرهای کوتاه تمایل بیشتری به نفوذ بین لایه ها در نانو کامپوزیتها دارند. همچنین یونهای آلکیل آمونیم نوع دوم (با کربن نوع دوم) در ساخت نانو کامپوزیت ها موفق عمل می کنند [۱].

۱-۴-۳- آداکتها (Adducts):

آداکت ها از واکنش بین رزین دی گلیسیدیل اتر بیس فنل A با وزن مولکولی پایین ($n = 0$) با مونو آمینهایی مانند بنزیل یا اکتادسیل آمینها در حلال THF تشکیل می شوند. آداکت تولید شده در روش بالا در شرایط اسیدی با هیدروژن مثبت بین لایه های سیلیکاتی تبادل یون انجام میدهد. یون های الکیل آمونیم در محلول های بر پایه اپوکسی، سازگاری ضعیفی با زمینه پلیمری در قسمتهای غیرقطبی زنجیرالکیلی دارد. ساخت آداکت باعث افزایش قطبیت کلی مولکول پلیمر

می شود. بنابر این مشکل سازگاری کاهش یافته و مولکولهای عامل پخت بین لایه های سیلیکاتی توزیع می شود [۱].

۱-۴-۴- پلی اتر آمینها :

پلی اکسیل آلکیلن تک ، دو وسه آمینه پروتونه به عنوان سازگار کننده قابل استفاده هستند . به نظرمی رسد که این مولکول قطبی نمی تواند به اندازه کافی کاهش در برهمکنشهای الکترواستاتیک موجود بین لایه های سیلیکاتی برای نفوذ مولکولهای اپوکسی در بین لایه ها و جداسازی آنها حین واکنش پلیمر شدن ایجاد کند . به هر حال ، میکروکامپوزیتهای تشکیل شده از این سیلیکات های آلی خواص مکانیکی نسبتاً خوبی را از خود نشان میدهند [۱].

۱-۴-۵- دی هیدروایمیدازولینها :

دی هیدروایمیدازولینها ، در تهیه نانو کامپوزیتهای سیلیکات لایه ای اپوکسی با کارآیی بالا استفاده می شوند . این سازگار کننده دارای پایداری حرارتی بسیار زیاد است و باعث پلیمر شدن یکنواخت رزین اپوکسی بین لایه های سیلیکاتی در مقایسه با یون های الکیل آمونیم میشود. حضور گروههای ئیدروکسیل در ساختار مولکولی دی هیدروایمیدازول باعث جابجایی لایه های سیلیکاتی در زمینه اپوکسی می شود [۱].

۱-۴-۶- سیلانها : (Silanes)

سیلان ها در تهیه نانو کامپوزیت ها به صورت گسترده ای استفاده می شوند . عوامل جفت کننده سیلان از گروه مونومرهای سیلیکون دارای فرمول عمومی $(R-Six_3)$ هستند . R گروه آلی و X گروه با قابلیت هیدرولیز شدن است . اگر ترکیب X در مجاورت آب هیدرولیز شود به گروههای

سیلانول تبدیل می شود. عوامل جفت کننده سیلانی ، عوامل سازگار کننده سطحی هستند که باعث ایجاد سازگاری در فصل مشترک مواد آلی و معدنی می شوند . حضور گروههای هیدروکسیل روی سیلیکون باعث ایجاد پیوند با سیلان می شود . جفت کننده های سیلان در مرحله اول به سیلانولهای واکنش پذیر تبدیل شده و سپس سیلانولهای فعال با گروههای هیدروکسیل سطحی ماده معدنی واکنش می دهند . ماهیت پیوندهای سطحی ایجاد شده بین سطح سیلیکون و ماده معدنی از لحاظ نوع پیوند (هیدروژنی یا اکسیژنی) شناخته شده نیست .

۱-۴-۷- دیگر عوامل سازگار کننده :

امروزه از دیگر عوامل سازگار کننده برای ساخت نانوکامپوزیت های پلیمر ، سیلیکات های لایه ای استفاده می شود . این عوامل مستقیماً در فرایند پلیمر شدن یا شروع آن شرکت میکنند . برای مثال جهت ساخت نانو کامپوزیت پلی استایرن - خاک رس ترکیبات آمینو متیل استایرن به عنوان شروع کننده استفاده می شود.

جزئیات استفاده از این سازگار کننده ها توسط *Ogawa* و همکاران در سال ۱۹۹۷ ارائه شده است . [۱]

فصل دوم: (مشخصه های ساختاری)

PARSETHYLENE KISH

۱-۲- بلورینگی

اگر لایه‌های سیلیکاتی یا صفحات بلورها به فاصله d از هم قرار گرفته باشند و اشعه X با طول موج λ با زاویه θ به آن تابیده شود، مقدار 2θ به صورت تجربی قابل اندازه‌گیری است. پس با استفاده از قانون Bragg ۱-۲ می‌توان فاصله عمودی بین لایه‌ها (d) را بدست آورد.

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad 1-2$$

n عدد طبیعی است که بستگی به درجه پراش دارد. بدین معنی که اگر $d_{001} = 10^{\circ} A$ مقادیر $d_{002} = 5^{\circ} A$, $d_{003} = 3/33^{\circ} A$ محاسبه می‌شود.

با استفاده از آزمون پراش اشعه $X(XRD)$ به سادگی می‌توان محاسبات مذکور در شناسایی بلورینگی نانوکامپوزیتها را انجام داد. از آنجا که مقدار سیلیکاتهای لایه‌ای در نانوکامپوزیتها کم است (برای نمونه کمتر از ۵٪ حجمی)، آزمون XRD باید از حساسیت کافی برای تشخیص بلورها در نانوکامپوزیت برخوردار باشد. در غیر اینصورت ممکن است در آزمون مذکور هیچگونه پیکی مشاهده نشود و از آنجا که پیکهای XRD مربوط به نانوکامپوزیت‌های لایه لایه شده حذف می‌شوند، ممکن است به اشتباه دستگاه با حساسیت پایین منجر به گزارش وجود نانوکامپوزیت لایه لایه و نفوذی شود. نانوکامپوزیت‌های لایه لایه شده در زوایای کوچک هیچگونه پیکی نشان نمی‌دهند.

۲-۲- توزیع لایه‌های سیلیکاتی در پلیمر

به منظور ارزیابی ساختار نانوکامپوزیت پلیمر، لایه‌های سیلیکاتی، باید نحوه توزیع لایه‌های سیلیکاتی در زمینه پلیمری را مورد مطالعه و بررسی قرار دهیم. برای این منظور، آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به صورت گسترده‌ای در مطالعه نانوکامپوزیتها مورد

استفاده قرار می‌گیرد. آزمون *TEM* به خوبی می‌تواند نتایج بدست آمده از *XRD* را تکمیل و تأیید کند.

همچنین برای تعیین ساختار میکرونی نانوکامپوزیت‌های پلیمر - سیلیکات‌های لایه‌ای از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (*SEM*) استفاده می‌شود. از مزایای (*SEM*) این است که در مقیاس بزرگتر از (*TEM*)، می‌توان یکنواختی توزیع لایه‌های سیلیکاتی در پلیمر را بیان کرد.

۲-۳- ظرفیت حرارتی ویژه

بنا به تعریف، ظرفیت حرارتی ویژه، مقدار گرمایی است که درجه حرارت واحد جرم نمونه مورد آزمایش را یک درجه سانتیگراد افزایش می‌دهد. بدیهی است که مشخصه مذکور، در پیش‌بینی رفتار حرارتی نانوکامپوزیت‌ها، بسیار حائز اهمیت است. ظرفیت حرارتی ویژه نانوکامپوزیت‌ها را می‌توان با استفاده از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (*DSC*) بدست آورد. این روش بر مبنای تغییر آنتالپی استوار است و در آن اختلاف انرژی ورودی به نمونه و ماده مرجع به صورت تابعی از درجه حرارت اندازه‌گیری می‌شود، البته، هر دو نمونه تحت برنامه کنترل شده دمایی قرار دارند. [۱]

۲-۴- درجه حرارت انتقال شیشه‌ای

بنا به تعریف، درجه حرارت انتقال شیشه‌ای، محدوده دمایی است که حرکت و نوسانات زنجیرهای پلیمری بر اثر افزایش درجه حرارت شروع می‌شود. درجه حرارت مذکور را می‌توان با استفاده از آزمون تحلیل حرارتی تفاضلی (*DTA*) *Differential Thermal Analysis* بدست آورد.

DTA روش حرارتی است که به کمک آن دمای نمونه با دمای ماده‌ای که از نظر حرارتی خنثی است مقایسه می‌شود و نتایج به صورت تابعی از دمای نمونه، دمای مرجع و دمای کوره تا زمانی که سیستم با سرعت یکنواختی گرم یا سرد می‌شود، ثبت می‌گردد. (منظور $T_s - T_r$ است.)

تغییرات دمای نمونه به علت واکنشهای انتقال آنتالپی (نظیر واکنشهای تغییر فازی، ذوب و تغییرات ساختمان بلوری، جوشیدن، تصعید، تبخیر و ...) است. [۱]

۲-۵- نرخ تغییرات جرم با افزایش درجه حرارت

نرخ کاهش جرم نانوکامپوزیتها، با افزایش درجه حرارت معیار مناسبی برای ارزیابی پایداری حرارتی آنها به شمار می‌رود. به طور کلی، شروع کاهش جرم نانو نانوکامپوزیتها نشان دهنده شروع تخریب حرارتی آنها است.

رفتار حرارتی مذکور مواد را می‌توان با استفاده از آزمون گرما وزن سنجی تفاضلی (*DTG*) *Differential Thermal Gravimetry* مطالعه و بررسی کرد.

در این روش به جای نسبت جرم به زمان یا دما، نسبت تغییرات جرم را به زمان یا دما خواهیم داشت. به طوری که جرم نمونه به صورت تابعی از دما یا زمان ثبت می‌شود.

PARSETHYLENE KISH

فصل سوم:

(انواع واکنشهای خاک رس)

۳-۱- مقدمه

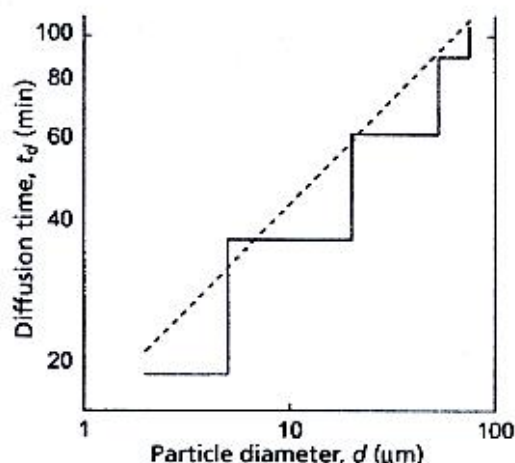
بطور کلی کریستال خاک رس بصورت صفحات عریض با ضخامت $0/92nm$ که تا $1/5nm$ هم می‌تواند زیاد شود. مساحت سطح مخصوص $80m^2/g$ تا $750m^2/g$ می‌باشد. بعد از تصفیه خاک رس‌ها قطر ذرات به $8\mu m$ می‌رسد. [۱]

جهت بررسی واکنش میان خاک رس‌ها و مواد آلی باید به بررسی مرقعیت‌های روی سطوح کریستالی خاک رس‌ها پرداخت. که در این میان ۳ موقعیت خیلی مهم می‌باشد:

۱. گوشه‌های صفحات بشقابی شکل خاک رس‌ها که دارای شارژهای مثبت بوده و توانایی جذب یون‌ها یا مولکولهای دارای شارژ منفی را دارند. البته از این موقعیت اغلب جهت بالا بردن سازگاری صفحات با ماتریس پلیمری استفاده می‌شود. و تأثیر چندان بسزایی در افزایش لایه‌های داخلی ندارد. به عنوان مثال، $Na-MMT$ توانایی واکنش با اسیدهای ضعیف آلی و سولفانات ($solphanate$) را دارد. که می‌توان جهت بهبود و سازگاری از آن استفاده کرد. [۱]

۲. گروه‌های OH (دارای ۴ موقعیت در هر سلول) که توانایی واکنش دادن با Al یا Si و یا دیگر یونهای موجود را توسط پیوند هیدروژنی دارند. پوشاندن سطح از گروه‌های OH یا به عبارت دیگر افزایش غلظت گروه‌های OH می‌تواند باعث افزایش حل شدن خاک رس‌ها از قبیل مونت موریلونیت (MMT) در $NaOH$ شود. حرکت پیوندهای هیدروژنی به سمت سطح اتمهای اکسیژن برعهده ذرات خاک رس می‌باشد. که این واکنش به بسته به محیط سوسپانسیون به کار رفته می‌باشد. [۱]

۳. گروه‌های آنیونیک (*anionic groups*) روی سطح خاک رس که در محیط مایع بصورت اسید سیلیسیلیک (*silicic acid*) ضعیف عمل می‌کند. ترکیب آلی توانایی جذب و پراکنده شدن در میان صفحات خاک رس را داشته و می‌تواند با کاتیونهای موجود پیوند برقرار کند. که این ترکیب تأثیر قوی و بسزایی در انبساط صفحات دارد. سرعت این واکنش بستگی به نوع خاک رس و شکل هندسی آن (*geometry*) محیط مورد استفاده، کاتیون قابل تعویض و شرایط واکنش از قبیل دما، *PH* و غلظت دارد. به عنوان مثال در *PH* اسیدی کاتیون براحتی توانایی شرکت در واکنش جابجایی یونی را دارد. سریعترین سرعت جابجایی یونی مربوط به *Na-MMT* می‌باشد. سرعت این واکنش در آب بیشتر از محلول‌های آلی (*organic liquid*) بوده اما از؟؟؟ کمتر می‌باشد. در طی این واکنش دما بین $60-80^{\circ}C$ تنظیم می‌شود. و افزایش دما باعث افزایش فرآیند می‌شود. سرعت جذب (*diffusion rate*) بستگی به اندازه ذرات و زمان جذب (*diffusion time*) دارد. واکنش میان سطح *clay* و مولکولهای آلی، با نیروهای اندروالسی صورت گرفته و تحت تأثیر آرایش مجدد مولکولی می‌باشد. [۱]



شکل (۳-۱). زمان جذب Na در واکنش جابجائی به وسیله کاتیون دودسیل امونیوم ومونت موریلونیت [۵].

۳-۲- خاک رس در محلول‌های آبی: (*clayin water soluble*)

چون خاک رس‌ها ذاتاً آب دوست (*Hydrophilic*) هستند به همین دلیل براحتی می‌توانند جذب فضای بین لایه‌ها شوند که باعث انبساط فضای بین لایه‌های خاک رس‌ها می‌شوند. پروسه جذب معمولاً قابل کنترل بوده و تورم صفحات به زمان زیادی نیاز دارد. پس از جذب آب و انبساط فضای بین لایه‌ها از $0/96nm$ تا $1/25nm$ را افزایش می‌یابد.

جذب آب در خاک رس‌ها بیشتر توسط هیدراسیون (*Hydration*) درمیان لایه‌ها و باندهای هیدروژنی روی سطح خاک رس می‌باشد.

دیسپرس کردن $Na-MMT$ در آب باعث می‌شود که یون‌ها با خاک رس آمیزش کرده و فشار اسمزی باعث کشیده شدن یون‌ها به روی سطح خاک رس شوند.

شارژ الکترواستاتیک باعث نگهداری یون‌ها نزدیک به سطح می‌شوند و حالت پایدار به خود می‌گیرند و لایه‌های الکترو استاتیک شکل گرفته که این لایه‌ها توانایی جابجایی یونی را دارد. این

لایه‌ها با جذب محلول یونی شکل می‌گیرد. غلظت و انرژی الکتریکی وابسته به فاصله صفحات بوده

و از معادله نرنست (*Nernst*) پیروی می‌کند. [۱]

$$\phi = \left(\frac{KBT}{Ve} \right) \ln \left(\frac{C}{C_0} \right)$$

e : شارژ الکترونی KB : ثابت بولنزنمن V : ظرفیت

$C_0, C = \phi = 0$: غلظت یونی در محلول عامل

ضخامت لایه‌های الکترواستاتیک به غلظت و ظرفیت لایه‌ها بستگی دارد. خاک رس در حضور

آب حالت ژلی به خود می‌گیرد که این ژل شدن برگشت پذیر می‌باشد.

۳-۳- واکنش با کاتیون‌ها

از نمک‌ها به عنوان عامل دیسپرس کننده در داخل مایعات استفاده می‌شود. تانین (*tannin*)

به عنوان یک اسید ضعیف که نمک سدیم محلول در آلكالین (*Alkaline*) می‌باشد. مقداری تانین

در داخل سوسپانسیون خاک رس افزوده می‌شود. تانین آنیونی در گوشه‌های صفحات بشقابی شکل

از سوی ذرات *clay* توسط یونهای آمونیوم هشت وجهی جذب می‌شود. اما جذب این نمک باعث

افزایش فضای اولیه بین لایه‌ها نمی‌شود.

به طور کلی واکنش‌هایی که در آنها گوشه‌های صفحات بشقابی شکل وارد واکنش با عوامل

خارجی افزوده شده می‌شوند باعث افزایش فضای بین لایه‌ها نمی‌شود. [۱]

۳-۴- واکنش با سطوح سیلیسیلیک آنیونی (*Anionic silicilic*)

همانطور که در قسمت قبل گفتیم آنیون‌ها بر روی گوشه‌های صفحات بشقابی شکل خاک رس جذب می‌شوند و کاتیون‌های آلی روی صفحات داخلی بشقابی شکل خاک رس جذب می‌شوند. افزایش ظرفیت جذب خاک رس‌های آلی با انبساط فضای بین لایه‌ها افزایش می‌یابد. تبادل یونی میان *Na-MMT* و یونهای آمونیوم در $R_4 - N^+Cl^-$, $R^+ - NH_3^+Cl^-$ در سال ۱۹۳۰ مطالعه شده است. که نمک آمونیوم (*ammounium salt*) به محلول سوسپانسیون خاک رس افزوده شده و باعث جابجایی کاتیون‌های آلی می‌شود. هنگامی که زنجیرهای هیدروکربن با سطح خاک رس واکنش می‌دهند باعث جابجایی و تبادل یونی می‌شوند. که در نتیجه گروه‌های آمونیوم (*ammoniuum groups*) بصورت یونی به سطح خاک رس می‌پیوندند. [۱]

۳-۵- واکنش با گروه‌های *OH*

در محیط آبی پیوند هیدروژنی میان مولکول آب و خاک رس تشکیل می‌شود. که قدرت این پیوند خیلی بیشتر از زمانی است که پیوند میان مولکول‌های آب و گروه‌های سطحی $Si=O$ صورت می‌گیرد. [1]

۳-۶- خاک رس در محلول‌های آلی قطبی

ترکیبات قطبی آلی همانند مولکول‌های آب می‌توانند جذب سطح خاک رس شوند. انرژی جذب آنها با انرژی جذب آب برابر می‌باشد. میزان این انرژی تحت تاثیر غلظت می‌باشد. زمانی که خاک رس در داخل محلول‌های قطبی آلی پخش شوند، (مانند: الکل (*Alchol*), گلیکول (*glychol*) و آمین (*Amine*) محلول قطبی آلی در داخل فضای آلی و شکل هندسی ذرات خاک رس دارد.

مکانیسم واکنش میان مولکول‌های قطبی و خاک رس هنوز به طور کامل مشخص نیست. ولی اغلب مکانیسم آن را به صورت واکنش میان گروه‌های یونی خاک رس و یا تشکیل پیوند هیدروژنی باشد. توسط اسپکتروسکوپی (*Spectros COPY*) می‌توان واکنش میان CH یا CH_3 و گروه‌های SiO_2 را بررسی نمود. [1].

۳-۷- جذب مولکول‌های آلی توسط خاک رس آلی

تغییر ساختمان خاک رس از آب دوست (*Hydrophilic*) به آب گریز (*hydrophobic*) و انبساط فضای بین لایه‌ها توسط جذب مولکول آلی می‌تواند صورت گیرد که هر دو عامل ذکر شده با جذب بیشتر مولکول آلی و تسهیل در جذب بیشتر مولکول آلی براحتی صورت می‌گیرد.

انرژی موردنیاز جهت این واکنش از طرف انرژی ترمودینامیکی ایجاد شده از سوی ترکیب کردن تامین شده و باعث جبران انرژی مصرف شده از سوی افزایش جداسازی صفحات بشقابی شکل می‌شود. جذب برای افزایش فضای بین لایه‌ها یا به عبارت دیگر انبساط لایه‌های داخلی متناسب با تعداد گروه‌های $-CH_2$ در این فضا می‌باشد. فرآیند جذب زمانی که زمان اقامت طولانی و نیاز به ترکیب شدن قوی باشد قابل کنترل است.

جهت اصلاح خاک رس نیاز به اجرای ۲ مرحله می‌باشد:

۱. اصلاح اولیه در داخل فاز آبی صورت گرفته که در آن کمتر از ۵۰٪ Na^+ بسوی

کانیون‌های آلی می‌روند و فضای بین لایه‌ها کمتر از 0.8 nm می‌باشد.

۲. در این مرحله نیاز به عواملی با قطبیت بالا مانند نیترو بنزن (*Nitrobenzene*) یا نیترو

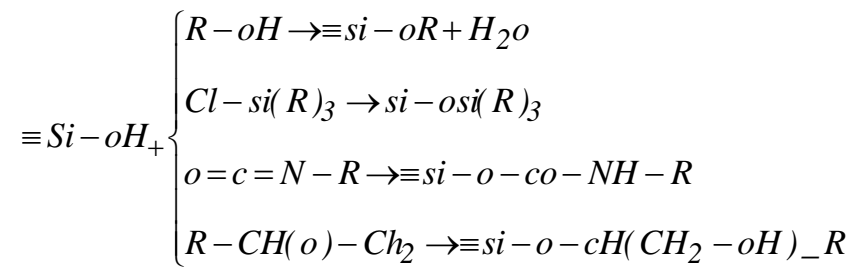
بنزل (*Nitrobenzyl*) داریم.

برخی مولکول‌های آلی توانایی نفوذ به فضای میان لایه‌ها را داشته و می‌تواند باعث چرخش مولکول‌ها مناسب مرحله دوم مولکول‌های با قطعیت بالا و مولکول‌های ساختمان آروماتیکی (*Aromatic*) می‌باشند.

۱. جا به جایی و جذب آب

۲. تشکیل ساختمان کئوردینانسیونی (*coordinate*) کاتیونی

اگر در مرحله دوم از اتانول (*ethanol*) یا استون (*Acetone*) استفاده شود، تعداد مولکول‌های موجود در ترکیب وابسته به تعداد کاتیون‌های موجود در فضای بین لایه‌ها می‌باشد. هر قدر رطوبت باقیمانده بیشتر باشد، میزان جذب و نفوذ هم افزایش خواهد یافت. اما باید توجه داشت که پایداری سیستم با افزایش حرارت کاهش می‌یابد. جهت بهبودی سازگاری با ماتریس می‌توان از گوشه‌های صفحات بشقابی شکل که از نظر تعداد گروه‌های سیلانول (*Silanol*) محدود هستند استفاده کرد، که توانایی واکنش با ترکیبات آلی گوناگون و الکل‌ها و کلروسیلان‌های آلی (*chloro organo silane*) و ایزوسیانات‌ها و اپوکسی‌ها (*epoxy*) را دارد و توانایی ایجاد افزایش و تراکمی را دارد. [1].



PARSETHYLENE KISH

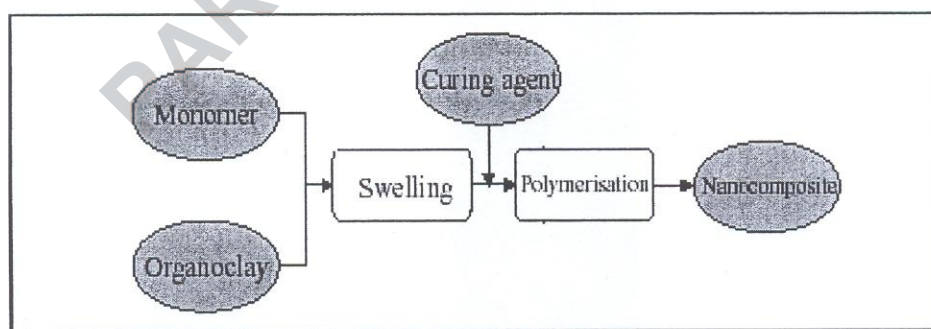
فصل چهارم:

(ساخت نانو کامپوزیتهای پلیمر -
سیلیکات لایه ای)

۱-۴- پلیمر شدن در جا

پلیمر شدن در جا اولین روش مورد استفاده در ساخت نانوکامپوزیت پلیمر - سیلیکات‌های لایه‌ای بر مبنای پلی‌آمید -۶ است (Okada, ۱۹۹۰). امروزه فرآیند مذکور برای ساخت نانوکامپوزیت‌های گرما سخت - سیلیکات‌های لایه‌ای اصلاح شده به کار می‌رود. فرآیند مذکور در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.

ابتدا، سیلیکات آلی در مونومر متورم می‌شود. این مرحله نیاز به زمان دارد که این مدت بستگی به قطبیت مولکول‌های مونومر، اصلاح سطح سیلیکات آلی و درجه حرارت تورم دارد. سپس واکنش شروع می‌شود. برای گرما سخت‌های مانند اپوکسی یا پلی‌استر غیراشباع، به ترتیب، عامل پخت یا پراکسید برای شروع واکنش به سامانه اضافه می‌شود. برای گرما نرم‌ها، واکنش با افزایش عامل تسریع کننده یا به وسیله افزایش درجه حرارت شروع می‌شود.



شکل (۱-۴). پلیمر شدن در جا [۱].

در شکل (۴-۲) نفوذ پلیمر بین سیلیکات‌های لایه‌ای نشان داده شده است. نیروی جلوبرنده برای نفوذ پلیمر از محلول، انتروپی ایجاد شده توسط جذب مولکول‌های حلال است که توسط افزایش آرایش انتروپی رنجیرهای پلیمر نفوذ کرده ایجاد می‌شود. بنابراین، تعداد نسبتاً زیادی مولکول حلال برای جذب رنجیرهای پلیمری توسط لایه‌های سیلیکاتی نیاز است.

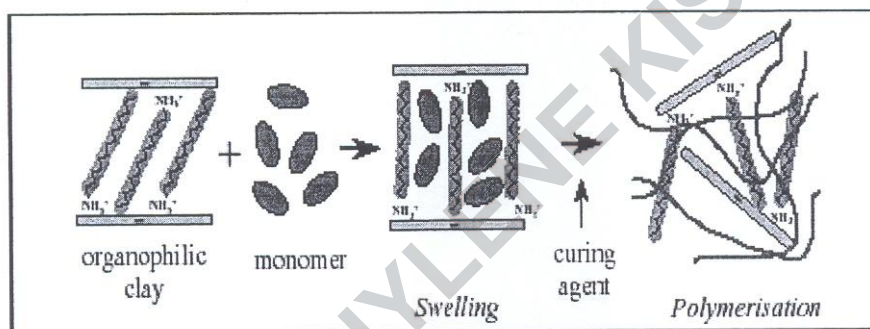
نانوکامپوزیت‌هایی بر مبنای پلی اتیلن با چگالی بالا، پلی ایمید و پلیمر بلور مایع با این روش تهیه می‌شوند. همچنین نانوکامپوزیت‌هایی بر مبنای خاک رس اصلاح نشده نیز با این روش قابل تهیه هستند. در این حالت حلال قطبی، آب مقطر و پلیمر نیز باید قابلیت توزیع شدن در آب را داشته باشد (نظیر پلی اتیلن اکسید). این روش به دلیل نیاز به حذف حلال مستلزم کنترل زیادتری و روشی مفید نسبت به دیگر روش‌ها نیست.

کلید این روش کنترل پلیمر شدن بین لایه‌های سیلیکاتی است. اگر سرعت پخت بین لایه‌ها کمتر از خارج لایه‌ها باشد، جدایی لایه‌های سیلیکاتی به تاخیر می‌افتد. بنابراین باید راهی یافت که سرعت پلیمر شدن بین لایه‌ها بیشتر از سرعت پلیمر شدن خارج از لایه‌ها باشد. *Kornmann* در سال ۲۰۰۱ روش‌های مختلف ایجاد توازن بالا را شرح داده است [9].

پلیمره شدن درجا برای ساخت نانوکامپوزیت بر مبنای زمینه اپوکسی بدین گونه است که در حین فاز تورم، قطبیت زیاد سطح لایه‌ها سیلیکاتی با مولکول‌های قطبی مونومر بر همکنش نشان می‌دهد و موجب نفوذ مونومر بین لایه‌های سیلیکاتی می‌شود (شکل ۴-۲).

بعد از اضافه کردن عامل پخت، واکنش پلیمره شده باعث جداسازی لایه‌های سیلیکاتی می‌شوند. وقتی نفوذ مونومر بین لایه‌های سیلیکاتی به تعادل می‌رسد، یون‌های آلکیل آمونیم به صورت عمودی جهت‌گیری پیدا می‌کنند. وقتی پلیمره شدن آغاز شود، مونومرهای نفوذ کرده بین

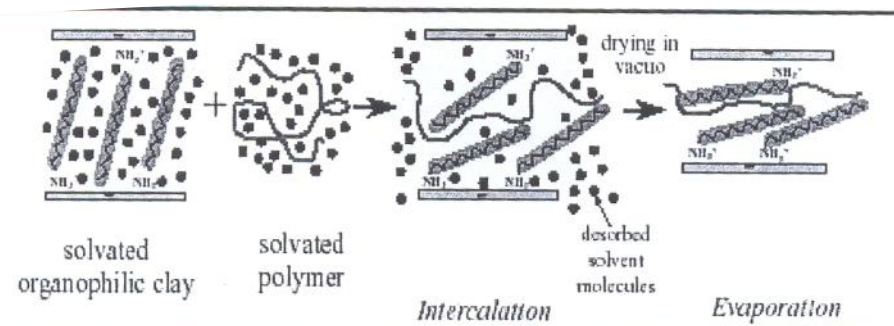
لایه‌های سیلیکاتی واکنش خود را با عامل پخت شروع می‌کنند. این واکنش تعادل ترمودینامیکی را به سمتی می‌برد که تعداد بیشتری مولکول‌های قطبی بین لایه‌های سیلیکاتی نفوذ کند. با انجام این اسلوب، مولکول‌های آلی باعث جداسازی و لایه لایه شدن لایه‌های سیلیکاتی می‌شوند. نانوکامپوزیت‌های پلیمر - سیلیکات‌های لایه‌ای بر مبنای گرما سختی‌هایی مانند اپوکسی، فنولیک، پلی استر غیراشباع و پلی اورتان و گرمانروم‌هایی مانند پلی اتیلن ترفتالات و پلی استایرن با این روش تهیه می‌شوند.



شکل (۴-۲) شکل شماتیک روش پلیمر درجا شدن [۹].

۲-۴- روش محلول

بمنظور تهیه و ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمر - سیلیکات‌های لایه‌ای نفوذی، می‌توان از حلال‌های قطبی استفاده کرد. روش و اساس کار شبیه روش پلیمره شدن درجا است. در شکل (۴-۳) مراحل مختلف این روش نشان داده است. ابتدا، سیلیکات‌های آلی در محلول قطبی مانند تولوئن و *N,N*-dimethylformamide پراکنده می‌شوند. سپس خاک رس اصلاح شده توسط آلکیل آمونیوم در محلول آلی قطبی متورم شده، تبدیل به ژل می‌شوند.



شکل (۴-۳). روش محلول [۶].

سپس سیلیکات‌های آلی نیز در محلول متورم می‌شوند. پلیمر نیز که در همین حلال حل می‌شود، به محلول اضافه می‌شود، بطوری که زنجیرهای پلیمری بین لایه‌های سیلیکاتی نفوذ می‌کنند. مرحله بعد شامل حذف محلول توسط تبخیر است که عموماً در خلأ انجام می‌شود.

از مزیت‌های روش مذکور این است که می‌توان نانوکامپوزیت‌هایی بر مبنای پلیمرهای با قطبیت کم یا بدون قطبیت تهیه کرد. به هر حال، انجام روش محلول در مقیاس صنعتی بسیار مشکل است چون نیاز به مصرف زیادی از حلال دارد [6].

زمانی که از روش محلول جهت تهیه نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌کنیم منجر به دو نوع توزیع در محلول خواهیم شد، که عبارتند از:

۱. در هم فرورفتگی (*Inercalation*)

۲. لایه لایه شدن (*exfoliation*) [۱]

۴-۲-۱- در هم فرورفتگی (*Intercalation*)

جهت دستیابی به در هم فرورفتگی در ابتدا فرضیاتی مطرح می‌شود که عبارتند از:

۱. فضای بین لایه‌ها منبسط می‌شود جهت دستیابی به این هدف باید از شارژ یونی در داخل لایه‌ها استفاده کرد.

۲. کاهش واکنش جامد - جامد (*Solid - Solid*) میان ذرات خاک رس و اجزای تشکیل دهنده ماتریس.

واکنش واندر والسی میان سطوح جامد یا مجذور فاصله جداسازی (جدایش) کاهش می‌یابد. جداسازی مولکول‌های آلی و یا غیر آلی در داخل فضای بین لایه‌ها مستلزم کمک گرفتن از فرضیه دوم می‌باشد.

۳. بهبود واکنش‌پذیری میان خاک رس و ماتریس (*matrix*)

برای رسیدن به سومین فرضیه از قاعده کلی سازگار کننده‌های پلیمری استفاده می‌شود. جهت نائل شدن به در هم فرورفتگی موفقیت‌آمیز ظرفیت تبادل کاتیون (*CEC*) باید $2 - 0.5 \text{ meq/g}$ باشد. چنانچه $CEC < 0.5$ باشد، نارسا بوده و در هم فرورفتگی تا حد عالی پیش نمی‌رود. [1] با توجه به ظرفیت تبادل کاتیون خاک رس‌ها از میان خاک رس‌ها، ساپونیت، هکتوریت و مونت موریلونیت بهترین برای استفاده در تهیه نانو کامپوزیت‌ها می‌باشند، که بیشترین استفاده را مونت موریلونیت دارد.

در هم فرورفتگی ذرات خاک رس در پدیده جذب قابل کنترل است که باید حرکت و اندازه مولکول‌ها را محدود کرد. با استفاده از خاک رس در تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری و در هم رفتگی آنها در یکدیگر فضای بین لایه‌ها به $4 - 3 \text{ nm}$ می‌رسد. و خاک رس آلی آبدوست ایجاد می‌شود. جهت ایجاد پدیده در هم فرورفتگی از روش‌ها و راه‌های مختلفی استفاده می‌شود که به توضیح در مورد هر یک از آنها خواهیم پرداخت.

۴-۲-۱-۱- در هم فرورفتگی به وسیله حلال و محلول

در این روش از حلال و محلول جهت افزایش فضای بین لایه‌ها استفاده می‌شود. فضای بین لایه‌ها در مونت موریلونیت در حدود $0.196nm$ می‌باشد. که در حضور رطوبت (*Moistare*) تا $1/25nm$ را افزایش می‌یابد. اگر از گلیکول استفاده شود. این افزایش به $1/7 nm$ می‌رسد. جهت در هم فرو رفتگی می‌توان از محلول‌های گلیکول، گلیسرول (*glycerol*) و سوربیتول (*Sorbitol*) استفاده کرد.

ترکیبات آلی توانایی نفوذ میان فضای بین لایه‌ها را داشته و همچنین می‌توانند با کاتیون‌های آلکالین پیوند برقرار نمایند. انبساط فضای بین لایه‌ها وابسته به نوع و قدرت کاتیون‌ها و ترکیبات آلی می‌باشد [1].

اگر از حلال پلی اتر گلیکول (*Poly etherglychol*) و خاک رس مونت موریلونیت - سدیم جهت در هم فرورفتگی در دمای $80^{\circ}C$ به مدت ۶ تا ۸ ساعت استفاده شود. پلی اتر گلیکول مولکول‌های آب را جا به جا کرده و فضای بین لایه‌ها را تا $1/77 nm$ افزایش می‌دهد.

در سال ۱۹۹۸ آقای *Kornmonn* و همکارانش در مورد تهیه نانوکامپوزیت پلیمری با استفاده از پلی استر غیر اشباع (*unsaturated Polyester*) و مونت موریلونیت - سدیم به تحقیق پرداختند.

جهت تهیه محصول از متیل الکلا (*MeoH*) استفاده کردند که مونت موریلونیت - سدیم در متیل الکلا (*MeoH*) متورم شده و به آن در دمای $50^{\circ}C$ متاکریلات افزوده می‌شود. در مرحله بعد پلی استر غیراشباع که قابل حل در متیل الکلا می‌باشد. به ترکیب افزوده می‌شود.

زنجیره‌های پلیمری به بین لایه‌های سیلیکاتی نفوذ کرده و در هم فرو رفتگی ایجاد می‌شود. فضای بین لایه‌ها افزایش می‌یابد. در مرحله آخر محلول را توسط تبخیر در خلأ حذف می‌کنند. البته لازم به ذکر است که در پلی استر غیر اشباع شامل ۴۲٪ وزنی (wt%) و کو - اکتانات (Co-octanoate) می‌باشد. ترکیب باید بعد از پخت در دمای اتاقی، باید در دمای $70^{\circ}C$ پخت سریع شود.

۴-۲-۱-۲- در هم فرورفتگی به وسیله کاتیون‌های آلی

این روش برای در هم فرورفتگی به وسیله کاتیون‌های آلی در حدود ۷۰ سال است که به کار می‌رود. در مورد خاک رس‌های مصرفی اصلاح شده، مونت موریلونیت - سدیم دارای بیشترین سرعت تغییرات (جا به جایی) می‌باشد. این واکنش در آب خیلی سریع‌تر از مایعات آلی به خصوص در دمای بالاتر از ۸۰ تا $T = 60$ می‌باشد. افزایش فشار باعث سرعت واکنش می‌شود. برای در هم فرورفتگی در ترکیبات هم نیاز به سازگار کننده (*Compatibilisers*) وجود دارد که باعث واکنش ترمودینامیکی (*thermodynamic*) میان خاک رس اصلاح شده و ماتریس پلیمر می‌شود. سازگار کننده‌ها عامل آماده سازی خاک رس برای انتقال تنش در میان دو جزء اصلی نانوکامپوزیت‌های پلیمری یعنی پلیمر و خاک رس می‌باشد.

در سال ۱۹۳۰ واکنش خاک رس با یون‌های آمونیوم مورد مطالعه قرار گرفته است. بعدها توجه و تلاش‌ها به سمت نمک آمونیوم که در ترکیبات آلی تعریف شده است و از نوع RxH_v می‌باشد. X باید دارای ظرفیت بالایی باشد. بعنوان مثال دارای ۵ ظرفیت در آمونیوم، فسفونیوم و آرسونیوم باشد.

خاک رس خیلی سریع با کاتیون‌های آلی (*Organic Cations*) واکنش می‌دهد و پیوند یونی روی سطح آنها ایجاد می‌شود. در بخش آلی ۳ عامل برای ایجاد در هم فرورفتگی وجود دارد:

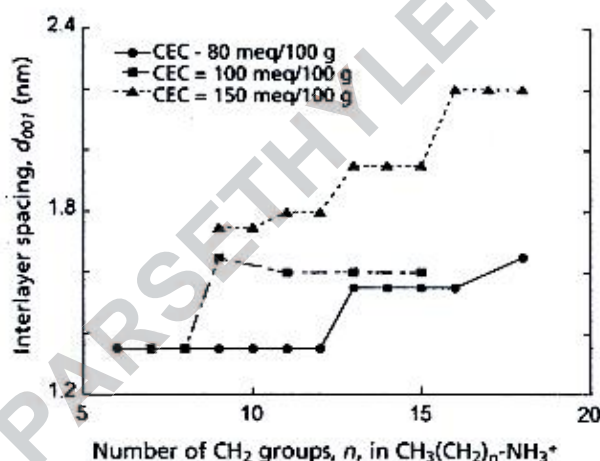
۱. توانایی برای واکنش غیریونی با سطح خاک رس

۲. توانایی برای گسترش فضای بین لایه‌ای

۳. سازگاری (*miscibility*) با ماتریس پلیمر

جهت آماده‌سازی ترکیبات آلی آبدوست از آمونیوم کلراید چهار وجهی با هیدروکربن‌های آلیفاتیک استفاده می‌شود. از هیدروکربن‌ها به دلیل قیمت مناسب و طول مناسب هیدروکربن‌ها می‌باشد

[1]



شکل (۴-۴). اندازه فضای میان لایه‌های خاک رس هنگام استفاده از نمک آمونیوم نوع اول [7].

می‌توان جهت تهیه نانوکامپوزیت پلیمری از خاک رس با ظرفیت تبادل کاتیونی (*CEC*)

۱۳۰-۸۵/۰ و نمک آمونیوم استفاده کرد که هر دو عامل در داخل اتیلن گلاکول $(CH_2-CH_2O)_n$

که $n = 20-2$ می‌باشد، حل می‌شوند.

جهت آماده‌سازی ۳ مرحله وجود دارد:

۱. ۱۵٪ وزنی ($wt\%$) خاک رس که در داخل آب دیسپرس می‌شود.
 ۲. نمک محلول آمونیوم چهار وجهی که به خاک رس افزوده می‌شود.
 ۳. خاک رس‌های آلی که با آب شستشو شده و پودر می‌شود.
- با استفاده از آزمایش پراش اشعه x (XRD) فضای اولیه $d_{001} = 0.96 \text{ nm}$ می‌باشد. و با جذب رطوبت (آب) به $1/6 - 1/2 \text{ nm}$ افزایش می‌یابد.
- البته باید توجه داشت که درجه پلیمیریزاسیون پلی اتیلن گلیکول (PEG) در افزایش فضای بین لایه‌ها بسیار مهم و تاثیرگذار می‌باشد.
- بطور کلی می‌توان در هم فرورفتگی را به وسیله کاتیون‌های آلی را شامل مراحل زیر دانست:
۱. درهم فرورفتگی خاک رس بوسیله یون آمونیوم که سازگار با مولکول‌ها بوده خارجی و گروه‌های قطبی موجود در زنجیر باشد.
 ۲. تماس و برخورد خاک رس آلی با مولکول خارجی در $T < 250^{\circ}C$
 ۳. تبدیل خاک رس اصلاح شده در رآکتور ($Reactor$) ترکیب شدن و واکنش دادن با رزین.
- مولکول‌های خارجی مورد استفاده می‌توانند گروه‌های قطبی در آخر زنجیر باشد. مانند: هیدروکسیل (OH)، هالوژن، کربوکسیل.
- در مورد استفاده از انواع نمک‌های آمونیوم شایان ذکر است که نمک آمونیوم نوع اول در دمای بالاتر از $200^{\circ}C$ شروع به تجزیه کرده و باعث کاهش فضای بین لایه‌ها می‌شود. به همین دلیل بهتر است از نمک آمونیوم نوع دوم که دارای پایداری حرارتی بهتر از نوع اول می‌باشد، استفاده کرد [8].

۴-۲-۱-۳- در هم فرورفتگی به وسیله مایعات آلی

این نوع در هم فرورفتگی می‌تواند تاثیر خوبی روی فضای بین لایه‌ها داشته و این فضا را $10\text{nm} - 0.5$ افزایش می‌دهد. از فواید این نوع در هم فرورفتگی توسط مایعات آلی که حاوی گروه‌های کربوکسیل (*Carboxyl*)، هیدروکسیل (*hydroxyle*)، کربونیل (*Carbonyel*)، آمین (*Amine*)، آمید (*amide*) و اتر (*eter*) و ... می‌باشند.

می‌توان به بهبود تهیه کاتیون فلزی (*Metalcation*) در سطوح داخلی صفحات بشقابی شکل خاک رس‌ها اشاره کرد. که توسط بهم پیوستن سطوح بشقابی شکل توسط کاتیون‌های فلزی می‌باشد.

از دیگر مکانیسم‌ها می‌توان به ایجاد پیوند میان کاتیون‌ها در بین لایه‌ها با استفاده از حلقه‌های آروماتیک (*Aromatic ring*) می‌باشد. در هم فرورفتگی باعث بهتر شدن فضای بین لایه‌ها بدون استفاده از عامل سازگار کننده در این مورد می‌شود. افزودن کاتیون‌های فلزی باعث افزایش ویسکوزیته سوسپانسیون می‌شود.

غلظت نمک فلز به کار رفته در پروسه ۱ تا ۰/۰۱ درصد وزنی (*wt%*) می‌باشد. در این نوع در هم فرورفتگی می‌توان از حلال‌هایی از قبیل الکل‌ها، گلیسرول‌ها، کلایکول‌ها، آلوئیدها (*Aldehydes*)، کربوکسیلیک اسیدها (*Carbxylic acids*)، آمین‌ها و آمیدها استفاده کرد. [1].

در هم فرورفتگی وابسته به دما و *PH* و غلظت می‌باشد که ویسکوزیته سیستم بین *pas* ۵/۰۰۰ - ۰/۱ تغییر می‌کند.

جهت نائل شدن به بهترین نتیجه در تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری با استفاده از این روش باید از محلول‌های پلیمری که در آن بیش از ۱۰ درصد وزنی (*wt%*) عامل آلی وجود دارد،

استفاده کرد. که مکانیسم آن بصورت جا به جایی عامل آلی در محلول آب و ایجاد پیوند با صفحات بشقابی شکل با جا به جایی کاتیونی از طریق الکترواستاتیک یا از طریق دی پل می باشد. در سال ۱۹۹۹ آقای *Beall* و همکارانش از مونت موریلونیت سدیم و (*D* و ۴ و ۲) *dicholoro pheno xyaei acid butyel ester* و ۴-۲ استفاده کردند. که این پروسه شامل مراحل زیر می باشد:

۱. مخلوط کردن ۲ درصد وزنی (*wt*) از *D*-۴ و ۲ با ۲ درصد وزنی (*wt*) سوسپانسیون خاک رس در آب برای مدت ۴ ساعت در دمای اتاق
۲. خشک کردن پودر خاک رس که حاوی ۰.۸٪ رطوبت است. افزودن ۰.۲٪ وزنی (*wt*) مایع دیسپرس کننده *D*-۴ و ۲ در آب
۳. واکنش میان *D*-۴ و ۲ و خاک رس و هیدرات کربن (*hydration*) ترکیب توسط ۳۸ - ۳۵ درصد وزنی (*wt*) آب.

افزایش فضای میان لایه ها بستگی به مقدار *D*-۴ و ۲ جذب شده میان صفحات بشقابی شکل

دارد [1]،

۴-۱-۲-۴ - در هم فروفتگی دو مرحله ای

این پروسه شامل تهیه نانو کامپوزیت های پلیمری در دو مرحله می باشد. که در مرحله اول در هم فروفتگی بوسیله کاتیون صورت گرفته و مرحله بعد عمل پلیمریزاسیون توسط مایعی که توانایی پلیمریزاسیون و وزن مولکولی پایین دارد، می باشد. که مرحله دوم ضروری ترین مرحله در پدیده در هم فروفتگی می باشد.

بعنوان مثال آماده سازی نانوکامپوزیت پلیمری با استفاده از PA-6 در ۳ مرحله روی می دهد.

۱. در هم فرورفتگی *MMT* - سدیم به وسیله *(ADA)* *w - Amino - dodecanoic* در

حضور کاتیون معدنی مانند Cu^{2+} یا Al^{3+} .

۲. مخلوط کردن با *Cprolactom* - ۴

۳. پلیمریزاسیون تراکمی (*polycondensation*)

در ابتدا خاک رس در داخل آب دیسپرس شده سپس محیط را اسیدی کرده و بعد در هم

فرورفتگی توسط واکنش با *(ADA)* صورت گرفته. سپس در دمای ۸۰ درجه برای مدت ۳ ساعت

ترکیب قرار گرفته و به آن کاپرو لاکتوم اضافه شده و تحت همین دما ذوب می شود. ترکیبی

همگن به دست می آید، در مرحله بعد به مدت ۵ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه قرار می گیرد که

محصولی با خواص مکانیکی و حرارتی خوب به دست می آید [7]

۴-۲-۱-۵- در هم فرورفتگی به وسیله سیلاسیون (*Silytion*)

این نوع در هم فرو رفتگی هم جزء و در هم فرو رفتگی های دو مرحله ای می باشد.

در این روش *MMT* با سیلان آلی که *Organotitanate* یا *Organozirconate* می تواند باشد،

واکنش می دهد که باعث ایجاد پیوند کووالانسی می شود.

بعنوان مثال سوسپانسیون مونت موریلونیت با ۱۵٪ - ۵ درصد وزنی (*wt%*) در محلول سدیم هگزا

متا فسفاد در دمای ۵۰ - ۹۰ درجه قرار گرفته و حرارت داده می شود. که در این مرحله در هم

فرو رفتگی ایجاد می شود.

در مرحله بعد به ترکیب محلول کاپرولاکتوم افزوده می شود. که محلول کاپرولاکتوم از ترکیب

Isosynato propyl ethoxy silane

ethan-1-trimethoy siyl - 2 - phenyl

تشکیل شده است. که افزودن کاپرولاکتوم باعث پلیمریزه شدن می شود.

از مواد مرکب مانند کاپروکاتیوم و *Amino caproi acid* جهت پلیمریزاسیون می توان استفاده کرد. که توانایی جا به جایی کاتیون را دارد و باعث افزایش فضای بین لایه ها به بیش از $5nm$ می شود. [7]

۴-۲-۱-۶- در هم رفتگی با ترکیبات اپوکسی

این پروسه شامل در هم فرورفتگی خاک رس با اپوکسی در دمای $200C - 300C$ می باشد. که در این روش هم امکان استفاده از در هم فرورفتگی دو مرحله ای وجود دارد که شامل جا به جایی کاتیون و اپوکسیدار کردن می باشد.

خاک رس های آلی اصلاح شده در داخل اپوکسی و دیسپرس شده و سیستم با

nadic methye monoethyl aminec (NMA) و یا بنزیدیل دی متیل آمین (*BMDA*) پخت

می شود. دمای پخت $T = 100 - 200$ می باشد. واکنش پخت میان اپوکسی و یون آلکیل آمونیوم در داخل ساختمان خاک رس اصلاح شده آلی می باشد.

از طرف دیگر می توان واکنش را در نتیجه اتصال اپوکسی شبکه شده در لایه های سیلیکاتی

دانست. اندازه در هم فرورفتگی وابسته به پارامتر حلالیت (δ) بوده که برای اپوکسی $\delta = 9$

می باشد که هر قدر این پارامتر بیشتر باشد در هم فرورفتگی بیشتر می شود.

با آزمایش پراش اشعه x (*XRD*) فضای بین لایه ها به $2/3nm - 1/9$ می رسد. [1]

۴-۲-۱-۷- در هم فرورفتگی با آنیون های آلی

توانایی جا به جایی کاتیون در میان لایه‌ها با گروه‌های OH روی سطح سیلیکات می‌باشد. همچنین جا به جایی گروه‌های آنیونیک (*anionic groups*) در گوشه‌های صفحات بشقابی شکل خاک رس رخ می‌دهد. خاک رس طبیعی یا سنتزی یا یون آمونیوم چهار وجهی واکنش داده و بعد جا به جایی مولکول‌های آلی با شارژ منفی که توانایی واکنش با کاتیون‌های گوشه‌های صفحات خاک رس را دارد که جهت این نوع در هم فرورفتگی از موادی مانند پلی اکریلات (*Polyacrylate*) می‌توان استفاده کرد.

۴-۲-۲- لایه لایه شدن (*exfoliation*)

در ماتریس پلیمرهای کریستالی صفحات خاک رس باعث سریع شدن کریستالیزاسیون و افزایش درجه کریستالی می‌شود. وجود خاک باعث بهبود ساختمان کریستالی ماتریس پلیمر می‌شود. از خاصیت تقویت‌کنندگی نانو ذرات در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود.

چهار اصل اساسی برای ساختمان مخلوط پلیمرها وجود دارد: [3]

۱. کامپوزیت پر شده از ذرات خاک رس که اندازه ذرات در حد میکرون می‌باشد.
۲. نانو کامپوزیت‌های پلیمری که به وسیله خاک رس در هم فرورفتگی در آنها ایجاد شده است.
۳. لایه لایه شدن نانو کامپوزیت‌های پلیمری با آرایش ساختمانی منظم، که این نظم، توسط جریان و غلظت به دست می‌آید.
۴. لایه لایه شدن نانو کامپوزیت‌ها با آرایش ساختمانی بی‌نظم

این مشخصات ساختمانی وابسته به درجه لایه لایه شدن (*degree of exfoliation*) می‌باشد. هدف از این تکنولوژی دسنیابی به درجات بالای لایه لایه شدن خاک رس و رسیدن به بهترین دیسپرس و توزیع در ماتریس می‌باشد.

لایه لایه شدن آخرین مرحله در تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری می‌باشد.

روش‌های دستیابی به لایه لایه شدن در زیر آمده است. [3].

۱. پلیمریزاسیون در حضور خاک رس‌های آلی

۲. ترکیب مذاب پلیمرها با ترکیبات خاک رس‌های آلی

۳. دیگر روش‌های لایه لایه شدن

مانند:

الف_ ترکیب شدن (به هم پیوستن) خاک رس‌های آلی با لاتکس (*Latex*)

ب_ لایه لایه شدن ذرات خاک رس در مایع قطبی با وزن مولکولی کم

(*low mw polar liquid*) با استفاده از اولتراسونیک (*Ultrasonic*)

ج- روش‌های دیگر مانند روش رسوب‌گیری (*Co-precipitation*)

خاک رس‌ها دارای قدرت یونی قوی و توانایی ایجاد در هم فرورفتگی و لایه لایه شدن را دارند. اگر

چه خاک رس‌ها ذاتاً آب دوست هستند ولی اولین مرحله تهیه سوسپانسیون آنها در محیط آبی

می‌باشد. به طور کلی مونومرهای مورد مصرف هم به دو دسته آب دوست و آب گریز تقسیم

می‌شوند. جهت سازگاری آب گریزها حتماً نیاز به سازگار کننده می‌باشد.

چهار راه برای تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری وجود دارد: [1]

۱. ماتریس آب دوست با مولکول‌های قطبی قوی مانند پلی اتیلن گلیکول (*PEG*)

۲. ماتریس آب گریز با گروه‌های قطبی قوی مانند: PA

جهت رسیدن به لایه لایه شدن و فرآیند پلیمریزاسیون در داخل فضای بین لایه‌ها روی می‌دهد. شرایط به گونه‌ای است که اجازه انبساط (*expansion*) در خارج از فضای بین لایه‌ها داده نمی‌شود.

خیلی از پلیمرها در زیر دمای ۲۰۰ درجه می‌توانند فرآیند شوند. در بالای این دما آمونیوم دارای پایداری حرارتی نیست. بخصوص زمانی که تحت نیروی برشی بوده و اکسیژن موجود باشد. در اغلب موارد جهت بهبود سازگاری میان خاک رس و ماتریس نیاز به سازگار کننده می‌باشد.

۴-۲-۱- پلیمریزاسیون در حضور خاک رس آلی

جهت تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری می‌توان از روش‌های زیر با استفاده از پلیمریزاسیون در حضور خاک رس‌های آلی که منجر به لایه لایه شدن می‌شود استفاده نمود [7].

۱. در هم فرورفتگی مونوم جهت آماده سازی نانوکامپوزیت بر پایه ۶-PA
۲. مونومر اصلاح شده جهت آماده سازی نانوکامپوزیت بر پایه اکریلیک (*acrylic based*)
۳. استفاده از روش در هم فرورفتگی غیرواکنشی جهت آماده‌سازی نوعی نانوکامپوزیت بر پایه استایرن

۴. *Co-volcanisation* جهت آماده سازی نانوکامپوزیت بر پایه VBr

۵. روش محلول که معمولاً برای تهیه نانوکامپوزیت بر پایه PI بکار می‌رود.

در روش‌های ۱ و ۲ ابتدا در هم فرورفتگی باید ایجاد شود. سپس پلیمریزاسیون انجام می‌شود، که در روش از پلیمریزاسیون تراکمی و در روش ۲ از پلیمریزاسیون رادیکالی (*radical polymerisation*) استفاده می‌شود.

۴-۲-۲- استفاده از روش محلول جهت تهیه نانوکامپوزیت بر پایه پلی

آیماید

جهت تهیه نانوکامپوزیت می‌توان از حلال دی متیل استامید (*DMAC*) که برای پلی آیماید *PI* مناسب می‌باشد، استفاده نمود. در ابتدا در مونت موریلونیت- سدیم به وسیله آمینواسید (*aminoacids*) و آمین‌های آلیفاتیک (*aliphatic amines*) نوع اول یا نمک آمونیوم چهار وجهی در هم فرورفتگی ایجاد می‌شود که باعث افزایش فضای بین لایه‌ها می‌شوند. توانایی دیسپرس شدن وابسته به گروه‌های عاملی موجود در حلال یا پلی آیماید (*PI*) و گروه‌های حجیم از سری عامل در هم فرورفتگی می‌باشد. [۶]

بطور کلی برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری به دست آمده از ماتریس پلی آیماید (*PI*) می‌توان از دو روش زیر استفاده نمود.

۱. ترکیب کردن دی متیل استامید (*DMAC*) از محلول *oxydianiline* ۴-۴ با خاک رس

آلی دیسپرس شده در دی متیل استامید قبل از اضافه کردن *Pyromellitic dian*

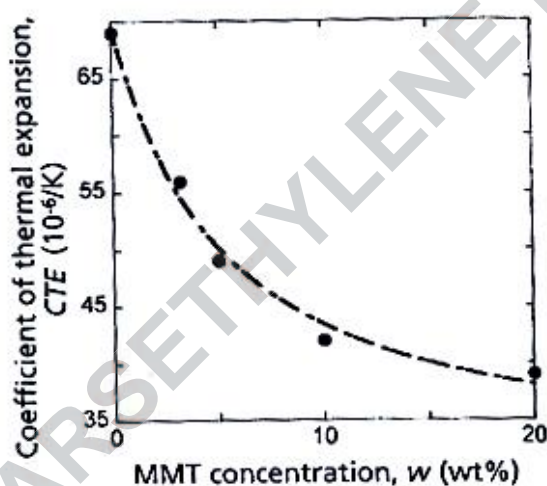
hydride (PMDA)

۲. ترکیب کردن دی میتل استامید (*DMAC*) از محلول *Polyamicacid (pamA)* با

خاک رس آلی دیسپرس شده در دی متیل استامید (*DMAC*)

که درصد وزنی خاک رس آلی ۱۰ و ۵ و ۳ و ۱ درصد وزنی (wt%) می‌باشد و فضای بین لایه‌ها تا $2/2\text{nm}$ افزایش می‌یابد.

خواص محصول نهایی به درجه دیسپرس شده بستگی دارد. واکنش ایمیداسیون در حضور در خاک رس آلی رخ می‌دهد که باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود. لازم به ذکر است که در حضور خاک رس‌های آلی دما و زمان واکنش ایمیداسیون (*Imidisation*) کاهش می‌یابد.



شکل (۴-۶). ضریب انبساط حرارتی *PI* که شامل ۰-۲۰ درصد وزنی *MMT* [۶].

۴-۲-۳- تهیه نانوکامپوزیت‌ها پلیمری بر پایه اپوکسی

تهیه نانوکامپوزیت‌های با ماتریس گرما سخت (*thermoset*) معمولاً جزء روش‌های محلول می‌باشد. برای تهیه نانوکامپوزیت در اولین مرحله خاک رس آلی در داخل اپوکسی دیسپرس شده و دما تا ۵۰ درجه بالا می‌رود. در مرحله دوم عامل پخت به آن افزوده می‌شود. این پروسه شامل حرارت دهی رزین اپوکسی تا دمای 200C - 300C می‌باشد.

اگر از آمین‌های نوع اول جهت ایجاد در هم فرورفتگی استفاده کنیم فضای بین لایه‌ها به $d_{001} = 3/82 \text{ nm}$ می‌رسد. ولی با افزایش تعداد گروه‌های متیل این فضا کاهش می‌یابد.

جهت پخت زرین اپوکسی از نوع Epon 828 می‌توان از

Jeffamine (PPg-bis(2-aminopropylether)) استفاده نمود. مشاهده شده است که اگر به سیستم ۱۵٪ درصد وزنی (wt%)، خاک رس آلی افزوده شود، سیستم بطور کامل لایه لایه می‌شود. اگر از محیط اسیدی جهت در هم فرو رفتگی استفاده شود باعث می‌شود که واکنش به سمت لایه لایه شدن برود. میزان نفوذ زرین اپوکسی در فضای بین لایه‌ها وابسته به کنترل عامل آب‌گریزی (*hydro phobic agent*) با اندازه طول زنجیره کاتیون‌های آلکیل آمونیوم می‌باشد.

اگر از زرین اپوکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنل A (*DGEBA*) و مونت موریلونیت (*MMT*) دیسپرس شده در $CH_3(CH_2)_{17}NH_3^+(ODA)$ یا $CH_3(cH_2)_3(3MODA)$ جهت تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده کنیم. تهیه نانوکامپوزیت طی دو مرحله می‌باشد. [۱]

۱. دیسپرس کردن خاک رس آلی در دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنل A (*DGEBA*) در دمای $70^\circ C - 80^\circ C$ برای مدت زمان ۶۰-۲۰ دقیقه.

۲. افزودن عامل پخت و بعد عمل گازگیری (*degased*) انجام دادم و در قالب قرار دادن و انجام واکنش پخت.

در هم فرورفتگی خاک رس آلی در اپوکسی باعث افزایش فضای بین لایه‌ها از $d_{001} = 2/4$ تا $3/7 \text{ nm}$ می‌شود. که اگر از *p, p diamino diphenyl methane (DDM)* بعنوان عامل پخت استفاده شود. سیستم بصورت کامل لایه لایه می‌شود.

اگر از عامل پخت انیدریدی هم استفاده شود. باعث لایه لایه شدن کامل سیستم می‌شود.

از مسائل بسیار مهم این مبحث باید به کوتاهتر بودن زمان لایه لایه شدن نسبت به زمان ژل شدن اشاره نمود. عامل پخت باعث تسهیل در افزایش فضای بین لایه‌ها و در نهایت لایه لایه شدن می‌شود. اما باید دقت نمود که اگر مقدار زیادی عامل پخت مصرف کنیم. باعث افزایش دانسیته شبکه‌ای شده و فضای بین لایه‌ها دیگر نمی‌تواند به حد مطلوب افزایش یابد.

۳-۴- نفوذ مذاب

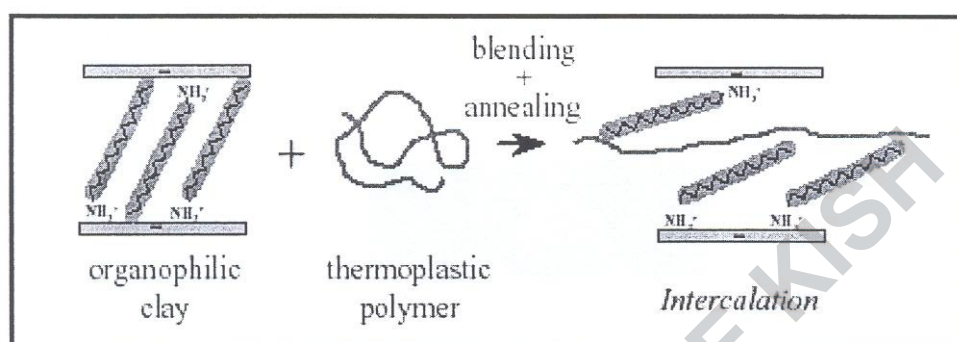
فرآیند نفوذ اولین بار در سال ۱۹۹۳ توسط *Vaia* و همکارانش گزارش شد. در این روش آمیخته‌ای از گرمانرم مذاب با سیلیکاتهای آلی می‌تواند تشکیل نانوکامپوزیت پلیمر - سیلیکات لایه‌ای بدهد، شکل (۷-۴)، بطوری که مخلوط پلیمر و سیلیکاتهای آلی تا درجه حرارت بالاتر درجه حرارت شیشه‌ای گرم شده، سپس نانوکامپوزیت نهایی تشکیل میشود.

در حقیقت زنجیرهای پلیمری از طریق انتقال جرم بین لایه‌های سیلیکاتی نفوذ میکنند. زیرا شعاع ژیراسون زنجیرهای پلیمری بزرگتر از فاصله بین لایه‌ها است. همانطور که در شکل (۷-۴) نشان داده شده است، زنجیرهای پلیمری با نفوذ بین لایه‌های سیلیکاتی با کاهش انتروپی مواجه میشوند. بنابراین عامل ایجاد چنین فرآیندی نیروهای انتروپی است که در مرحله آمیخته‌سازی پلیمر با سیلیکاتهای آلی ایجاد میشود. این نیروها تمایل به بازگشت به انتروپی زیاد را ایجاد میکنند.

حلقه‌های زنجیرهای پلیمری آرایش با انتروپی کم به خود گرفته در بین لایه‌های سیلیکاتی نفوذ می‌کنند. عامل ایجاد انتروپی کم حین نفوذ بین لایه‌ها، افزایش نیروهای انتروپی است.

فرآیند نفوذ مذاب موارد استفاده و کاربرد زیادی دارد، زیرا این روش را می‌توان در فرآیندهای مختلفی مانند قالب‌گیری تزریقی به کاربرد. همچنین استفاده از فرآیند اکستروژن در تهیه

نانوکامپوزیت مورد نظر بسیار موفق و کارا است. محدوده وسیعی از گرمانرمها، از نایلون ۶ قطبی تا پلی استایرن در این روش قابل استفاده هستند. بهرحال، پلی اولیفینها، بیشترین مورد استفاده را در تهیه نانوکامپوزیتهای نفوذی به روش نفوذ مذاب دارند.



شکل (۴-۷). روش نفوذ مذاب [۷].

۴-۴- تشکیل در جای لایه های سیلیکاتی

یکی از روشهایی که اخیراً توسط *carrodo* و همکاران در سال ۱۹۹۸ برای تهیه نانوکامپوزیتهای ارائه شده، تهیه در جای بلوری شدن لایه های سیلیکاتی (*Hectorite*) در محیط آبی ژل پلیمری است. در این روش از پلیمرهایی که در آب حل می شوند، مانند پلی آنیلین (*PANI*)، پلی وینیل پیرولیدون (*PVD*)، ئیدروکسی پروپیل متیل سلولز (*HPMC*) و پلی دی متیل دی آلایل آمونیم (*PDDA*) استفاده میشود. برای تهیه نانوکامپوزیتهای پلیمر - سیلیکاتهای لایه ای، محلول رقیق ژل *Hectorite* را چند بار تقطیر میکنند. سپس آنرا سانتریفوژ کرده، میشویند، و در هوا خشک می کنند. در این روش بیشتر از ۸۶ درصد پلیمر میتوان به سامانه اضافه کرد. عامل انجام این فرآیند موازنه بین بارهای منفی موقعیتهای سیلیکاتی با کاتیونی زنجیر پلیمری است. این بارها

باعث جلوگیری از تشکیل لایه ها می شوند. در استفاده از این روش باید به این نکته توجه کرد که اندازه لایه های ایجاد شده نمی توانند با اندازه لایه های سیلیکاتی طبیعی رقابت کنند و طول متوسط آنها محدود است. [۶]

PARSETHYLENE KISH

فصل پنجم: رئولوژی

PARSETHYLENE KISH

۵-۱ - مقدمه

جهت بررسی رئولوژی نانوکامپوزیتهای پلیمری باید به مطالعه رفتار خواص فیزیکی سیال، خواص مکانیکی سیال، هدایت الکتریکی خواص مغناطیسی و شکست جریان پرداخت. [۱]

از سطح محصول به عنوان معیاری برای مطالعه پایداری (*steady-state*) و رفتار دینامیکی برشی (*dynamic shear*) استفاده می شود.

جهت بررسی رئولوژی از آزمایشات کشیدگی به منظور بررسی قدرت ماکرومولکولها استفاده میشود. معیارها دینامیکی جهت بررسی رئولوژی با فرکانسهای 30HZ تا $\nu=0.3$ مورد استفاده قرار می گیرد. از این آزمایشات جهت تعیین نمودن واکنش بین مولکولی و تأثیر روی حرکتهای سگمنتها (*segments*) میباشد.

قبل از بحث روی رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیتهای پلیمری باید اطلاعاتی در مورد جریان سوسپانسیون خاک رس داشته باشیم.

اولین استفاده از سوسپانسیون خاک رس برای افزایش ویسکوزیته مایعات یا مایعات آلی بوده است. سوسپانسیون نشان دهنده تأثیر تیکسوتروپیک (*thixotropic*) قوی روی سیستم است که با بالا رفتن غلظت باعث ژل شدن کامل سیستم میشود.

درجه دیسپرس شدن و نوع ساختمان خیلی بستگی به واکنش میان اجزاء ترکیب دارد. برای صفحات بشقا بی شکل خاک رس ۶ نوع مور فولوژی وجود دارد:

۱- ایزوتروپیک (*ISO tropic*) ۲- نماتیک (*nematic*)

۳- اسمکتیت (*smectite*) ۴- کولومار (*colomar*)

۵- *house of cards* ۶- کریستالین (*cristaline*)

نمودار ترمودینامیکی پایدار وابسته به غلظت و قدرت نسبی واکنش میان ماتریس پلیمر و خاک رس میباشد.

جریان سیستمهای پلیمری چندفازی حساس به اندازه فاز (*phase*) دیسپرس شده شکل (*size*) و مشخصات سطحی (*surface characterise*) و شکل هندسی ساختمان (*geometry*) و واکنش میان اجزاء می باشد.

بررسی رفتار جریان با استفاده از آزمایش پراش اشعه x (*XRD*) و آزمایش الکترونی عبوری (*TEM*) به تنهایی نمی تواند بیانگر رفتار جریان باشد. بلکه باید علاوه بر آن به سنجش و بررسی فشار - حجم - دما، نفوذپذیری و تستهای مکانیکی و تستهای دینامیکی پرداخته شود.

۵-۲- بررسی رفتار جریان مذاب نانوکامپوزیتهای پلیمری چند فازی

در بررسی رفتار جریان چند فازیهها از قوانین عمومی رفتار جریان استفاده میکنیم. در ابتدا باید تابعی مانند ویسکوزیته، n و مدول برشی دینامیکی (*dynamic shear moduli*) و مدول برشی (*dynamic shear compliance*) را تعریف نمود. مدول برشی و مدول دینامیکی را با G' ، G'' و j' ، j'' نشان می دهند.

عوامل بسیار زیادی در رفتار جریان یک سیال دخالت دارند از قبیل: غلظت، مورفولوژی (*morphology*)، ژئومتری جریان (*Fluid geometry*) انواع جریان، زمان ترمودینامیک واکنش میان فازها.

بازگو کردن این معیارهای رفتار جریان سیال به بررسی خواص ذاتی و فیزیکی از سوی نانوکامپوزیتهای پلیمری می پردازد.

عامل مهم در تفاوت میان رفتار جریان تک فازها و چندین فازیه‌ها رئومتری (*Rheometry*) موثر روی میدان جریان در پاسخگویی به آن میدان جریان که در آن قرار گرفته اند می باشند. به عنوان مثال میتوان از آزمون کشیدگی (*strain test*) نام برد که پاسخگویی تک فازها و چندین فازها با هم تفاوت دارد.

جدول (۵-۱): تفاوت میان جریان مذاب تک فازها و چند فازها [۱].

Rheological function	Simple fluid	Multiphase fluid
Viscosity at vanishing deformation rate	$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \lim_{\dot{\epsilon} \rightarrow 0} \eta_E(\dot{\epsilon}) / 3$	$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) \neq \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) \neq \lim_{\dot{\epsilon} \rightarrow 0} \eta_T(\dot{\epsilon}) / 3$
Extensional viscosity	$\eta_e = \eta_s$ (entrance pressure) [Cogswell, 1972]	$\eta_e \neq \eta_s$ (entrance pressure)
First normal stress difference	$N_1 = N_2$ (extrudate swell) [Tanner, 1970]	$N_1 \neq N_2$ (extrudate swell)

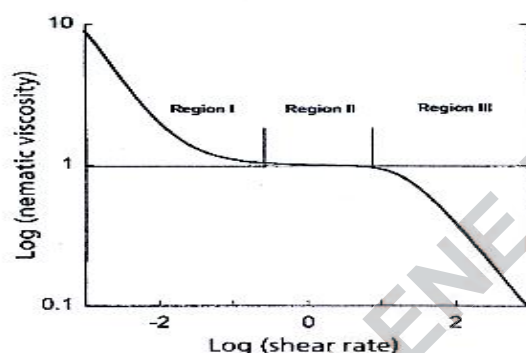
میدان جریان متاثر از مورفولوژی دیسپرس شدن ذرات می باشد. بعلاوه ساختمان بعد از قرارگیری در جریان بستگی به نوع جریان دارد.

۵-۳- شباهت میان رفتار مذاب نانوکامپوزیتهای پلیمری و جریان بلور مایع

شکل ساختمانی نانوکامپوزیتهای پلیمری مشابه بلور مایع میباشد. به عبارتی میتوان گفت که در هر دو شکل ساختمانی نماتیک (*nematic*) و ایزوتروپیک (*ISOTropic*) مشاهده میشود. در نانوکامپوزیتهای پلیمری با کشیده شدن (*orientation*) صفحات بشقابی شکل باعث ایجاد ساختمانهای متفاوت میشود.

در کریستال مایع ها روی مولکولهای محکم (میله ای مانند) با گروههای جانبی روی آنها با انتقال میان فازها اشکال متفاوت ساختمانی به خود می گیرند. بلور دارای ساختمان دیسک شکل میباشد که مولکولها از نوع سخت و میله ای میباشند.

شبهاتی بین رفتار جریان در بلور مایع نماتیک (*nematic*) و نانوکامپوزیتهای پلیمری نماتیک (*nematic*) وجود دارد. مخصوصاً زمانی که شامل ماکرو مولکولهای *ent-tethered* باشند. [۱]



شکل (۵-۱). ناحیه جریان مذاب در *LCP* نماتیک [۱].

در بلور مایع، نماتیک با کشیده شدن (*orientation*) منطقه ای در داخل هر ناحیه مورفولوژی مشخص میشود. برای جریان بلور مایع، نماتیک ۳ ناحیه وجود دارد:

۱- تغییر فرم کم در ناحیه *shear-thinning* (ناحیه ۱)

۲- ناحیه نیوتونی که همان ناحیه پلاتو (*plateau*) میباشد (ناحیه ۲)

۳- ناحیه پاورلا (*powerlaw*) در ناحیه *shear-thinning* (ناحیه ۳)

شکل این نواحی وابسته به نوع تهیه و تاریخچه مواد و تاریخچه نیروی برشی میباشد. از دیگر شبهاتهای موجود میان بلور مایع و نانوکامپوزیتهای پلیمری در رفتار جریان ناپایدار در شروع تهیه آنها میباشد. [۱]

100% تا $y = 0$ (کرنش)

$w = 6.28 \text{ rad/s}$ (فرکانس)

$$t \leq 10 \text{ min}$$

در فرکانسهای بالا رفتار جریان بصورت ویسکوالاستیک غیر خطی (Non Viscoelastic) میباشد.

در کرنشهای بزرگتر از ۱۲٪ باعث غیرخطی شدن G' , G'' میشود.

$$G''(y) = G''_0 / [1 + G''_1 y^2 F - G''_2 y^3 F] \quad (۳ - ۵)$$

$$\text{Strain Fraction: } yF + y/100 \quad (۴-۵)$$

میتوان برای هر کرنشی مقدار G' , G'' خاصی را پیدا کرد.

۵-۶- تاثیر تنش تسلیم (yieldstress) روی رفتار جریان سیال

جهت بررسی این قسمت باید فرکانس لازم برای شکست را برای ساختمان ۳ بعدی محاسبه کرد:

$$Wc = 1.4 + 0.2 \text{ rad/s} \quad (۵-۵)$$

باید تابع تسلیم را از معادله زیر بدست آورد:

$$Y = \eta \exp / \eta \text{lin} = G'' \exp / G'' \text{lin} \quad (۶-۵)$$

تنش تسلیم را هم میتوان از معادله زیر محاسبه کرد:

$$\delta y(w) = (y - 1) G'' \text{lin} \quad (۷-۵)$$

$$\delta y(w) = \delta^0 y [1 - \exp\{-\tau_y w\}]^n \quad (۸-۵)$$

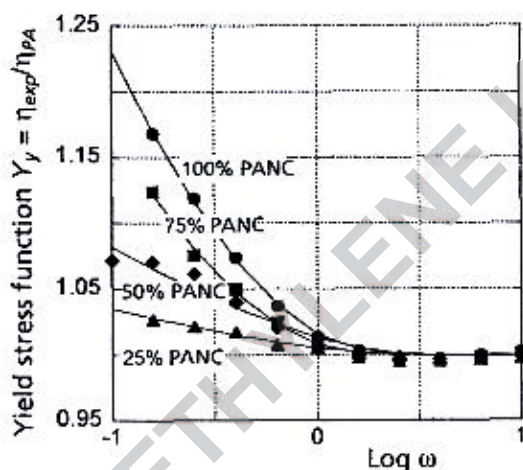
قدرت واکنش دره - دره = y^0

زمان استراحت (*Relaxation time*) τ_y

تابع نمایی میزان دیسپرس شدن u

از این مدل جهت بررسی تاثیر تنش تسلیم روی رفتار جریان سیال در نانوکامپوزیتهای استفاده میشود.

میزان دیسپرس شدن با اندازه و نسبت منظر (*Aspectration*) (قطر / طول) (l/D) محاسبه میشود که اغلب برای پلیمرهای نانوکامپوزیتی $u \leq 1$ در نظر گرفته میشود.



شکل (۵-۲). بررسی فرکانس مورد نیاز برای ایجاد تنش شکست در PANC [۱].

۵-۷- تاثیر جهتگیری روی رفتار جریان مذابی نانوکامپوزیتهای پلیمری

جهت بررسی این پارامتر $w > w_c$, $y = 10\%$ در نظر گرفته میشود. جهت دستیابی به درجات بالای موازی شدن نیاز به فرکانسهای بالا داریم. مسائل مهم در موازی کردن استفاده از آزمایشات پایداری (*steady - state*) و آزمایشات دینامیکی برش میباشد.

معمولا اعمال این پارامتر در ۳ مرحله انجام میشود:

$$Pre-shearing \quad (1)$$

(۲) اجازه دادن به سیستم برای استراحت در یک زمان خاص

(۳) اعمال برش

جهت بررسی چگونگی جهتگیری صفحات بشقابی شکل خاک رس میتوان از آزمون میکروسکوب الکترونی عبوری (*TEM*) استفاده نمود.



شکل (۵-۱). *TEM* برای *PANC* که در آن صفحات بشقابی شکل *MMT* جهت گیری کرده. [۱]

۵-۸- استفاده از *FTR (Fourier transform)* جهت بررسی رفتار جریان

مذاب نانوکامپوزیتهای پلیمری

استفاده از این روش نزدیک به ۳۰ سال است که مرسوم است. در طی مدت چند سال اخیر از آزمون اسپکتروسکوپی فوریر وابسته به اشعه مادون قرمز (*FTR*) جهت آنالیز ویسکولاستیک غیر خطی (*Won Viscoelastic*) استفاده میشود.

FTR توانایی پیدا کردن و اندازه گرفتن و ثبت خواص و عملکرد نواحی غیرخطی و سیکولاستیک را دارد. توسط *FTR* میتوان اندازه سرعت برشی را در میدان جریان بدست آورد.

$$|\dot{\gamma}(t)| = \omega A_0 |\cos \omega t| \quad (9-5)$$

سرعت برش $\dot{\gamma}(t)$ = دامنه کرنش A_0

جهت بدست آوردن نمودار فازی در *FTR* از فرمول زیر استفاده میشود.

$$Rn(\omega) = I(n\omega) / I^*(\omega) \quad (10-5)$$

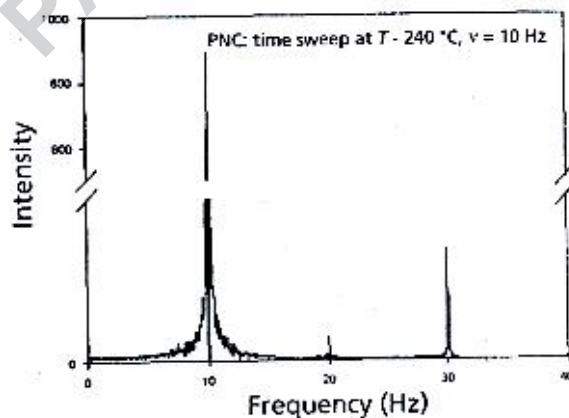
که برای دیسکوالاستیک خطی (11-5) $Rn(\omega) = 0$ و برای ویسکوالاستیک غیرخطی $Ri(\omega) = l/n$ (11-5) میشود.

بطور کلی جهت بررسی رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیتهای پلیمری ۳ گزینه وجود دارد:

۱. در سرعت کرنشهای کم که تاثیر این پارامتر در ساختمان ۳ بعدی با رفتار تنش تسلیم نمود پیدا میکند.

۲. در سرعت کرنشهای متوسط صفحات بشقابی شکل تحت نیروی برشی چرخیده و تحت نیروی کششی، کشیده میشوند.

۳. در سرعت کرنشهای زیاد صفحات بشقابی شکل تحت نیروی برشی جهت گیری کرده و باعث کاهش ویسکوزیته برشی میشود. [۱]



شکل (۳-۵). بررسی خواص PANC توسط *FTR* [۱].

فصل ششم:

(نانو کامپوزیت های گرماسخت)

۶-۱- مقدمه

آماده سازی نانو کامپوزیتها با ماتریس گرما سخت ساده است. و آن هم به ۲ دلیل میباشد:

۱- مونومر (*monomer*) یا اولیگومر (*oligomer*) دارای ویسکوزیته پائین میباشد.

۲- اغلب قطبی اند. [۱]

۶-۲- زرین اپوکسی (*epoxy resin*)

در سال ۱۹۹۴ محققین مشاهده کردند که از ترکیب مونت موریلونیت (*Montmorillonite*) اصلاح شده در زرین اپوکسی (*Epon 828*) در دمای $75^{\circ}C$ به مدت نیم ساعت و دمای $T=200-300^{\circ}C$ لایه لایه شدن بدست می آید.

سینتیک واکنش وابسته به سرعت پخت و جایگذاری کاتیون میباشد.

باید به این نکته توجه داشت که در استفاده از تمام خاک رسها پدیده لایه لایه شدن رخ نمیدهد.

به عنوان مثال اگر از مدت موریلونیت - اکتادسیل آمین (*octadecylamine*) تحت نیروی برشی

(*shear*) استفاده شود. پدیده لایه لایه شدن روی میدهد اما اگر از مونت موریلونیت - اکتا آمین

(*octa amine*) استفاده شود فقط در هم فرورفتگی (*Intercalution*) مشاهده میشود. [۶]

اگر از دی گلیسیرین اتر بیسفنل A (*DGEBA*) به عنوان رزین اپرکسی استفاده شود. در ابتدا دی

گلیسیریل اتر بیسفنل A با گروههای *OH* وارد واکنش شده که فضای بین لایه ها به $1.7nm$

میرسد. واکنش در دمای $90^{\circ}C$ باعث افزایش فضای بین لایه ها به $3.5nm$ میرسد و با افزایش بیشتر دما به $3.8nm$ میرسد.

جهت دستیابی به پدیده لایه شدن (*exfoliation*) نیاز به اضافه کردن عامل پخت داریم. جهت افزودن میتوان از آمینهای نوع اول یا دوم استفاده کرد. که البته استفاده از این دو نوع عامل پخت (*cureagent*) باعث تیرگی محصول میشود. که در اثر پل زدن دو صفحه بشقابی شکل خاک رس به جهت جلوگیری از افزایش فضای بین لایه ها میباشد. [۱]

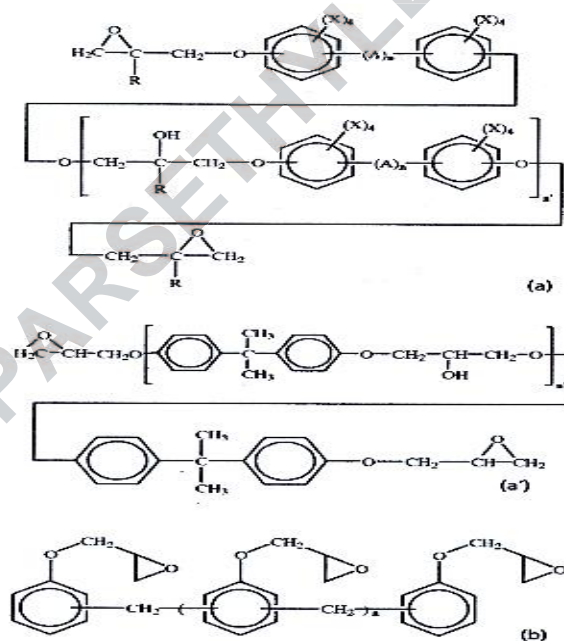
به همین دلیل برای پخت ۳ عامل معرفی شده است:

۱. نادیک متیل انیدرید (*NMA*) (*nadic methyl anhdride*)
 ۲. بنزیل دی متیل آمین (*BDMA*) (*benzyl diemethyl amine*)
 ۳. بورون تری فلوراید مونوراتیلن آمین (*BTFA*) (*bron triflouridemon ethyeamine*)
- معمولا عوامل پخت امکان شرکت در ۳ واکنش را دارند:

۱. شبکه ای شدن اپوکسی
 ۲. واکنش با خاک رس آلی
 ۳. به عنوان کاتالیست واکنش میان اپوکسی و خاک رس آلی
- که در نهایت امکان پخت در دمای $c-200$ تا $T=100c$ فراهم میشود.
- استفاده از جایگذاری (*Intercalation*) ذرات خاک رس باعث ایجاد پیوند شیمیایی میان صفحات بشقابی شکل خاک رس و اپوکسی کراس لینک شده میشود. در نتیجه پخت پدیده لایه لایه شدن (*exfoliation*) رخ داده و فضای بین لایه ها به $8.8nm$ میرسد. ($d_{001} \Rightarrow 8.8nm$)

نکته قابل توجه در دمای پخت دمایی است که در آن پدیده لایه لایه شدن اتفاق می افتد. مشاهده شده است که لایه لایه شدن توسط گروههای هیدروکسیل از زنجیرهای آلکیل آمونیوم در میان لایه های دی گلیسیدیل اتر بیسفنل A (DGEBA) اتفاق می افتد.

زمانی که از عوامل پخت انیوریدی (*anhydride*) استفاده شود. نانوکامپوزیت بدست آمده دارای خواص حرارتی، مکانیکی و عایقی بهتری خواهد بود. جذب آنیدرید باعث افزایش فضای بین لایه ها شده و فضای بین لایه ها به $2.5-3.5\text{nm}$ میرسد. لازم به ذکر است که از عوامل مهم در پخت رزینها گرما سخت افزودن شتاب دهنده میباشد. که شتاب دهنده های مورد مصرف میتواند نفتنات کبالت و اکتئات کبالت و یا آمینهای نوع سوم میباشد.



شکل (۶-۱). شکل شماتیک واکنش پخت اپوکسی - انیدرید [۶].

۳-۶- رزین پلی استر غیر اشباع

محققین بسیاری در مورد تهیه نانوکامپوزیتها از پلی استر غیر اشباع تحقیقات گسترده ای انجام داده اند.

در سال ۱۹۹۸، Kornmam و همکارانش با استفاده از مونت موریلونیت - سدیم (*MMT-Na*) دیسپرس شده در محلول متیل الکل (*MeoH*) با دو گروه متفاوت سازگار کننده، که یکی استریل آمین کاتیونی و دیگری نوع متاکریلاتی میباشد.

مونت موریلونیت در رزین در رزین پلی استر غیراشباع دیسپرس شده که رزین حاوی ۴۲٪ وزنی استایرن میباشد. و از نفتنات کبالت به عنوان شتاب دهنده استفاده میشود. برای پخت این ترکیب نیاز به دمای بالا نمی باشد و در دمای اتاق پخت میشود. در مرحله بعد برای مدت زمان ۳ ساعت در دمای $70^{\circ}C$ پخت سریع انجام میشود. [۱]

با استفاده از آزمون پراش اشعه x (*XRD*) فضای بین لایه ها اندازه گرفته میشود که $0.95nm$ میباشد. که نانوکامپوزیت ما حاوی ۵٪ تا ۱۰٪ وزنی خاک رس میباشد.

واکنش تهیه نانوکامپوزیتها با رزین پلی استر شامل ۲ مرحله میباشد:

۱. ترکیب کردن رزین پلی استر غیراشباع و خاک رس آلی

۲. افزودن استایرن (*Styren*) به جهت کاهش ویسکوزیته پلی استر غیراشباع

آغاز گرواکنش بنزوئیل پراکساید میباشد که با استفاده از رادیکال آزاد پلیمریزاسیون صورت میگیرد. به ترکیب هیدروکوئینون (*hydrocoeinon*) افزوده میشود تا از ایجاد واکنشهای فرعی یا ژل شدن موضعی و ناخواسته ممانعت به عمل آید.

میتوان از انواع خاک رسهای آلی استفاده نمود به عنوان مثال از ۲ نوع خاک رس مونت موریلونیت (*MMT*) و مونت موریلونیت - اکتادسیل آمین (*ODA-MMT*) میتوان استفاده کرد. که بعد از تهیه نانوکامپوزیت فضای بین لایه ها از ۱/۸۴ به ۳/۱۵۳ میرسد.

لازم به یادآوری میباشد که درجه پدیده لایه لایه شدن ارتباط مستقیم با کراس لینگ دارد و هر قدر مقدار کراس لینک کمتر باشد درجه لایه لایه شدن بیشتر است. [۱]

۴-۶- رزین پلی یورتان (*Polyurethans resin*)

یکسری از نانوکامپوزیتها را میتوان با رزین پلی یورتان و با ۰ تا ۵۰٪ درصد وزنی (*wt%*) خاک رس تهیه نمود. که اندازه ذرات *12nm* میباشد.

در سال ۱۹۹۷ *Kosin* گزارشی درمورد تهیه نانوکامپوزیتها با استفاده از رزین پلی یورتان ارائه داده است. این پروسه شامل دیسپرس کردن خاک رس در پلی یورتان محلول در دی متیل استامید (*DMAC*) میباشد. که برای شکل دادن و تهیه نمونه نیاز به رشته سازو قالب داریم. از ۳ نوع خاک رس مونت موریلونیت (*Montmorillonite-type*)، ساپونیت (*saponite-type*) و هکتوریت (*Hectorite-type*) میتوان استفاده کرد. که فضای بین لایه ها در آنها *1.4nm* میباشد. از آمونیوم نوع اول و دوم و سوم و چهارم میتوان استفاده کرد. غلظت خاک رس مصرفی ۱ تا ۱۲ درصد وزنی (*wt%*) میباشد که اگر از این مقدار خاک رس بیشتر باشد باعث کاهش چسبندگی پلی سورنان و در نتیجه کاهش توانایی رنگپذیری آن میشود. جهت دیسپرس کردن نیاز به نیروی برشی می باشد.

بعد از تهیه نانوکامپوزیت فضای بین لایه ها به $3.5nm$ رسیده و باعث لایه لایه شدن جزئی میشود. از خاک رس میتوان جهت تهیه فرم (*foam*) پلی یورتانی استفاده نمود. که عامل فوم شدن واکنش میان آب و ایزوسیانات میباشد. همچنین میتوان به فوم تهیه شده Sb_2O_3 که عامل به تاخیر افتادن آتش است اضافه نمود. که در این ترکیب $10\%-90\%$ درصد وزنی پلی ال که میتواند انواع پلی اتر (*polyether*) (*diamine*)، باشد استفاده کرد. $0.1\%-40\%$ درصد وزنی آب و $0.1\%-10\%$ درصد وزنی (*wt\%*) تاخیر اندازه آتش و $1\%-2\%$ درصد وزنی (*wt\%*) از حلالی که در آن خاک رس متورم میشود استفاده میکنند. خاک رسها در دی اتیلن گلیکول و دی پروپیلن گلیکول و آب متورم میشود. جهت بهبود کیفیت فوم پلی یورتانی به آن کاتالیست با مواد فعال کننده سطح افزوده میشود.

برای تهیه فوم از واکنش میان محلول موجود با پلی ایزوسیانات با نسبت ۱ به ۱ استفاده میشود. مقدار خاک رس مصرفی به میزان $15\% - 10\%$ وزنی (*wt\%*) می باشد. جهت تهیه فوم بعد از دیسپرس کردن خاک با کمک نیروی برشی، ترکیب در حالت سوسپانسیون برای مدت ۱۵ روز در دمای محیط قرار می گیرد. که عامل تاخیر اندازنده آتش Sb_2O_3 به هیچ نحوی ته نشین نمیشود و فرم موردنظر به دست می آید.

در مقایسه با واکنش پذیری میان ماتریس پلی یورتان و خاک رس های آلی و دیگر رزین های گرما سخت تفاوت کمی وجود دارد و آن هم به دلیل توانایی گروه های قطبی پلی یورتان در واکنش با یون های آمونیوم می باشد. [۱]

جدول (۶-۱). بررسی ضخامت بین لایه ها و نفوذ پذیری اکسیژن برای نانوکامپوزیت های پلی یورتانی [۱].

Conc. (wt%) Organoclay	d_{001} (nm)			P (L/m ² /day)		
	MMT- HDA	MMT- 3MDDA	C25A	MMT- HDA	MMT- 3MDDA	C25A
0	-	-	-	7.214	7.214	7.214
1	Exfoliated	2.712	Exfoliated	-	-	-
2	Exfoliated	2.712	3.260	5.447	6.953	5.817
3	3.122	2.712	3.260	5.074	6.381	5.622
4	3.122	2.712	3.260	3.587	6.136	4.725
6	3.122	2.712	3.260	-	-	-
100	2.596	1.685	1.963	-	-	-

۶-۵- رزین فنولیک

جهت تهیه نانوکامپوزیت های گرما سخت با رزین فنولیک از روش در هم فرورفتگی مذاب استفاده می شود. از انواع رس های آلی اصلاح شده مانند

dodecylammonium-MMT یا *octadecylammonium-MMT* می توان استفاده کرد.

بطور کلی جهت آماده سازی و تهیه نانوکامپوزیت های فنولیک ۲ روش وجود دارد:

۱. در این روش ابتدا در هم فرورفتگی ایجاد می شود و بعد پخت می شود.

۲. در این روش مرحله ای شبیه به ترکیب شدن (*mixing*) وجود داشته و بعد پخت می شود.

اصلاح خاک رس های آلی و در نتیجه واکنش میان اصلاح کننده آلی و رزین فنولیک از عوامل مهم

و تاثیرگذار در پایداری ساختمان ذرات و مورفولوژی نهایی لایه های سیلیکاتی در نانوکامپوزیت های

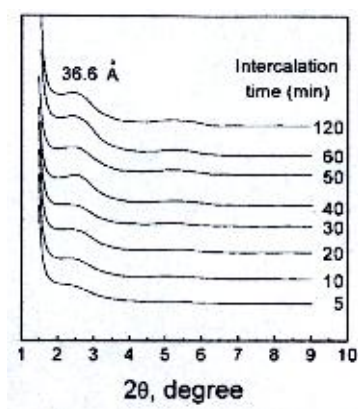
فنولیک می باشد. [۱۰]

جهت تهیه نانوکامپوزیت‌ها از رزول جامد می‌توان از رزین جامد و لایه‌های سیلیکاتی با مقدار ۰.۵٪ تا ۱٪ وزنی ($wt\%$) که در داخل یک همزن به روش مکانیکی ترکیب می‌شوند، استفاده نمود. در دو مرحله پخت می‌شود. در مرحله اول در دمای ۱۱۰ درجه برای ۱ ساعت پخت می‌شود. و بعد دوباره برای مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه تحت فشار و حرارت پخت می‌شوند. [۱۱]



شکل (۶-۳). TEM یک نمونه پخت شده رزین فنولیک [۱۱].

از تفاوت‌هایی که میان پخت نوالاک و رزول وجود دارد، این است که در این ر که حاوی گروه‌های متیلول می‌باشد، توانایی شبکه‌ای شدن دارد. ولی در نوالاک‌ها به دلیل عدم وجود گروه‌های متیلولی امکان شبکه‌ای شدن وجود ندارد. خواص محصول نهایی وابسته به شرایط واکنش و عمل پخت می‌باشد. پخت روی بسیاری از خواص فیزیکی - مکانیکی حصول تاثیرگذار است.



شکل (۴-۶). نمودار آزمایش (X-RAY) برای یک رزین فنولیک در هم فرو رفته [۱۱].

PARSETHYLENE KISH

نتیجه گیری

در این تحقیق هدف اصلی بررسی روش‌های آماده‌سازی و فرآیندی نانوکامپوزیت‌های پلیمری بوده روشی که ما بیشتر روی آن بحث کرده‌ایم روش محلول است.

روش محلول یکی از روش‌های اصلی در تهیه نانوکامپوزیت‌های گرما سخت می‌باشد.

استفاده از روش محلول منجر به دو نوع توزیع به نام‌های در هم فرورفتگی و لایه لایه شدن می‌شود. در مطالعات صورت گرفته برای رسیدن به لایه لایه شدن در نانوکامپوزیت‌های گرما سخت حتماً نیاز به پخت می‌باشد.

در روش محلول بیشتر از حلال‌های قطبی که توانایی جا به جایی یونی را داشته باشند جهت واکنش تولید استفاده می‌شود.

بعد از بررسی‌های انجام شده روی رفتار جریان مذاب نانوکامپوزیتی می‌توان استنباط کرد که عوامل مهمی مانند رطوبت و کرنش روی این پارامتر تاثیرگذار است که می‌توان این عوامل را با استفاده از پیک *XRD* مورد مطالعه قرار داد.

مراجع لاتين

1. *L.A Utracki, Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, Rapra Technology Limited, United Kingdom, Vol 1,2, 2004*
2. *M. Alexandre, P.Dubois, Polymer Silicate Nanocomposites, Preparation, Properties end uses of a New Class of Materials Materials Science and Engineering, vol. 28,2000, 1-63*
3. *S Ray, M Okamoto, Polymer Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing, Prog. Polym. sci, vol.28 ,2003 1539-1641*
6. *X. Konmann, Synthesis and Characterisation of Thermoset-Layered Silicate NanoComposites,J, Macromol commun, Vol .27, 2006,537-541*
7. *A. Gultek, T. Seckin, Poly (methacrylic) Acid and Methacryloxy Propyltrimethoxy Silane/Clay NanoComposites Prepared by in-situ Polymerisation, J. Turkj chem vol. 26, 2002,57-62*

8. *PC.LeBaron,Z.Wang,Polymer-LayeredSilicate Nanocomposites: an Overview,J. Applied Clay Science Vol . 15, 1999, 1773-1792*
9. *J. Zhu, P. Start, K.A. Mauritz, Thermal Stability and Flame Retardance of Poly (Methylmethacrylate)Clay Nano composites, Polymer Degradation and Stability , J Applied polymer sci. Vol 95, 1169-1174*
10. *M.HChol, I.J chung, Morphology and Curing Behaviours of Phenolic Resin-Layered Silicate Nano Composites Prepared by Melt Intercalation, J.Chem .mater, Vol .12,2000, 2977-2983*
11. *H Y. Byun, , I.J chung, systhesis and Characterization of Resol Type Phenolic Resin/la yered Silicate Nano Composite, J.chem .mater, Vol .13,2001,4221-4226*

ISLAMIC AZAD UNIVERSITY
SOUTH OF TEHRAN BRANCH
FACULTY OF GRADUATE STUDIES

DEPARTMENT OF POLYMER ENGINEERING

“M.Sc” SEMINAR

SUBJECT:

***Study of Processing and Preparation of Nanocomposite of
Based on Phenolic Resin***