اسماعیلی قوچانی

دانشگاه آزاد اسلامی
واحد شاهرود
دانشکده فني و مهندسي، گروه مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد ((**M.Sc.**))

گرایش: پلیمر

عنوان:

بررسی خواص مکانیکی و مورفولوژی نانوکامپوزیت‌های حاوی پلی وینیل کلراید، پلی متیل متااکریلات و خاک رس (PVC/PMMA and Clay)

استاد راهنما :

دکتر محمود ترابی انگجی

استاد مشاور:

دکتر صاحبعلی منافی

نگارش:

مصطفی پورنصراله

پاییز ۱۳۹۱

تقدیم به

محمد (ص)، والا پیام دار

اللهمّ عجل لولیك الفرج

سپاسگزاری

حمد و سپاس خداوند یکتا را که به آدمي نعمت تفکر و تعقل در پدیده‌هاي هستي را عطا فرمود و وي را قادر ساخت که با تفحص در جهان آفرینش در آن به کشف بپردازد و در خدمت سعادت و تکامل خود قرار دهد و هزاران هزاران بار سپاس برای وجود پدر و مادر عزیزم.

آیا می‌شود با این نوشتار کوتاه، قدردانی صورت پذیرد از ؟؟؟؟ :

خانواده عزیزم که پیوسته یاریم داده‌اند و هر لحظه از تلاشم با فداکاری آنها میسر گشته است. پدر و مادر مهربانم، خواهران دلسوزم و برادرانم، که وجودشان برایم همه عشق است و وجودم برایشان همه رنج، توانشان رفت تا به توانایی برسم و مویشان گرد سپیدی گرفت تا رویم سپید بماند.

از جناب آقای دکتر محمود ترابی انگجی که همچون پدری مهربان نه تنها در عرصه علم بلکه در عرصه زندگی و کاری نیز راهنما و الگوی بنده‌ی حقیر هستند.

از جناب آقاي دکتر صاحبعلي منافي که مشاوره‌هاي ارزنده علمي و بجاي ایشان همواره در جهت تعالي اینجانب بوده است.

از جناب آقاي دکتر جلیل مرشدیان که معلومات علمی ارزنده خود را بدون چشم پوشی در اختیار بنده قرار دادند.

از استاد گرامي جناب آقاي دکتر مرتضي خوشوقت و از دوست و همراه عزیزم مهندس سید حمید رضا عظیم که مشوقان و الگوهای صدیقی برای من هستند.

بدین وسیله از سرکار خانم یاری مسؤل محترم آزمایشگاه شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود- جناب آقای مهندس امینی مدیریت محترم پایلوت سرامیک پارک علم و فناوری خراسان- جناب آقای مهندس رضوی اپراتور محترم آنالیز اشعه ایکس آزمایشگاه مواد شرکت پرطاووس-مسؤلان محترم آزمایشگاه‌های علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس تهران، برق دانشگاه تهران و دانشگاه آزاد اسلامی واحد قوچان تقدیر و قدردانی می‌شود.

در نهایت تقدیر ویژه‌ای می‌شود از جناب آقای مهندس یحیی خیرخواه و همکاران ایشان، سرکار خانم مهندس انوری، جناب آقای دکتر مهدی‌زاده و جناب آقای مهندس جاویدمهر، مسؤلین محترم آزمایشگاه پلیمر پژوهشکده کاربرد پرتوهای یزد وابسته به سازمان انرژی اتمی، که زحمات اصلی متوجه آنها بود.

چکیده

ایران یکی از بزرگترین تولیدکنندگان PVC در جهان است. بنابراین، برای گسترده‌تر شدن کاربری PVC، توسعه محصولات جدید بر پایه PVC با خواص بهبود یافته، ضروری می‌باشد. یکی از راه‌های بهتر نمودن خواص مکانیکی PVC، استفاده از نانوخاک رس و دیگری استفاده از پلیمر ثانویه همانند PMMA می‌باشد که دارای سازگاری با PVC در مقادیر کم می باشد. در این پژوهش سعی شده است تأثیر ترتیب اختلاط اجزاء بر خواص مکانیکی و مورفولوژی کامپوزیت سه جزئی PVC/PMMA/Clay مطالعه شود. نتایج XRD نشان داده است که استفاده از PMMA علیرغم افزایش فاصله بین لایه ای خاک رس، باعث پراکندگی بد و ایجاد تجمعات خاک رس در زمینه PVC شده است. در نتیجه این رخداد، استحکام خمشی کامپوزیت سه جزئی نسبت به زمانیکه خاک رس به تنهایی استفاده می‌شود، کمتر است. هنگام استفاده از خاک رس به تنهایی، استحکام خمشی پلیمر در حدود ۲۱ درصد افزایش می‌یابد اما هنگام استفاده همزمان از PMMA کاهشی در حدود ۰/۵ درصد مشاهد شد. به نظر می رسد استفاده از الگوی اختلاطی که در آن خاک رس ابتدا به مواد متشکل PVC اضافه شود، بهترین نتیجه برای استحکام خمشی کامپوزیت سه جزئی را نشان می دهد.

واژه‌های کلیدی: نانوخاک رس، نانوکامپوزیت، PVC، خواص مکانیکی.

فهرست مطالب

عنوان ..... صفحه
چکیده ۱
مقدمه ۲

فصل اول: مروری بر منابع مطالعاتی

۱-۱. نانوپرکننده ۵
۱-۲. خاک رس ۶
۱-۲-۱. ساختار و خواص خاک رس‌ها ۸
۱-۲-۲. مسایل اقتصادی و زیست محیطی نانوپرکننده‌ها ۸
۱-۳. پلیمر ۱۰
۱-۳-۱. پلی (وینیل کلراید) ۱۰
۱-۳-۱-۱. فراوری ۱۲
۱-۳-۱-۲. تخریب حرارتیPVC ۱۳
۱-۳-۲. PMMA ۱۵
۱-۳-۳. اختلاط پلیمرها ۱۶
۱-۴. نانوکامپوزیت‌های پلیمر/خاک رس ۱۷
۱-۴-۱. انواع نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری ۱۸
۱-۴-۱-۱. نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری حاوی نانوذرات ۱۸
۱-۴-۱-۲. نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری حاوی نانولایه‌ها ۱۸
۱-۴-۱-۳. نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری حاوی نانوالیاف کربنی ۱۹
۱-۴-۱-۴. نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری حاوی نانو لوله‌های کربنی ۱۹
۱-۴-۲.ساختار نانوکامپوزیت‌ها ۱۹
۱-۴-۲-۱. ساختار بین لایه‌ای ۲۲
۱-۴-۲-۲. ساختار لایه‌لایه ۲۲
۱-۴-۲-۳. ساختار بین لایه‌ای - تجمعی ۲۲
۱-۴-۳. مروری بر روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌های PVC ۲۲
۱-۴-۳-۱. اختلاط مستقیم ذوبی ۲۳
۱-۴-۳-۲. فرآوری محلول ۲۶

۱-۴-۳-۳. پلیمریزاسیون درجا ۲۷
۱-۴-۴. اختلاط با پلیمرها در نانوکامپوزیت‌های PVC/Clay ۳۰
فصل دوم: معرفی روش‌ها، آزمایشات و تجهیزات بکار گرفته شده
۲-۱. ساخت نانوکامپوزیت ۳۳
۲-۱-۱. مواد مورد مصرف ۳۳
۲-۱-۱-۱. نانوپرکننده ۳۳
۲-۱-۱-۲. گرانول PMMA ۳۳
۲-۱-۱-۳. PVC ۳۴
۲-۱-۲. دستگاه‌های مورد مصرف برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها ۳۶
۲-۱-۲-۱. T.R.M ۳۷
۲-۱-۲-۲. پرس گرم ۳۸
۲-۱-۳. دستورالعمل تهیه نانوکامپوزیت‌ها ۳۹
۲-۱-۳-۱. طراحی آزمایش‌ها ۳۹
۲-۲. یافتن زمان حداقل تخریب حرارتی نمونه‌ها ۴۰
۲-۳. یافتن الگوی مناسب اختلاط اجزاء ۴۲
۲-۴. روش‌های مطالعه خواص نانوکامپوزیت‌ها ۴۴
۲-۴-۱. مورفولوژی ۴۴
۲-۴-۲. خواص مکانیکی و فیزیکی ۴۶
۲-۴-۲-۱. آزمون خمش ۴۶
۲-۴-۲-۲. آزمون ضربه ۴۷
۲-۴-۲-۳. آزمون کشش ۴۷
۲-۴-۲-۴. آزمون سختی ۴۸
۲-۴-۳. خواص حرارتی ۴۸
فصل سوم: نتایج و بحث
۳-۱. زمان مناسب برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها با حداقل تخریب حرارتی ۵۰
۳-۲. بررسی بهترین الگوی اختلاط اجزاء ۵۱
۳-۳. تهیه نمونه‌ها با بهترین الگوی اختلاط و کمترین تخریب حرارتی ۵۵
۳-۳-۱. دمای شیشه‌ای شدن نمونه‌ها ۵۵
۳-۳-۲. مورفولوژی ۵۸
۳-۳-۲-۱. آزمون تفرق پرتو ایکس ۵۸
۳-۳-۲-۲. عکس‌های FE-SEM ۵۹
۳-۳-۳. خواص مکانیکی و فیزیکی ۶۵
فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
نتیجه‌گیری ۷۴
پیشنهادات ۷۶
فهرست منابع فارسی ۷۸
فهرست منابع غیر فارسی ۷۹
چکیده انگلیسی ۸۷

فهرست جدول‌ها

عنوان ..... صفحه

۱-۱. جدول: فرمول شیمیایی و مثال‌های از خاک رس‌های متنوع ۶
۱-۲. جدول: مشهورترین شرکت‌های تولیدکننده خاک رس‌های مورد استفاده در نانوکامپوزیت‌های پلیمری ۹
۱-۳. جدول: بررسی امکان خطرات بعضی از نانوذرات..... ۱۰
۱-۴. جدول: نوع و اثر افزودنی‌های مختلف به PVC..... ۱۴
۱-۵. جدول: سازگاری زمینه ترموپلاستیک‌های رایج با یکدیگر ۱۷
۱-۶. جدول: خواص مکانیکی نتیجه شده از نانوکامپوزیت‌هایPVC/Na^{+}-MMT..... ۲۶
۱-۷. جدول: مقدار فضای پایه برای تهیه نمودن خاک رس آلی با عامل فعال کننده سطح..... ۲۷
۱-۸. جدول: وزن مولکولی متوسط عددی و وزنی و ضریب پلی پاشیدگی برای PVC..... ۲۹
۲-۱. جدول: اطلاعات فني دستگاه T.R.M..... ۳۸
۲-۲. جدول: نمونه‌های تهیه شده..... ۴۱
۳-۱. جدول: رنگ نمونه‌ها در زمان مرجع و انتهای فرایند ۵۱
۳-۲. جدول: نتایج حاصله از الگوهای XRD نمونه‌ها ۵۵
۳-۳. جدول: نتایج حاصله از DTA برای Tg نمونه‌ها..... ۵۷
۳-۴. جدول: استحکام خمشی و سختی نمونه‌ها..... ۶۷
۳-۵. جدول: استحکام کششی و ضربه ای نمونه‌ها..... ۷۰

فهرست شکل‌ها

عنوان ..... صفحه
۱-۱. شکل: نانوپرکننده‌های متنوع برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها ۵
۱-۲. شکل: عکس الف- TEM از مونت‌موریلونیت ب- SEM از بنتونیت ۷
۱-۳. شکل: سنتز پلی (وینیل کلراید) ۱۱
۱-۴. شکل: هیدروکلرینه زدایی زیپ در طی تخریب حرارتی PVC ۱۴
۱-۵. شکل: سنتز پلیمر PMMA ۱۵
۱-۶. شکل: الگوی WAXD و عکس‌های TEM از سه نوع نانوکامپوزیت ۲۱
۱-۷. شکل: الگوهای XRD از Na^+-MMT و نانوکامپوزیت‌های PVC/Na^+-MMT ۲۴
۱-۸. شکل: الگوهای XRD برای نانوکامپوزیت‌های PVC ۲۵
۱-۹. شکل: رسم T_g برحسب میزان OMMT در نانوکامپوزیت‌های PVC/OMMT ۲۵
۱-۱۰. شکل: طرح کلی پلیمریزاسیون درجا ۲۸
۱-۱۱. شکل: الگوهای XRD ۲۹
۱-۱۲. شکل: عکس‌های TEM از NanoPVC2 ..... ۳۰
۲-۱. شکل: ساختار نرم‌کننده‌ی DOP ۳۵
۲-۲. شکل: دستگاه T.R.M نوع ۳۰۰۰ ..... ۳۷
۲-۳. شکل: دستگاه پرس گرم ۳۹
۲-۴. شکل : نمودار گشتاور بر حسب زمان نمونه S_0 هنگامی‌که در مخلوط کن داخلی تولید شود ۴۲
۲-۵. شکل: روش یافتن زمان فراوری نمونه‌ها با حداقل تخریب توسط تغییر رنگ چشمی نمونه‌ها بر اثر تشکیل پیوندهای دوگانه متناوب ۴۳
۲-۶. شکل: دمبلی برای آزمون کشش ۴۶
۲-۷. شکل: شماتیک نمونه تحت آزمون خمش ۴۷
۲-۸. شکل: تصویر دستگاه STA503 مستقر در پارک علم فناوری خراسان ۴۸
۳-۱. شکل: الگوی XRD بنتونیت آبدوست ۵۲
۳-۲. شکل: الگوی XRD نمونه S_5 ..... ۵۲
۳-۳. شکل: الگوی XRD نمونه S_7 و S_8 ..... ۵۳
۳-۴. شکل: الگوی XRD نمونه S_9 ..... ۵۴
۳-۵. شکل: نمودار DTA از نمونه‌های S_0، S_1، S_2، S_4 و S_6 ..... ۵۶
۳-۶. شکل: الگوی XRD نمونه های S_3، S_4 و S_6 ..... ۵۸
۳-۷. شکل: عکس FE-SEM از نانوکامپوزیت EVAL ۵۹
۳-۸. شکل: عکس FE-SEM از نانوکامپوزیت PP/OMMT ۵۹
۳-۹. شکل: عکس FE-SEM از نانوکامپوزیت PVC/OMMT ۶۰
۳-۱۰. شکل: عکس‌های FE-SEM از نمونه S_5 ..... ۶۱
۳-۱۱. شکل: عکس‌های FE-SEM از نمونه S_6 ..... ۶۲

۳-۱۲. شکل: عکس‌های FE-SEM از نمونه S_7..... ۶۳
۳-۱۳. شکل: عکس‌های FE-SEM از نمونه S_3..... ۶۴
۳-۱۴. شکل: حضور و عدم حضور خاک رس در مناطق مختلف نمونه S_6..... ۶۴
۳-۱۵. شکل: شماتیک پراکندگی خاک رس در نمونه‌ها..... ۶۵
۳-۱۶. شکل: نمودار ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه‌ها..... ۷۱

مقدمه

پژوهشگران در دو دهه اخیر دریافته‌اند که اگر بتوانند مواد را در مقیاس‌های کوچک‌تر تهیه نمایند، پیوندهایی که این مواد با ابعاد کوچک با فازهای اطراف خود برقرار می‌سازند، به مراتب قویتر از مقایس‌های بزرگتر می‌باشد. بر این اساس شاخه جدیدی از کامپوزیت‌ها به نام نانوکامپوزیت‌ها ارائه و توسعه یافته است. نانوکامپوزیت ماده مرکبی است که حداقل یکی از فازهای تشکیل دهنده آن دارای ابعاد نانو (بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) باشد.

امتیاز خاک رس به دلیل نسبت منظر بسیار زیاد ذرات آن و همچنین ضخامت نانویی آنها در مقایسه با اندازه ساختار زنجیر پلیمر است. در دهه ۹۰ میلادی، گروه پژوهشی شرکت تویوتا، طرح صنعتی و اقتصادی را برای ساخت کامپوزیت پلیمر/خاک رس اصلاح‌شده ارائه نمودند. ترغیب این گروه به این سو به دلیل دو برابر شدن مدول کششی و استحکام کامپوزیت نسبت به پلیمر، تنها با استفاده از ۴/۷ درصد وزنی خاک رس اصلاح‌شده بود [۱] که می‌تواند با خواص کامپوزیت‌های مرسوم در مقیاس ماکرو و میکرو که بالای ۳۰% درصد پرکننده اعمال می‌شود، مقایسه شود.

سیلیکات‌های لایه‌شده بطور گسترده بعنوان نانوپرکننده در فراهم آوردن نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شوند. خاک رس‌ها بیشتر به خاطر خصوصیات منحصر به فردشان در ایجاد دو حالت لایه-لایه شدگی[۱] و بین‌لایه‌ای[۲] ، بعنوان ماده پرکننده پلیمرها استفاده می‌شوند [۲]. رایج‌ترین نوع خاک رس مورد استفاده در تهیه نانوکامپوزیت‌ها، خاک رس مونت‌موریلونیت[۳] (MMT) می‌باشد [۳]. ساختار بلوری مونت‌موریلونیت از یک لایه هشت وجهی هیدروکسید آلومینیوم که بین دو لایه اکسید سیلیکون چهار وجهی قرار گرفته، ساخته شده است [۴].

پلی (وینیل کلراید)[۴] (PVC) یکی از بیشترین ترموپلاستیک‌های مصرفی در دنیا می‌باشد. برای انعطاف پذیری PVC، اغلب از نرم‌کننده‌ها و برای جلوگیری از تخریب آن از پایدار کننده‌های حرارتی استفاده می‌شود. این در حالی است که این مواد باعث کاهش استحکام کششی و سختی محصول نهایی می‌شوند [۵]. با توجه به ضرورت استفاده از این افزودنی‌ها در ساخت PVC و از طرفی آگاهی داشتن از این موضوع که آنها برای سلامتی مخاطره‌آمیز هستند، توسعه مواد جدید بر پایه PVC از جمله نانوکامپوزیت‌ها، اهمیّت ویژه‌ای یافته‌اند. افزایش یافتن پایداری حرارتی و خواص مکانیکی PVC، هم

---

[۱] Exfoliated

[۲] Intercalated

[۳] Montmorillonite

[۴] Poly(vinyl chloride)

برای وسیع نمودن دامنه کاربری‌هایش و هم برای بقای بیشتر آن، بسیار ارزشمند است. بیشتر کارهای صورت گرفته در مورد تهیه نانوکامپوزیت‌های PVC، بروی PVC نرم بوده در حالیکه مطالعات کمی در مورد نانوکامپوزیت‌های PVC سخت صورت گرفته است [۸-۶].

ساخت مخلوطی با دیگر ترموپلاستیک‌ها یا اضافه نمودن عوامل مستحکم کننده، می‌تواند خواص حرارتی و مکانیکی PVC را بهبود دهد. اضافه نمودن متیل متااکریلات و پلیمرش برای بالغ بر ۳۰ سال است که به جهت بهتر نمودن خواص مکانیکی و حرارتی PVC مطالعه شده است. پلیمرهای آکریلاتی پارامترهای حلالیت خیلی نزدیکی به PVC دارند و پلیمرهای آکریلاتی می‌توانند شروع هیدروکلریدزدایی PVC که مکانیسمی مهم در تخریب پلیمر می‌باشد را به تأخیر اندازند. استفاده از استحکام دهنده‌های نانومقیاسی همانند MMT[۱] به علت نسبت منظر بالای آنها که سطح مقطع تماس بزرگی را برای رزین پلیمر عرضه می‌دارند، خواص نانوکامپوزیت PVC سخت را با اعمال کمتر از ۵% پرکننده بهبود چشمگیری می‌دهد [۹]. در مخلوطها، آلیاژها، کامپوزیت‌ها و حتی پلیمرهای چند جزئی، سطح مشترک اجزاء نقش ویژه‌ای دارند و بدون ایجاد پیوندهای شیمیایی، داشتن سیستم سازگار در اختلاط فیزیکی دو ترموپلاستیک توسط فرآوری ذوب محدود می‌شود [۱۰]. مخلوط دو تایی پلیمرها هنگامی سازگار به حساب می‌آید که سیستم جامد همگون بدون فاز جدا تشکیل شود. به این معنی که در حالت مذاب حلالیت دو جانبه‌ای بین آنها برقرار باشد. این حالت هنگامی پیش می‌آید که سیستم یک دمای انتقال شیشه‌ای شدن داشته باشد. پلی (متیل متااکریلات)[۲] (PMMA) ، پلیمری است که با PVC سازگاری فوق العاده دارد.

در پایان نامه‌ی حاضر، مطالعاتی برروی خواص مکانیکی و مورفولوژی نانوکامپوزیت‌های PVC/Clay با اضافه نمودن پلیمر PMMA صورت گرفته است. علاوه بر استفاده از گرانول PMMA، دیگر نوآوری‌هایی به کار رفته در این پژوهش، بررسی زمان تهیه نمونه‌ها با کمترین تخریب حرارتی در دستگاه آسیاب دو غلتکی آزمایشگاهی[۳] (T.R.M) و همچنین بررسی نحوه اختلاط مطلوب اجزاء این نانوکامپوزیت سه جزئی می‌باشد.

---

۱ Montmorillinite

۲ Poly (methyl methacrylate)

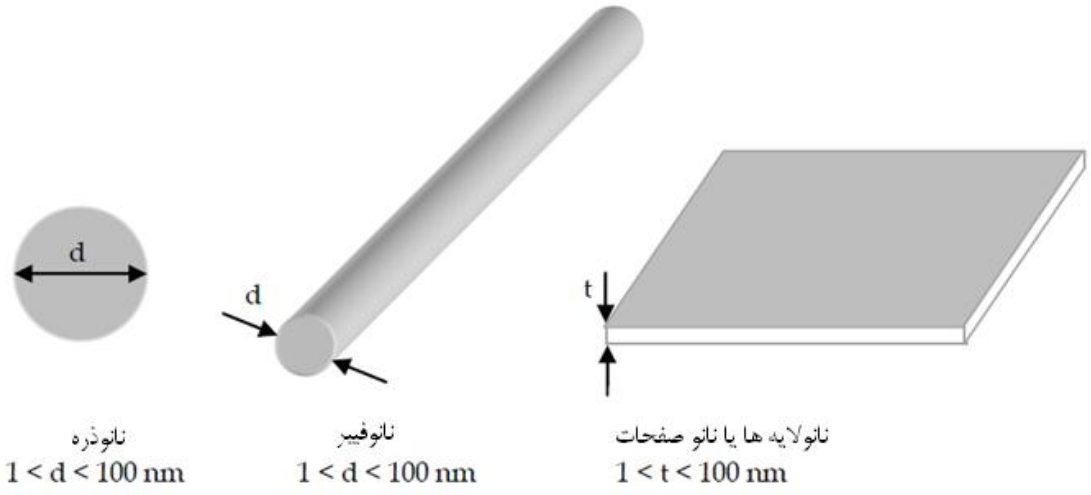
۳ Two Roll Mill

فصل اول:

مروری بر منابع مطالعاتی

۱-۱- نانوپرکننده

نانوپرکننده‌ها همانطور که در شکل ۱ـ۱ نشان داده شده است، می‌توانند به شکل ذرات کروی کوچک، اشیای میله‌ای شکل و یا صفحاتی با حداقل یک بعد زیر محدوده ۱۰۰ نانومتری باشند. در حالت کلی، خواص مواد پرکننده با اندازه، هندسه و پوشش شیمیایی یا گروه‌های عاملی ذره تعیین می‌شود. هندسه ذره تا حد زیادی روی خواص مواد نانوکامپوزتی تأثیر خواهد گذاشت. نانوساختارهای کشیده مانند نانولوله‌های کربنی نسبت منظر بالایی دارند. نسبت منظر بالا، نقش تقویتی نانوپرکننده در بهبود خواص زمینه را افزایش می‌دهد. می‌توان با توجه به نسبت منظر که نسبت بُعد بلندتر به بُعد کوتاه‌تر می‌باشد، تعریفی از فعل و انفعالات سطح نانوپرکننده تهیه نمود [۱۱]. ذرات کوچکتر قابلیت‌های جدیدی مانند کنترل خواص رئولوژیکی، خواص مکانیکی بهبود یافته، شفافیت بیشتر، رسانایی الکتریکی بهتر را به ارمغان می‌آورند [۱۲]. انواع بسیار ریز این پرکننده‌ها اصطلاحاً نانوپرکننده‌ها می باشند.



شکل ۱ـ۱. نانوپرکننده‌های متنوع برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها [۱۳](از راست به چپ کاهش نسبت منظر)

۱-۲. خاک رس

یکی از پر مصرف‌ترین نانو پرکننده‌های امروزی خاک رس‌ها هستند که علاوه بر فراوانی بودن، غیرسمی و ارزان نیز هستند. پژوهشگران چهار گونه سیلیکات را در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد توجه قرار می‌دهند که عبارتند از: هیدروتالیست، هکتوریت، ساپونیت، میکا و مونت موریلونیت [۲]. در جدول ۱-۱ انواع و مثال‌های از آنها آورده شده است.

جدول ۱-۱. فرمول شیمیایی و مثال‌های از خاک رس‌های متنوع [۱۴]

گروه	مثل	ترکیب ایده ال	ساختار لایه‌ها
فیلوسیلیکات‌ها[۱]	Smectite (Montmorillonite, Talc, Mica), Hectorite,	$[(Al_{3.5-2.8}Mg_{0.5-0.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$ $[(Mg_{5.5-4.8}Li_{0.5-1.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$	۲:۱
	Illite	$[(Al_4)(Si_{7.5-6.5}Al_{0.5-1.5})O_{20}(OH)_4]K_{0.5-1.5}$	۲:۱
	Vermiculite	$[(Al_4)(Si_{6.8-6.2}Al_{1.2-1.8})O_{20}(OH)_4]Ex_{1.2-1.8}$	۲:۱
	Kaolinite, dickite, nacrite	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	۱:۱
	Saponite, Bentonite	$[(Mg_6)(Si_{7.5-6.8}Al_{0.5-1.2})O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$	۲:۱:۱
پلی سیلیکات[۲]	Magadiite, Kanemite, Ilerite, Zeolite, Silhydrite	$[Na_2Si_{14}O_{29}H_2O]$	سنتزی
هیدروکسید دولایه‌ای[۳]	Hydrotalcite	$[Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2](CO_3)_{x/2}.mH_2O$	سنتزی

عموماً بر این باورند که مونت‌موریلونیت مناسب‌تر است؛ زیرا دارای بهای کم، شفاف و قابل انعطاف است. استفاده از مقادیر کم مونت‌موریلونیت در شرایط مناسب، ویژگی‌های بسیار مطلوبی را به وجود

[۱] Phyllosilicates
[۲] Polysilicate
[۳] Double lamellar Hydroxide

می‌آورد که حتی با افزودن ۳۵ درصد از پرکننده‌های معمولی نیز نمی‌توان به آن ویژگی‌ها دست یافت[۱۵].

واژه بنتونیت را نخستین بار در سال ۱۸۹۸ دانشمندی به نام نایت، به کار برده است. این واژه از نام محلی که اولین بار کشف شد؛ فورت بنتون[۱] ؛ در آمریکا، گرفته شده است. منظور از بنتونیت، خاک - رسی است که ۹۰-۸۵ درصد کانی مونت‌موریلونیت داشته باشد. نام مونت‌موریلونیت در سال ۱۸۴۷ از نام محلی در فرانسه به نام مونت‌موریلون[۲] گرفته شده که دارای منابع بسیار زیادی بنتونیت است [۱۶،۱۵]. مونت‌موریلونیت نسبتاً سفید یا زرد خیلی کم رنگ است و سطح آن در تماس با انگشتان دست چرب مانند به نظر می‌آید. در شکل ۱-۲ می‌توان مونت‌موریلونیت و بنتونیت را مشاهده نمود.

الف **ب**

شکل ۱-۲. عکس الف- میکروسکوپ الکترونی عبوری [۳](TEM) از مونت‌موریلونیت
ب- میکروسکوپ الکترونی روبشی[۴] (SEM) از بنتونیت [۱۷]

---

[۱] Fort Benton
[۲] Montmorillon
[۳] Transmission Electron Microscopy
[۴] Scanning Electron Microscopy

۱-۲-۱. ساختار و خواص خاک رس‌ها

خاک رس‌های معمول در تهیه نانوکامپوزیت‌ها از خانواده فیلوسیلیکات‌ها هستند که ساختار کریستالی آنها از لایه‌هایی با دو اتم سیلیکات که آرایش فضایی چهار وجهی دارند و توسط یک صفحه‌ی هیدرواکسید آلومینیوم یا منیزیم با آرایش هشت وجهی به هم متصل شده‌اند، تشکیل می‌شوند. ضخامت لایه در حدود یک نانومتر است و پهنای آن از هشتاد نانومتر تا چندین میکرومتر یا بیشتر ادامه دارد. چیده شدن لایه‌ها باعث ایجاد یک شکاف منظم واندروالسی بین لایه‌ها می‌شود که بین لایه‌ای نامیده می‌شود [۱].

اتم‌های اکسیژن صفحه هشت وجهی نیز در صفحات چهار وجهی قرار می‌گیرند. در لایه‌های سنگ‌های معدنی طبیعی به جای آلومینیوم (Al^{3+}) یا سیلیس (Si^{4+})، کاتیون‌های دیگر مانند منیزیم (Mg^{2+}) و آهن (Fe^{2+}) قرار می‌گیرند که موجب می‌شوند صفحات بار منفی پیدا کنند. این بار با حضور یون‌های فلزات قلیایی مانند لیتیم (Li^{+})، سدیم (Na^{+}) یا کلسیم (Ca^{2+}) خنثی می‌شود؛ یعنی لایه‌هایی با ضخامت ۰/۹۵ نانومتر و با بار منفی که از هم حدود دو تا پنج نانومتر فاصله دارند و درون این فواصل یون‌های مثبت کوچکی شناور هستند و دافعه این صفحات را از بین می‌برند [۱۸].

حضور این یون‌های باردار و صفحات قطبی، خاک رس‌ها را آب‌دوست و یا آلی‌گزیر می‌کند که، با تعویض کاتیون شناور در بین صفحات با یون‌های طویل همانند آلیکل آمونیوم یا آلکیل فسفونیوم، آب گریز می‌شوند. این کار باعث سازگاری بهتر با زمینه آلی می‌شود و به علت اندازه بزرگ‌تر آنها، فواصل بین لایه‌ها افزوده و نفوذ زنجیره‌های پلیمری به داخل لایه‌ها آسان می‌شود.

لایه‌های سیلیکات نسبت منظر بسیار بالایی، در حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰۰ دارند و در صورتی که به طور مناسب در زمینه پراکنده شوند، درصد اندکی از آنها سطح بسیار بزرگی بین زنجیره‌های پلیمر و صفحات سیلیکاتی فراهم می‌آورد که در صورت کاهش انرژی سطحی آنها، از نظر ترمودینامیکی بسیار پایدار است [۱۹].

۱-۲-۲. مسایل اقتصادی و زیست محیطی نانوپرکننده‌ها [۲۰]

در سال ۲۰۰۶ بازار جهانی پرکننده‌ها در حدود ۵۰ میلیون تن بوده است که حدود ۲۵ میلیارد یورو برآورد می‌شود. بعد از آسیا با ۱۹ میلیون تن، اروپا با ۱۵/۵ میلیون تن در رتبه دوم تولید پرکننده‌ها قرار دارد. رشد سالانه بازار اروپا حدود ۳

درصد است. پرکننده یکی از بزرگترین مواد فنی مهم در جهان به شمار می‌آید، با این حال بازار نانوکامپوزیت‌های کنونی به نسبت کوچک است.

در خاک رس‌ها دو خصوصیت وجود دارد که باعث موفقیت آنها در عرصه‌ی صنعت‌های مختلف شده است. یکی از آن خصوصیت‌ها، خالص بودن آن می‌باشد که باعث افزایش خواص مکانیک پلیمر می‌شود و دیگری، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک رس است که مخلوط شدن با پلیمر را مناسب می‌کند. هر دو این ویژگی‌ها باعث استحکام در پلیمرها می‌شود. خلوص خاک رس می‌تواند بر روی خصوصیات نهایی نانوکامپوزیت تأثیرگذار باشد. بازار جهانی نانوخاک رس در حدود ۱۳۹ میلیون یورو در سال ۲۰۰۹ بوده است و پیش‌بینی می‌شود در سال ۲۰۱۵ به حدود ۲۰۸ میلیون یورو برسد. در جدول ۱ـ۲، سازندگان اصلی نانوخاک رس در جهان مشاهده می‌شود که به این نام‌ها باید مؤسسه اف-سی-سی چین و المنتیس-اسپشالیتیس پی ال سی انگلستان را نیز افزود.

نانومواد در حالت پودری به راحتی در هوا پخش می‌شوند. برای پرکننده‌ها این مساله هم در مرحله تولید خود ذره وجود دارد و هم زمان فرایند و تولید نانوکامپوزیت پیش می‌آید. نتایج جدول ۱ـ۳ حاکی از آن است که TiO_2 و خاک رس دارای شرایط مطلوب‌تری نسبت به باقی ذرات هستند.

جدول ۱-۲. مشهورترین شرکت‌های تولیدکننده خاک رس‌های مورد استفاده در نانوکامپوزیت‌های پلیمری

تولیدکننده	منطقه	نشان تجاری	کاربرد
Southern Clay	آمریکا	Cloisite® Garamite® Claytone®	نانوکامپوزیت‌های پلیمری
Nanocor	آمریکا	Nanomer®	نانوکامپوزیت‌های پلیمری
Süd-Chemie	آلمان	Nanofil®	نانوکامپوزیت‌های پلیمری
Laviosa Chemica Mineraria	ایتالیا	Dellite®	نانوکامپوزیت‌های پلیمری
Bentec (from Laviosa group)	ایتالیا	Viscogel®	اصلاح‌کننده‌های رئولوژی

جدول ۱-۳. بررسی امکان خطرات بعضی از نانوذرات

سوال	درصد اهمیت	نانولوله		خاک وس	ZnO	TiO_2
		تک دیواره	چند دیواره			
آیا مدارکی دال بر اثرات مضر بودن وجود دارد؟	۳۵	+	+	-	-+	-
آیا نانوذرات بیشتر از ماده درشت تر واکنش پذیرند؟	۱۵	+	-+	-	-+	-+
آیا ماده درشت تر سمی است؟	۵	-	-	-	-	-
آیا ماده قابلیت تخریب زیستی دارد؟	۱۰	-	-	+	-	-
آیا نانوذرات تمایل به کلوخه شدن دارند؟	۵	+	+	+	+	+
آیا سطوح آلوده شده آسان تمیز می‌شوند؟	۱۰	+	+	-	-+	-+
آیا نانوذرات می‌توانند برای سلامتی مضر باشند؟	۱۰	+	-+	-	-+	-
آیا نانوذرات می‌توانند برای محیط زیست مضر باشند؟	۱۰	-+	-+	-	-+	-
مجموع درصدهای منفی بعنوان شاخص مطلوبیت	۱۰۰	۱۵	۱۵	۸۵	۱۵	۷۰

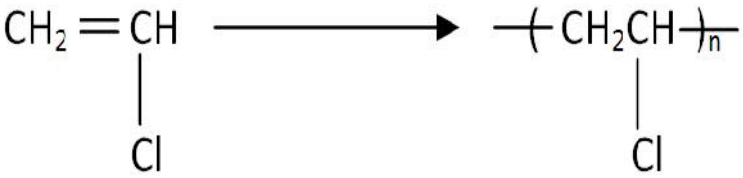
بله= + خیر=- شاید=+-

۱-۳. پلیمر

صنعت پلیمر، بر پایه مواد شیمیایی مصنوعی رشد کرده است. جهان پیشرفته کنونی بدون وجود مواد پلیمری مشکل می‌باشد. کلمه پلیمر از کلمه یونانی (Poly) به معنی چند و (Meros) به معنای واحد یا قسمت بوجود آمده است. در این میان ساختمان پلیمرها با مولکول‌هایی بسیار دراز و زنجیر گونه با ساختمان فلزات کامل متفاوت است. این مولکول‌های بلند از اتصال و بهم پیوستن هزاران واحد کوچک مولکولی مرسوم به منومر تشکیل شده‌اند.

۱-۳-۱. پلی (وینیل کلراید)

پلی (وینیل کلراید) نام پذیرفته شده برای پلی ۱- کلرواتن است که در شکل ۱-۳ مشخص می‌باشد و از خانواده وینیل‌ها می‌باشد. پلیمر PVC از مشتقات نفت خام و گاز کلر بوده که طي فرآیند پلیمریزاسیون سوسپانسون تولید مي‌شود. پلیمریزاسیون‌های امولسیون و توده‌ای به نسبت سوسپانسیون کمتر مورد استفاده هستند و پلیمریزاسیون محلول به ندرت استفاده می‌شود [۲۱].



شکل ۱-۳. سنتز پلی (وینیل کلراید). گستره تجاری n از ۶۲۵ تا ۲۷۰۰ می باشد

رزین PVC تجاری از طریق واکنش رادیکالی آزاد با حدود ۵۰۰ تا ۳۵۰۰ واحد مونومر وینیل کلراید که با ساختار سر به دم به هم پیوست شده‌اند، پلیمریزه می‌شود [۲۲]. PVC ترکیب نشده بی‌رنگ و سخت است و در برابر نور و حرارت پایداری کمی دارد. همچنین، ناپایدارترین پلیمر صنعتی است. قرار گرفتن آن در معرض نور یا حرارت، در دمای بسیار پایین‌تر از نقطه ذوب، منجر به تغییرات زیاد و اجتناب ناپذیری می‌شود. تا قبل از کشف پایدار کننده‌های حرارتی، PVC پلیمری با استفاده صنعتی خیلی زیاد محسوب نمی‌شد زیرا که بدون تخریب حرارتی فرآوری آن امکان پذیر نبود. بهبود در ماشین‌های اکستروژن و تزریق به همراه بهبود چشمگیری در تکنولوژی روان کننده‌ها و پایدار کننده‌ها برای افزایش میزان تولید و دامنه کاربرد PVC اثر بخش هستند.

از مزایایی این پلیمر مقاومت خوب آن در مقابل چربی‌ها، روغن‌ها و اسیدها و بازها می‌باشد. همچنین خواص نارسایی الکتریکی خوبی دارد و در برابر شعله مقاوم است. به علاوه PVC در مقابل آب، مقاومت خوبی دارد. بالاخره از مهمترین مزیت‌های این پلیمر نسبت به سایر پلاستیک‌ها، کیفیت بی‌نظیر آن است که سبب می‌شود به راحتی با انواع نرم‌کننده‌ها آمیخته گشته، محصولات پلاستیکی از سخت‌ترین شکل تا انعطاف پذیرترین شکل را تولید کند. چنین تنوعی را هیچ پلاستیک دیگری نشان نمی‌دهد [۲۵-۲۳].

PVC با افزودن مواد نرم کننده به نوع PVC نرم[۱] تبدیل می شود [۲۶]. PVC نرم حاوی مقادیر زیادی نرم کننده است که سبب پایین آمدن درجه حرارت گذار شیشه‌ای[۲] (Tg) آن می‌شود و به پلیمر انعطاف‌پذیری لازم را می‌دهد. مصارف PVC نرم متنوع است که می‌شود به تولید انواع کاغذ دیواری و رومبلی تا تولید ورق و فیلم، خط کشی استخرهای شنا، اسباب بازی‌های باد شونده، شیلنگ‌های باغچه‌ای، پرده‌های حمام و رومیزی‌ها اشاره نمود.

---

[۱] Plastisized

[۲] Temprature Glass