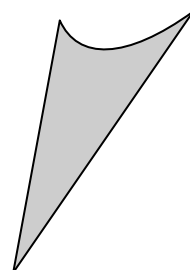


فصل اول

مقدمه و بررسی منابع



1-1- آلودگی محیط زیست توسط پلیمرها

آلودگی محیط‌زیست و راه‌های مقابله با آن یکی از مسائلی است که توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده است و گرایش به سمت طبیعت امروزه در اکثر کشورها خصوصاً کشورهای پیشرفته و صنعتی به چشم می‌خورد. اگر چه طبیعت توانایی خودپالایی آب و هوا را دارد ولی با افزایش جمعیت، بالا رفتن سطح زندگی و رشد صنایع، سرعت آلوده‌سازی اغلب بیشتر از خودپالایی طبیعت می‌باشد [1].

تا قبل از سال 1960 در کشورهای صنعتی توجه زیادی به آلودگی محیط زیست به عمل نمی‌آمد. در سالهای 1950 و 1960 اولین زنگ خطر آلودگی هوا در لس‌آنجلس آمریکا و در انگلستان زده شد. مه دود فتوشیمیایی در این مناطق باعث آب ریزش چشم، سوزش گلو و خفگی گردید [2]. از آن زمان به بعد با بررسی تغییرات بوقوع پیوسته در ترکیب اتمسفر و مسائلی همچون؛ نابودی لایه ازن، بارانهای اسیدی، مه‌دود فتوشیمیایی و اثر گلخانه‌ای تلاش‌های فراوانی برای درک بهتر شیمی محیط زیست صورت گرفت و کمک نیاز مبرم به کنترل آلودگی محیط زیست برای حفظ یک توسعه پایدار در جهان احساس گردید [3].

ساخت اولین پلیمر مصنوعی که به ولکانیزاسیون لاستیک انجام شد، به سال 1909 توسط باکلند برمیگردد که موفق به تولید باکلیت شد و پس از آن و در سال 1911 ابریشم مصنوعی تولید گردید. در صنعت پلیمر تا جنگ جهانی دوم پیشرفتی حاصل نشد به محض این که جنگ جهانی دوم آغاز گردید، منابع لاستیک خام؛ پشم، ابریشم و مواد دیگر نایاب و منابع سنتزی مورد توجه قرار گرفت. که در آن مدت نایلون آکرلیک نئوپرن، SBR، پلیاتیلن و پلیمرهای بسیار دیگری ساخته شد که در گذشته موجود نبود [4].

از سال 1970 و با وخیم شدن مشکل دفن زباله در سطح جهان، موضوع استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر مطرح گردید که اولین موضوع در خصوص کیسه‌های زباله و مواد یک بار مصرف بود طوری که 30 درصد از پلاستیکهای تولیدی برای مصارف یک بار مصرف میباشد و تنها 2 درصد از آن بازیابی میگردد لذا پلیمرهای زیست تخریبپذیر به عنوان جایگزین مناسب پلاستیکهای رایج مطرح گردید [5].

کاربرد پلیمرهای سنتزی تا حدود زیادی سبب آلودگی محیط زیست شده است. مواد بسته‌بندی بیشترین حجم زباله‌های پلیمری را تشکیل می‌دهند. اگر چه این مواد مطلوبترین وسیله برای حفاظت غذا بحساب می‌آیند، ولیکن در حقیقت بیشتر از 30 درصد از تمام پلیمرهای سنتزی در صنایع بسته‌بندی مصرف می‌شوند این امر نشانگر کاربرد بسیار مهم این مواد است مقادیر زیادی از زباله‌های بسته‌بندی بدون کوچکترین توجه به خسارت ایجاد شده به محیط زیست، به راحتی در مکان‌های مختلف دفن می‌شوند (شکل (1-1)).



شکل (1-1): مواد بسته‌بندی بیشترین حجم زباله‌های پلیمری را تشکیل می‌دهند.

تاکنون روشهای زیادی برای حل این مشکل صورت گرفته که از آن جمله بازیافت و استفاده مجدد از پلیمرهای سنتزی یا استفاده از پلیمرهای تخریب پذیر و تخریب پذیر نمودن پلیمرهای کلاسیک از طریق اصلاح ساختار آنها میباشد. تعداد زیادی از پلیمرهای تخریب پذیر که به وسیله آنزیمها و میکروارگانیسمها قابل تخریب میشوند سنتز شده است. تخریب پذیری پلیمرها یک فرآیند طبیعی است که در آن مواد شیمیایی موجود در محیط تجزیه شده و وارد چرخه‌های عنصری نظیر کربن، نیتروژن و گوگرد و... میگردند. نظرات مختلفی برای طراحی پلیمرهای قابل تخریب وجود دارد، اما اجرای این نظرات به کندی عملی می‌شود. پلیمرهای قابل تخریب باید یک عمر منطقی در طول سرویس‌دهی خود داشته باشند. کیسه‌های پلاستیکی فروشگاه‌ها نمی‌توانند بصورت قابل تخریب ساخته شوند، زیرا هر گونه کشش و یا کشیدگی از لحظه‌ای که آنها تولید می‌شوند آنها را غیرقابل استفاده می‌کند. بنابراین پلیمرهایی باید قابل تخریب طراحی شوند که تخریبی طولانی مدت داشته باشند. پلیمرها تحت شرایط فعال محیطی باعث کاهش مسئله زباله‌های پلاستیکی می‌شود که این امر موجب گسترش پلیمرهای زیست تخریب می‌شود (شکل (1-2)) [6].



شکل (1-2): زباله های پلاستیکی

به طور کلی میتوان پلیمرها را به دو گروه عمده زیست تخریبپذیر و غیر تخریبپذیر تقسیم بندی نمود و پلیمرهای زیست تخریبپذیر را براساس اجزای تشکیل دهنده، روش تهیه، روش ساخت و یا کاربرد آنها تقسیم بندی نمود.

1-1-1- پلیمرهای سنتزی غیر تخریبپذیر

منومر این پلیمرها از منابع نفتی بوده و به وسیله الیاف کربن و شیشه مقاوم میشوند که سعی گردیده در مقابل عوامل محیطی مقاوم باشند که خود باعث آلودگی محیط زیست به دلیل عدم تخریب پذیری آنها توسط محیط زیست میشود که از آن جمله میتوان به: پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی یورتان، پلی استایرن و غیره اشاره کرد [7].

1-1-2- پلیمرهای زیست تخریبپذیر

پلیمرهای زیست تخریبپذیر براساس اجزای تشکیل دهنده از نظر خاستگاه طبیعی و غیرطبیعی تقسیم بندی میگردد که در ادامه به آن میپردازیم .

1-1-2-1- پلیمرهای زیست تخریبپذیر با خاستگاه طبیعی

پلیمرهای زیست تخریبپذیر با خاستگاه طبیعی به شش گروه تقسیم میشوند؛ پلی ساکاریدها مانند: نشاسته و سلولز و پروتئینها مانند: ژلاتین، پروتئین موجود در شیر، ابریشم، پشم و لیپیدها نظیر روغن کرچک و چربی اشباع شده حیوانی، پلی اترهای تولید شده از میکرو ارگانیسمها یا گیاهان مانند: پلی هیدروکسی آلکانواتها یا پلی هیدروکسی بوتیرات پلی استرهای ساخته شده برپایه منومر طبیعی نظیر پلی لاکتیک اسید یک گروه از پلیمرهای گوناگون نظیر لاستیک طبیعی.

1-1-2-2- پلیمرهای زیست تخریبپذیر سنتزی

پلیمرهای زیست تخریبپذیر زیادی وجود دارد که از مواد اولیه پتروشیمی تولید میشوند و در محیط اطراف ما یافت میشوند نظیر نخهای بخیه که در پزشکی مصرف میشوند. پلی استرهای آلیفاتیک نظیر:

پلی گلایکولیک اسید

پلی استرهای آروماتیک یا ترکیب با پلی استرهای آلیفاتیک

پلی وینیل الکلها

پلی اولفینهای اصلاح شده

هر کدام از نمونههای بالا دارای خواص ویژه و کاربردهای بالقوهای هستند [8].

1-2- نشاسته

نشاسته دارای یکی از پیچیدهترین ساختارهای شیمیایی در بین مولکولهای موجود در طبیعت بوده و از نظر ساختاری بسیار شبیه گلیکوژن (نشاسته حیوانی) است. پلیمرهای طبیعی نشاسته و سلولوز دارای ساختارهای پلی ساکاریدی اصلی بر پایه گلوکز در گیاهاناند.

پلیمر نشاسته از اتصال واحدهای گلوکزی به صورت سر به دم ساخته میشود (شکل (1-3)).

اختلاف در چگونگی اتصال واحدهای گلوکوزی تاثیر بسزایی در رفتار و خصوصیات پلیمرها دارد به طوری که پیوندهای گلیکوزیدی در سلولوز به ایجاد ساختاری خطی منجر میشود.

ساختار یاد شده با ایجاد تعداد زیادی پیوند هیدروژنی در نهایت ساختاری ثابت و غیر قابل حل

را به وجود می‌آورد. این در حالی است که اگر در نشاسته پیوندها انعطاف پذیری بیشتری به پلیمر

دهند به ساختاری مارپیچی در محلول با کمک پیوندهای هیدروژنی ثابت ایجاد میشود [9].

نشاسته متشکل از دو پلیمر خطی آمیلوز با جرم ملکولی 10^4-10^6 g/mol و آمیلوپکتین شاخه

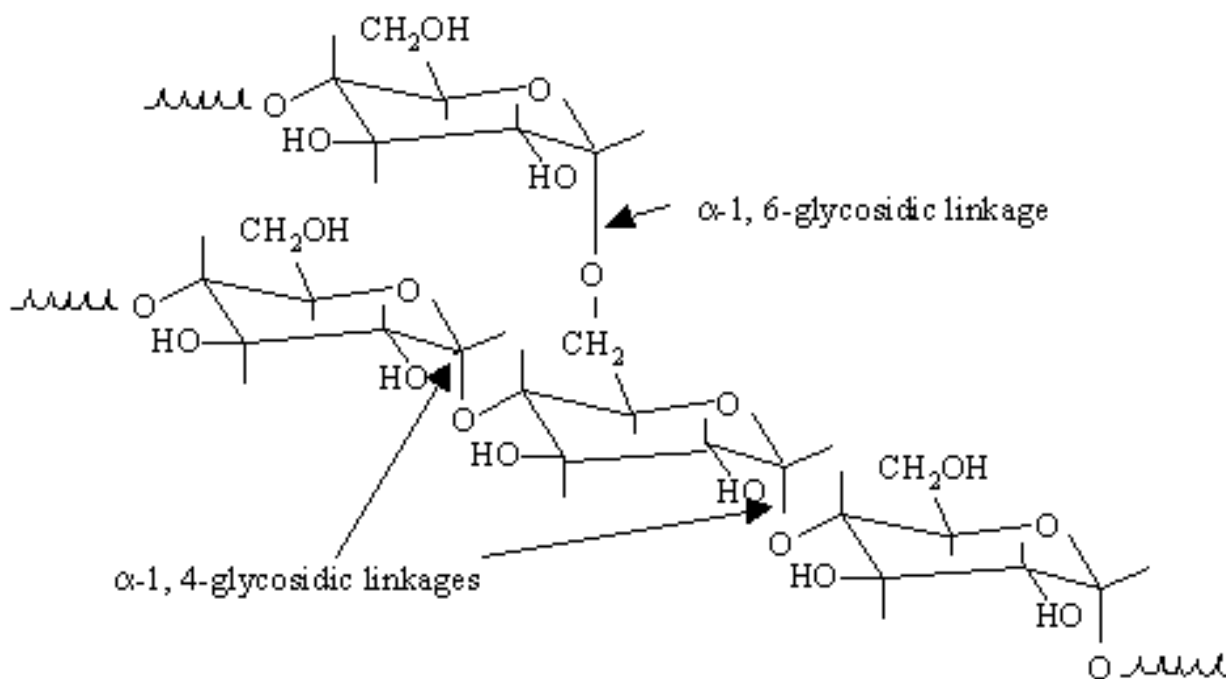
دار با جرم ملکولی 10^6-10^8 g/mol می باشد. نشاستههایی که معمولاً در کارهای سنتزی استفاده

میشود شامل 25٪ آمیلوز و 75٪ آمیلوپکتین میباشند.

نشاسته در آب سرد غیر قابل حل است و فقط مقداری آب جذب کرده متورم میشود که در آب

داغ این تورم برگشت ناپذیر است. وزن مولکولی نشاسته بدلیل تفاوت در صدهای آمیلوز و

آمیلوپکتین در یک محدوده ثابت قرار ندارد [10].



شکل (1-3): ساختار نشاسته

1-2-1- آمیلوز:

آمیلوز جزء خطی نشاسته است که از واحدهای گلوکزیدی از طریق ایجاد پیوندهای ($4 \rightarrow 1$ - α) تشکیل شده است. DP آن (تعداد واحدهای گلوکزیدی در مولکول) بین 4920-930 متغیر است.

اغلب نشاسته‌های تجاری حاوی حدود 25٪ آمیلوز می باشند اما به طور کلی میزان آمیلوز در نشاسته‌های مختلف، متفاوت است. اگر چه آمیلوز جز خطی نشاسته محسوب میشود اما همچنین حاوی تعدادی زنجیر جانبی است وجود شاخه‌های جانبی با استفاده از تجزیه‌های آنزیمی آمیلاز کروماتوگرافی ژل تراوا اثبات شده است. آمیلوزهای مربوط به منابع مختلف به طور متوسط حاوی 2-8 شاخه برای هر مولکول و گستره طول شاخه‌ها در حدود 100-4 واحد گلوکزیدی است. میزان شاخه‌های موجود بر روی زنجیرهای آمیلوز نیز به منشا آمیلوز بستگی دارد و در گونه‌های خاص با افزایش اندازه زنجیره‌ها افزایش مییابد. علی رغم وجود شاخه‌های جانبی مولکولهای آمیلاز رفتاری شبیه پلیمرهای خطی مثل تشکیل فیلم و کمپلکس با لیگاندهای مختلف از خود نشان می دهند. آمیلوز در حلالها و شرایط دمایی مختلف میتواند در قالب صورتبندیهای متفاوتی ظاهر گردد [11].

1-2-2- آمیلوپکتین

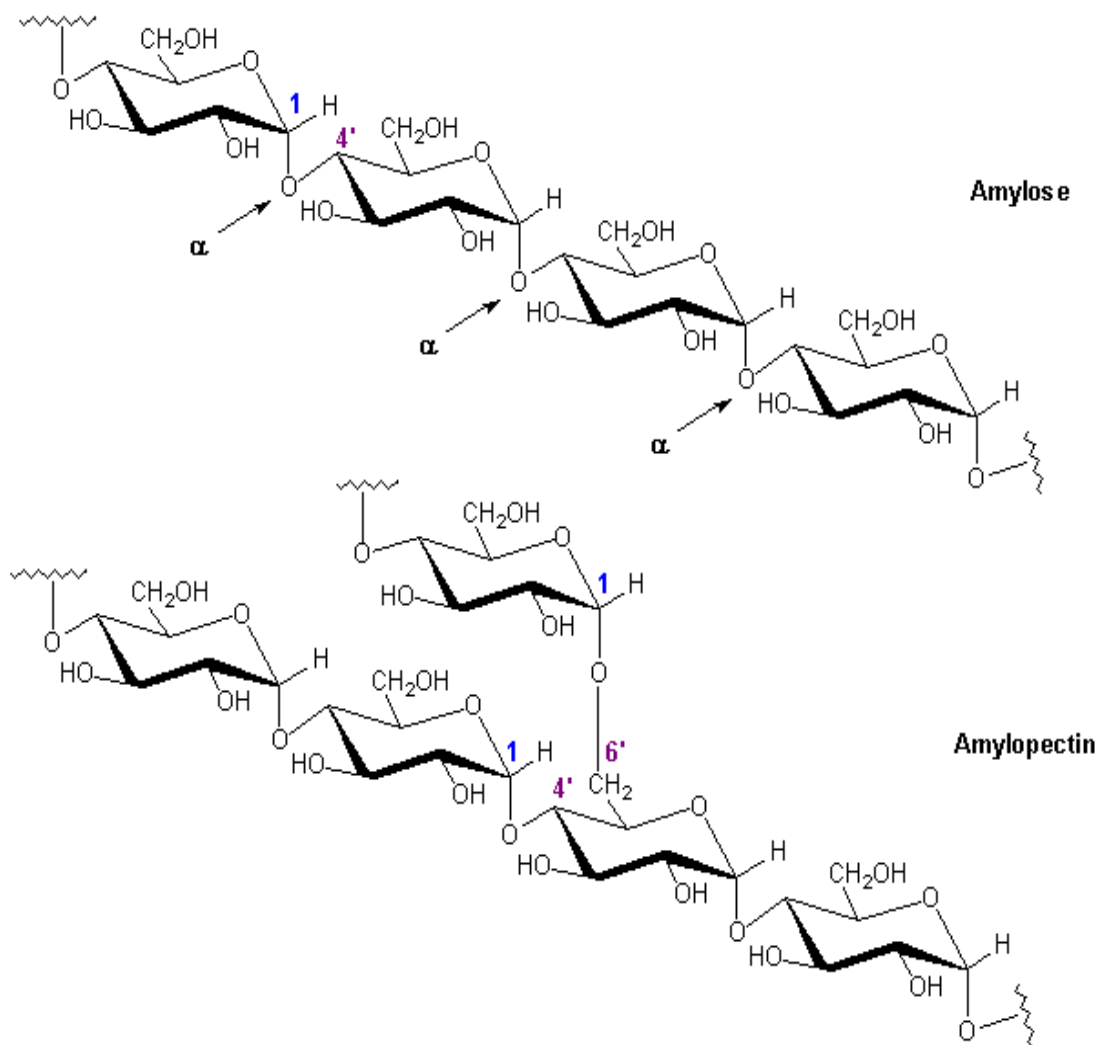
آمیلوپکتین از بزرگترین مولکولهای است که در طبیعت یافت می شود. آمیلوپکتین مولکولی بسیار پر شاخه و ترکیب اصلی نشاسته به حساب میآید [12]. این پلیمر نیز مانند آمیلوز از واحدهای گلوکزیدی تشکیل شده است که به وسیله پیوندهای $4 \rightarrow 1$ - α به همدیگر متصل شده

اند. واحدهای گلوکوزی با پیوند $\alpha-1 \rightarrow 6$ شاخه های جانبی را میسازند که حدود 4-5٪ کل

واحدهای گلوکوزی را به خود اختصاص میدهند. همچنین آمیلوپکتین به علت ساختار ویژه اش نقش

اساسی را در خواص فیزیکوشیمیایی نشاسته بازی میکند [13].

ساختار شیمیایی آمیلوز و آمیلوپکتین در شکل (4-1) آورده شده است.



شکل (4-1): ساختار شیمیایی آمیلوز و آمیلوپکتین

3-1- پلی وینیل الکل:

پلی وینیل الکل یکی از پلیمرهای سازگار با طبیعت و محلول در آب است که دارای خواص بسیار عالی و همچنین خواص امولسیون کننده در محیط می باشد. مقاومت بسیار عالی شیمیایی و خواص فیزیکی رزین پلی وینیل الکل باعث استفاده بسیار وسیع این رزین در صنعت شد. این پلیمر یک چسب بسیار مرغوب بوده و مقاومت بسیار خوبی در مقابل حلالها، روغن و گریس دارد. فیلم تهیه شده از پلی وینیل الکل، قدرت کشسانی بسیار عالی داشته و مقاومت ویژه آن نیز بسیار بالا است. یک مانع بسیار نامناسب برای جلوگیری از اکسایش مواد درحالتی که کاملاً خشک باشد را داراست. استفاده بسیار مهم پلی وینیل الکل در صنعت نساجی، چسب سازی، کلوئیدهای محافظت کننده برای پلیمریزاسیون امولسیون و تهیه پلی وینیل بوتیرال و روکش های کاغذ می باشد. حجم زیاد استفاده از این پلیمر در هنگامی است که بعنوان اضافه شونده در سیمان و یا بتونهای اتصال، در صنعت ساختمان بکار میرود. همچنین این پلیمر پر مصرف برای محافظت کردن رختهای بیمارستانی، حشره کشها و کشندههای آفات نباتی بکار میرود. علاوه بر آن این پلیمر در صنایع آرایشی، در صنایع روکشکاری و در ساخت و پوششدهی صفحات چاپ جهت جلوگیری از سایش استفاده فراوان دارد [14].

4-1- بلند زیست تخریب پذیر نشاسته / پلی وینیل الکل

پلیمرهای زیست تخریب پذیر پلیمرهایی هستند که در طبیعت در طی چرخه رشد همه ارگانیسمها تشکیل میشوند. به همین خاطر به عنوان پلیمرهای طبیعی معرفی شدهاند. این پلیمرها عموماً از روشهای کاتالیست شده با آنزیم، واکنشهای پلیمریزاسیون رشد زنجیری مونومرهای فعال

شده که نوعاً در داخل سلول به وسیله فرآیندهای متابولیکی پیچیده تشکیل می‌شوند، مسیر میباشند. پلیمرهای طبیعی شامل پلی ساکاریدها و پلی پپتیدها با منشا طبیعی و پلی استرهای با منشا باکتریایی می‌باشند. نشاسته بلند شده با پلیمر سنتزی پلی وینیل الکل بعنوان یک پلیمر با قابلیت زیست تخریب پذیر مطالعه می‌شود [15].

بلندهای نشاسته با پلیمرهای مصنوعی مانند: پلیوینیلالکل و پلیاسترهای آلیفاتیک و... برای انجام دادن کارهای مختلفی صورت می‌گیرد. در بعضی بلندها ذرات نشاسته به عنوان پیش برنده در مخلوط پلاستیک زیست تخریب‌پذیر در کاربردهای همچون: سیستمهای drug delivery و هیدروژلها و در مشتقات تثبیت/ جایگزینی استخوان به کار برده میشود. در همه این کاربردها نیاز به کنترل دقیق مکانیسم انجام مواد حساسیت آبی پلیمر و سرعت تخریب میباشد [16 و 17].

قابلیت زیست تخریبی نشاسته و پلی وینیل الکل باعث میشود که به طور فوق العادهای بلند شوند و انحلالپذیری پلی وینیل الکل باعث وسعت مخلوط شدن با نشاسته میشود. این ویژگیها باعث شده که تحقیقات چند دهه اخیر به بلند نشاسته/ پلیوینیلالکل توجه زیادی شود [18].

پلی وینیل الکل و نشاسته هر دو پلیمرهای زیست تخریب‌پذیری هستند. این دو پلیمر میتوانند به عنوان پلاستیکهای زیست تخریبی تهیه شوند که هم اکنون به عنوان مواد مساعد محیطی شناخته شده‌اند و در زمینه های زیادی مانند بسته بندی مواد بکار برده شود [19].

1-5- نانوکامپوزیت

مواد نانوکامپوزیتی به آن دسته از مواد دی اطلاق میشود که فاز تقویت کننده آن ابعادی درمقیاس 100-1 نانومتر دارد. افزایش درصد کمی از نانوپرکننده های معدنی به پلیمر باعث بهبود

عمده‌های در خواص مکانیکی و حرارتی پلیمر در مقایسه با میکروکامپوزیتها می شود. البته تنها با اضافه کردن نانو ذرات به یک زمینه به خواص فوق‌العاده نمی‌رسیم بلکه این نانوذرات باید بخوبی در ماتریکس پلیمری پخش شوند یا بهبود خواصی نظیر رسانایی، استحکام، مقاومت و .. در فلزات شوند [20].

1-5-1- کاربردهای نانوکامپوزیتها

با توجه به خواص استثنایی این دسته از مواد، امروزه کاربردهای فراوانی برای آنها وجود دارد و روز به روز دامنه این کاربردها گسترده‌تر می‌شود. این مواد در مقایسه با کامپوزیت‌های معمولی و یا فلزات، وزن بسیار کمتر، خواص مکانیکی بسیار بالا و مقاومت آتش‌گیری بسیار خوب دارند [21].

1-5-2- طبقه بندی نانوکامپوزیتها بر اساس ماده زمینه

نانو کامپوزیتها بسته به ماده تشکیل دهنده زمینه آن به سه دسته تقسیم می‌شوند [22]:

1- نانوکامپوزیت های پایه سرامیکی¹

2- نانوکامپوزیت های پایه فلزی²

3- نانوکامپوزیت های پایه پلیمری³

¹Ceramic matrix nanocomposites (CMNCs)

²Metal matrix nanocomposites (MMNCs)

³polymer matrix nanocomposite (PMNCs)

1-6- نانوکامپوزیتهای پلیمری

نانوکامپوزیتهای پلیمری به دو دسته عمده نانوکامپوزیت پلیمر- پلیمر و نانوکامپوزیت پلیمر- فیلر¹ (پرکننده) تقسیم می‌شوند. در دسته اول یکی از فازهای پلیمری بصورت ذرات با ابعاد نانومتر در یک فاز پلیمری دیگر بصورت ماتریس پخش می‌شود. در دسته دوم، از فیلرهای با ابعاد در حد نانومتر بویژه فیلرهای لایه‌ای، که دارای لایه‌های با ضخامت حدود یک نانومتر و قطر حدود 100 الی 200 نانومتر می‌باشند، استفاده می‌شود.

- مهمترین نوع نانوفیلر که امروزه در تهیه نانوکامپوزیتهای بکار گرفته می‌شود، فیلر از نوع مونت موریلونیت² تحت عنوان نانوکلی³ میباشد که حاوی لایه‌های سیلیکاتی میباشد. مواد پلیمری که با این فیلر معدنی مخلوط می‌شوند، بایستی زنجیرهایشان در بین لایه‌های با ضخامت یک نانومتر این فیلر قرار گیرند.

بطور کلی تمام مواد پلیمری را میتوان با یکی از سه مکانیسم زیر بصورت نانوکامپوزیت درآورد:

- روش معمول⁴

- روش ایترکالیشن⁵

- روش اِکس‌فولیشن⁶

در روش اول ذرات فیلر در بستر پلیمر توزیع می‌شود و تقویت قابل توجهی اتفاق نخواهد افتاد.

¹Filler

²Montmorillonite

³Nanoclay

⁴Conventional

⁵Intercalation

⁶Exfoliation

در روش دوم زنجیره‌های پلیمر در بین لایه‌های فیلتر قرار می‌گیرند. در روش سوم ساختار صفحات سیلیکات با یک فاصله میانگین از همدیگر جدا شده و در داخل ماتریس پلیمر به خوبی پخش می‌شوند که یک حالت ایده آل است و تشکیل این حالت به طور کلی به نسبت بارگیری لایه‌های سیلیکاتی ربط دارد [23، 24].

1-6-1- خواص ویژه نانوکامپوزیت‌های پلیمری:

خواص ویژه، نانوکامپوزیت‌های پلیمری عبارتند از [25]:

- وزن بسیار کم
- مقاومت حرارتی بسیار بالا
- مقاومت در برابر نفوذ و عبور گازهای مختلف از قبیل اکسیژن. این ویژگی در تهیه فیلم‌های پلیمر، جهت بسته‌بندی مواد غذایی و در تهیه بطری‌ها و ظروف نگهداری مایعات حاوی گاز مثل نوشابه‌ها، حائز اهمیت است.
- هدایت الکتریکی
- آبدوستی و رنگ‌پذیری
- مقاومت ضربه بسیار بالا
- مقاومت مکانیکی بسیار بالا

1-6-2- کاربرد نانوکامپوزیت‌های پلیمری

این دسته از نانو کامپوزیتها به دلیل خواص منحصر به فردی که دارند به طور گستردهای در

صنایع خودرو، هوا - فضا و بسته بندی مواد غذایی گسترش یافته اند. از دیگر کاربردهای

- نانوکامپوزیت های پلیمری پوشش های مقاوم به سایش، پوشش های مقاوم به خوردگی، پلاستیک
- های رسانا، حسگرها، آسترهای مقاوم در دمای بالا و غشاهای جداسازی گازها و سیالات نفتی می باشند [26].

نانوکامپوزیتها به عنوان غشاهای پلیمری برای جداسازی گازهای مختلف خروجی از چاه هم

در صنعت نفت استفاده می شوند به عنوان مثال، به منظور خالص سازی گاز متان در مصارف گاز

شهری از این غشاها می توان استفاده کرد همچنین کاربرد هیدروژل های نانوکامپوزیتی و تزریق آنها

درون چاههای نفتی موجب ازدیاد برداشت نفت با مسدود کردن مسیره های آب خروجی در مخازن

نفتی خواهد شد [27]. محصولات تهیه شده از نانوکامپوزیت های پلیمری قابلیت استفاده در صنایع

شیمیایی، خودروسازی، ساختمان، نظامی، پزشکی، لوازم خانگی، ورزشی، کشاورزی و الکتریکی را

داشته و استفاده از آنها در صنایع، کاهش مصرف سوخت و انرژی، کاهش خسارت ناشی از نگهداری

مواد غذایی و محصولات کشاورزی، کاهش خسارت ناشی از خوردگی و بطور خلاصه استفاده بهینه

از منابع موجود را به همراه دارد [28].

مهمترین تاثیر نانوکامپوزیت های پلیمری در بسته بندی مواد غذایی به کار می روند تا سدی بزرگتر

در برابر نفوذ گازها (حفظ نیتروژن درون بسته و مقابله با اکسیژن بیرونی) و جلوگیری از فاسد شدن

مواد باشند محققان معتقدند که افزودن دو درصد نانوذره رس به بسته بندی، 75 درصد تبادل اکسیژن

و دی اکسید کربن را کاهش می دهد که این امر به افزایش طول مدت نگهداری مواد غذایی کمک

می کند [29]. ضدباکتری‌هایی نظیر نانوذرات نقره، از رشد عوامل زنده فاسده کننده مواد غذایی مانند باکتریها و قارچ ها جلوگیری می کنند [30].

7-1- پرکننده‌های خاک رس

خاکهای رس، بطور طبیعی در معادن وجود دارند و بنابراین در حالت طبیعی دارای ساختارهای متنوعی هستند. خواص خاک رس می‌تواند خواص نانوکامپوزیت نهایی را تغییر دهد، خاک رس درحالت طبیعی ساختاری با ورقه‌های کوچک چندگانه در حدود 10-8 در توده اولیه دارد. بسته به ترکیب شیمیایی خاک رس، ورقه‌ها حامل بار در سطح و کناره‌ها هستند این بارها به وسیله یونهای خنثی کننده^۱ که در فضای بین لایه‌ای خاکهای رس وجود دارند موازنه می‌شوند [31].

ضخامت ورقه‌ها 1nm و سایز آنها در حدود $100\text{nm} \times 100\text{nm} \times 1\text{nm}$ برای هر ورقه کوچک است. صدها یا هزاران عدد از این لایه‌ها بوسیله یک نیروی ضعیف واندروالسی روی هم انباشته می‌شوند تا یک جزء رسی را تشکیل دهند. معمول است که از مقدار زیاد خاک رس استفاده شود تا به بهبود کافی هر ضرایب دست یابیم، در حالیکه این کار باعث کاهش استحکام و سختی پلیمر می - شود [32,33].

بیشتر خاکهای رس آلومینوسیلیکاتها هستند که ساختار ورقه‌ای لایه‌ای مانند دارند و شامل سیلیکا (SiO_4) تتراهدرال پیوند شده به آلومینا (AlO_6) اکتاهدرال به روش‌های مختلف‌اند، نسبت 2 به 1 تتراهدرال به اکتاهدرال منجر به خاکهای رس اسمکتیت^۲ می‌شود، خاکهای رس اسمکتیت از قبیل

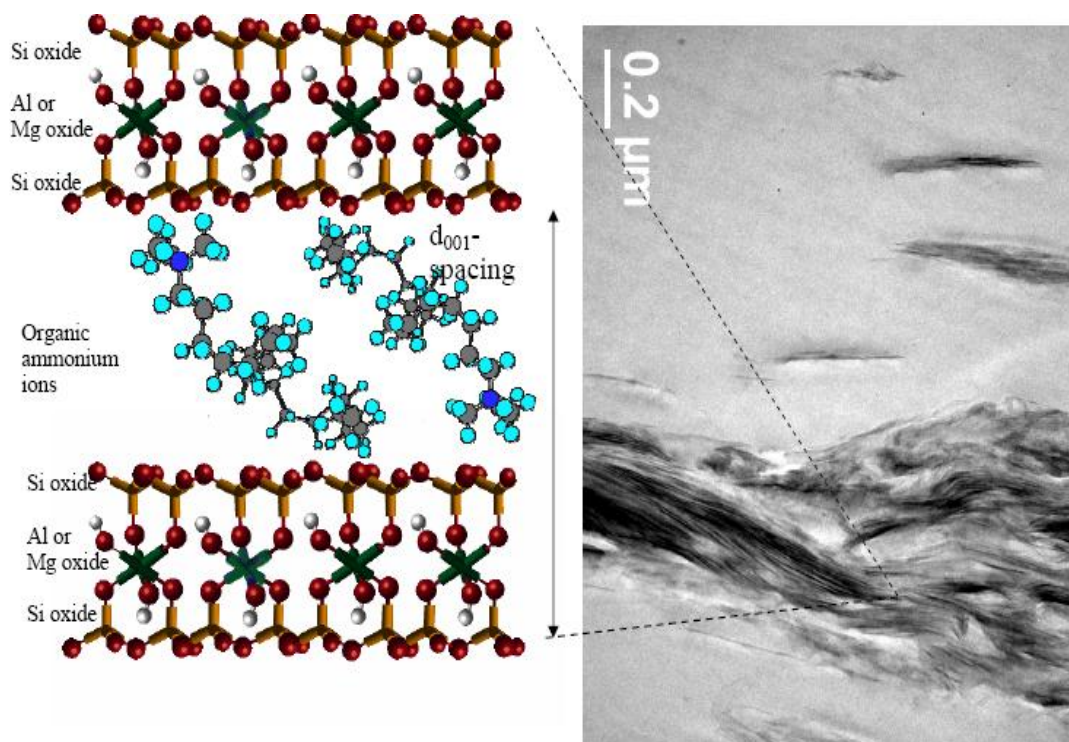
¹ ions-counter

² Smectite

هکتوریت، مونت موریلونیت¹ و میکای سنتزی به عنوان پرکننده برای بهبود خواص پلیمرها استفاده می‌شود [34].

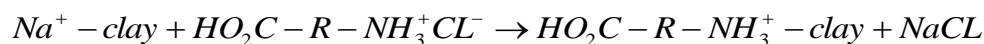
8-1- مونت موریلونیت (MMT):

در میان انواع زیاد سیلیکات لایه‌ای، MMT، به خاطر نسبت بالا و فراوانی‌اش در طبیعت بیشتر به کار برده می‌شود. MMT صفحه کوچک آلومینوسیلیکات با اکسید یا هیدروکسیدهای آلومینیوم اکتاهدرال ساندویچی شده بین دو لایه سیلیکات تتراهدرال است (شکل 1-5). یون Al^{3+} در بیشتر دوره‌های زمین شناسی به وسیله یونهای دیگر مانند Mg^{2+} جایگزین شده و باعث کمبود بار مثبت در ورقه شده است که با یونهای خنثی کننده مثبت، عموماً Na^+ ، یا دیگر یونهای مربوط به سختی آب جبران می‌شود [35].



شکل (1-5): ساختار لایه ای مونت موریلونیت اصلاح شده

سطح MMT طبیعی هیدروفیلیک بوده و غیر قابل مخلوط با پلیمرهای هیدروفوبیک است، در نتیجه با اکثر مولکولهای آلی سازگار نیست بنابراین برای تهیه پلیمرهای تجاری مناسب نیست برای ساختن سیلیکات سازگار با پلیمر و اطمینان از اینترکالیشن¹ خوب، سطح ورقه‌های Clay با یک نمک (نمکهای آمونیوم آلی یا آمین-هیدروکلریدها) بوسیله فرآیند تبادل کاتیونی اصلاح می‌شود. کاتیونهای سدیم در فضای بین لایه‌ای MMT با کاتیونهای آلی مبادله شده و MMT ارگانوفیلیک حاصل می‌شود. برای مثال یونهای سدیم در MMT می‌توانند در تبادل یونی با یک آمینواسید مانند ADA (12-amino dodecanoic acid) شرکت کنند.



اصلاح MMT با نمکهای آمونیوم باعث افزایش فضای بین لایه‌ای، کاهش فعل و انفعال بین ورقه‌های MMT و بهبود فعل و انفعال بین خاک رس و ماتریکس پلیمر می‌شود [36].

همچنین اصلاح سطح نانو ذراتی مانند MMT بوسیله ترکیب آنها با عامل‌های آلی باعث ایجاد سیستم‌هایی با خواص سطحی ویژه، پایداری حرارتی، سازش پذیری با پلیمر و جداسازی بهتر ورقه‌ها می‌شود، و برای بهینه کردن شرایط پلیمراسیون (ماکزیمم کردن عملکرد و مینیمم کردن قیمت) به کار می‌رود [37].

در نتیجه، بدلیل هیدروفیلیک بودن طبیعی MMT خالص و نامناسب بودن آن برای تهیه مستقیم نانوکامپوزیت‌های پلیمری، نانوکامپوزیتها معمولاً به وسیله فرآیند دو مرحله‌ای تهیه می‌شوند. (1) MMT با استفاده از نمکهای آمونیوم کواترنری یا آمین هیدروکلراید اصلاح می‌شود.

¹intercalation

2) نانوکامپوزیتها با یکی از متدهای محلول¹ یا مذاب² اینترکالیشن یا ترکیب این دو روش تشکیل می شود.

به علت زمان مصرفی و مخارج روشها قیمت MMT اصلاح شده تجاری در دسترس حداقل 40% بیشتر از قیمت MMT است [38].

1-9- ویژگیهای نانوکامپوزیتهای پلیمر خاک رس

از بین نانوکامپوزیتهای پلیمری، نانوکامپوزیتهای پلیمر سیلیکات لایه‌ای (PLSNs) توجه زیادی را در هر دو زمینه علمی و مهندسی به خود جلب کرده‌اند. توجه زیاد به نانوکامپوزیتهای سیلیکات لایه‌ای مانند پلیمر خاک رس از زمانی آغاز شد که گروه تحقیقاتی تویوتا بهبود زیادی در خواص مکانیکی نانوکامپوزیت نایلون 6 گزارش کرد و تاریخ ثبت‌شان به 1987 برمی‌گردد. ماتریکس نایلون 6 و پرکننده MMT بود [31].

نانوذرات خاک رس باعث تقویت عمده‌ای در ماتریکس پلیمر میشوند. که از جمله می‌توان افزایش در خواص مکانیکی توام با دانسیته پایین، کاهش نفوذپذیری در برابر گازها و پایداری حرارتی را نام برد [35].

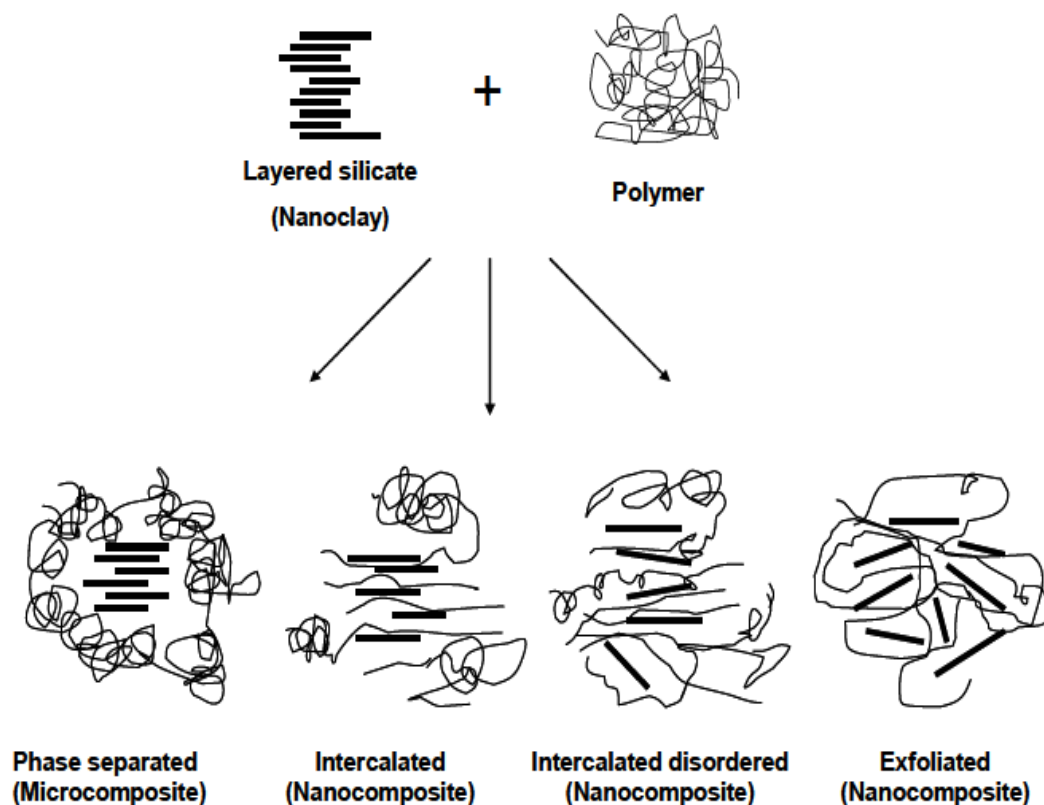
نانوکامپوزیت های پلیمر -خاک رس به علت سبک بودن خاک رس وزن پایین داشته و از استحکام بالا و مقاومت خوب در برابر حرارت برخوردارند این نانوکامپوزیتها همچنین مقاومت بیشتری در برابر حلالها از خود نشان می‌دهند امتیاز دیگر نانوکامپوزیتها پلیمر خاک رس این است که

²solvent intercalation

³melt intercalateon

تاثیر قابل توجهی بر خواص اپتیکی (نوری) پلیمر ندارند. ضخامت یک لایه رس منفرد بسیار کمتر از طول موج نور مرئی است بنابراین، نانوکامپوزیتی که خوب ورقه‌ورقه نشده باشد از نظر اپتیکی شفاف است [24]. میکروکامپوزیتهای مرسوم، قهوه‌ای و مات بنظر می‌رسند در حالیکه نانوکامپوزیتهای شفاف هستند [38].

اکسفولیشن باعث افزایش بهبود خواص نانوکامپوزیتهای می‌شود [24] کارایی پرکننده‌های خاک رس، روی خواص مکانیکی، حرارتی، ممانعت در برابر نفوذ گازها و کاهش اشتعال‌پذیری، بستگی به اینترکالیشن و اکسفولیشن ورقهای خاک رس در ماتریکس پلیمر دارد (شکل (1-6)).



شکل (1-6): انواع ساختارهای پلیمر-خاک رس

بهترین خاصیت نانوکامپوزیتهای پلیمر خاک رس زمانی به دست می‌آید که ذرات خاک رس تماما

ورقه‌ورقه باشند و به خوبی در پلیمر پخش شوند بخاطر اینکه در حالت ورقه‌ای فضای بین