

تهیه نانورس اصلاح شده برای استفاده در نانوکامپوزیتهای

اپوکسی- رس

مهدی خوئینی، سعید بازگیر، مرتضی تمیزی‌فر، کاوه ارزانی

واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی

bazgir@seiau.ir

چکیده: نتایج مطالعات انجام شده در زمینه ساخت نانوکامپوزیتهای اپوکسی- رس نشان داده که خواص مکانیکی نانوکامپوزیتهای علاوه بر خلوص نانورس، به میزان سازگاری آن و رزین اپوکسی بستگی دارد. از آنجا که دستیابی به ساختار پرپر شده^۱ نانورس در بستر رزین اپوکسی بعلت تفاوت ماهیت آلی رزین و ماهیت معدنی نانورس امکانپذیر نیست، لازم بود تا پس از خالص سازی نانورس، اصلاح آن با استفاده از مواد آلی مورد بررسی قرار گیرد. به این منظور پس از خالص سازی بنتونیت، تولید آلی رس از آن و مطالعه متغیرهای مؤثر بر آن در مقیاس آزمایشگاهی مورد توجه قرار گرفت. مطالعات ساختاری نمونه‌ها با کمک تفرق اشعه X نشان داد که با افزایش درصد سازگار کننده آلی از ۱/۵ به ۷ درصد فاصله لایه‌ای نانورس از ۱۲/۴۳ آنگسترم در حالت سازگار نشده به ۲۰/۴۳ آنگسترم افزایش می‌یابد.

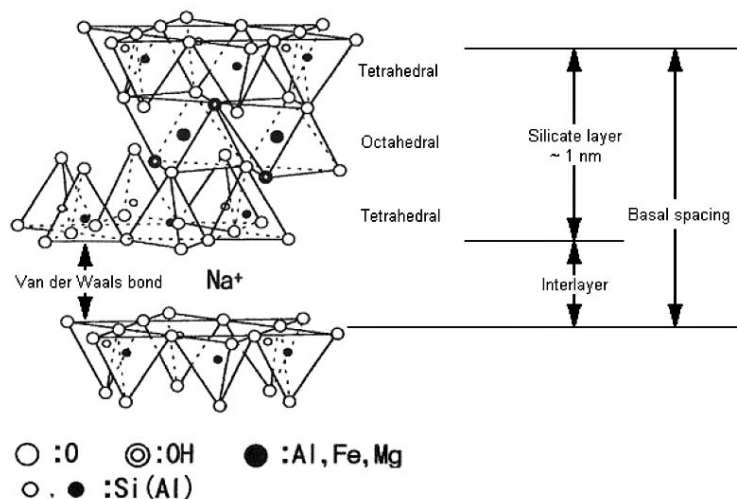
لغات کلیدی: نانورس، آلی‌رس، سازگار سازی، میان افزائی، مورفولوژی، اپوکسی.

مقدمه

استفاده از آمیزه‌های پلیمری متشکل از یک بستر پلیمری و مقداری ماده افزودنی جامد با هدف دستیابی به ویژگی‌هایی فراتر از پلیمر پایه از دیر باز مورد توجه بوده است. برای دستیابی به خواص مورد نیاز جدای از نوع پلیمر، نوع و خصوصیات ساختاری پرکننده مورد استفاده از اهمیت بسیار زیادی برخوردار می‌باشد. در این مواد مرکب چگونگی برهم کنش ذرات و تجمعات پرکننده با ماتریس پلیمری تعیین کننده خواص مکانیکی، رئولوژیکی، حرارتی و ویسکوالاستیک آمیزه است. در این رابطه انرژی سطحی پرکننده و هم‌چنین ماهیت شیمیائی و گرانیوی ماتریس بسیار مهم می‌باشند. از آنجا که انتخاب پرکننده مناسب برای نیل به هدف بسیار مهم است، در انتخاب پرکننده باید به عواملی مؤثر و کلیدی هم‌چون: اندازه ذرات، شکل ذرات و توزیع اندازه ذرات، قابلیت پراکنش و چسبندگی بین پلیمر-پرکننده، چسبندگی بین پلیمر و دستگاه، خواص فیزیکی و مکانیکی مورد انتظار از کامپوزیت، مشکلات استفاده از پرکننده مانند آلودگی ناشی از استفاده آن و قیمت پرکننده توجه کافی نمود [۱]. نتایج تحقیقات انجام شده در ده سال گذشته در زمینه مواد نو نشان داده که با تغییر در ترکیب و ساختار مواد در مقیاس نانومتری مواد جدیدی حاصل می‌شوند که در مقایسه با مواد کامپوزیتی متداول خواص ویژه و بی‌نظیری ارائه می‌نمایند. در حال حاضر نیز جدیدترین تحقیقات در جهان در زمینه مواد، عمدتاً روی ساخت نانو مواد، نانوکامپوزیت‌ها و بهبود خواص آنها متمرکز است. پیش‌بینی رشد سالانه بیش از ۲۰ درصد مصرف انواع نانوکامپوزیت‌ها در دنیا حاکی از شتاب جایگزینی این مواد نو در صنایع مختلف به جای دیگر مواد است. در دسترس بودن، نسبت منظر بسیار زیاد و قیمت مناسب کانی‌های رسی باعث شده تا این مواد به‌عنوان اولین گزینه برای تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد توجه قرار گیرند [۲]. از این میان نانوکامپوزیت‌های تولید شده بر پایه سیلیکات‌های لایه‌ای، به‌خصوص مونت‌موریلونیت، به‌علت خواص ویژه‌ای که دارند، از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار هستند. مونت‌موریلونیت با اندازه ذرات میکرونی، که ذرات آن از روی هم قرار گرفتن چندین لایه بلور با ضخامت ۰/۹۶ نانومتر و قطر ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر

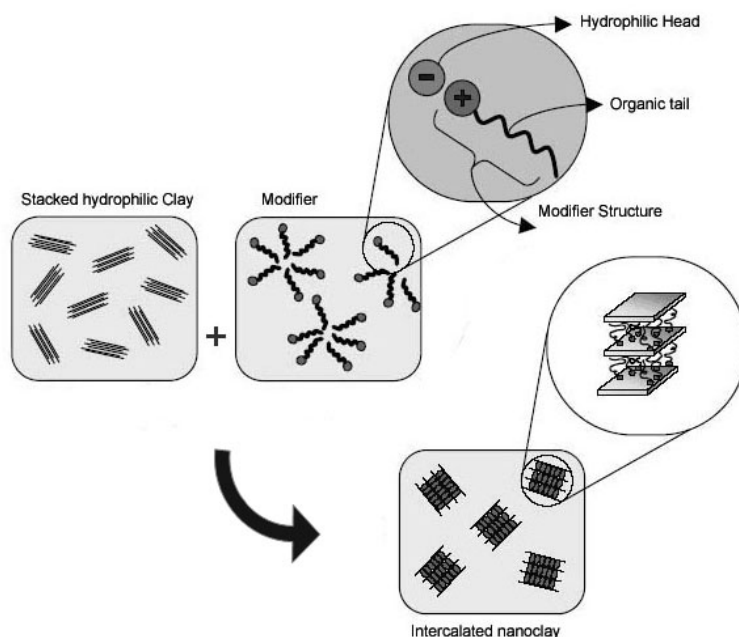
^۱ - Exfoliated

تشکیل شده‌اند، حائز اهمیت است (شکل ۱). با این حال بعلت آب‌دوستی و جذب رطوبت بالای رس تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری از رس و پلیمرها با ساختار رس پرپر شده بسیار مشکل است. از آنجا که ایجاد پیوند مناسب بین ذرات رس و ماتریس جهت حصول به خواص مطلوب الزامی است، برای حل این مشکل لازم است تا رس با مواد آلی به گونه‌ای اصلاح گردد تا با پلیمرها سازگار گردد.



شکل ۱- ساختار لایه‌ای مونت‌موریلونیت [۳]

همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری با رس پرپر شده بهترین راهبرد این است که افزایش فاصله بین لایه‌ها در چند مرحله صورت گیرد. تورم اولیه مونت‌موریلونیت در آب ممکن است فاصله بین لایه‌های رس را که در حالت خشک ۰/۹۶ نانومتر است، به ۱/۳ نانومتر افزایش دهد اما در اثر تورم لایه‌ها توسط مولکول‌های سازگار با مواد آلی یا میان افزائی فاصله بین لایه‌ها به بیش از ۲ نانومتر می‌رسد. در مرحله سوم نفوذ زنجیرهای پلیمر در بین لایه‌ها باعث باز شدن بیشتر لایه‌ها و در بهترین حالت مورفولوژی کاملاً پرپر شده صفحات رس در بستر پلیمر می‌گردد. گزارشات منتشره نشان می‌دهد که برای سازگارسازی رس و اپوکسی از مواد آلی مختلفی استفاده شده است که بیشتر بر مبنای ترکیبات آلکیل آمونیوم بویژه گریدهای تجاری بوده‌اند [۴-۷].



شکل ۲- فرایند میان افزائی رس.

استفاده از ترکیبات آلکیل آمونیوم بویژه آنها که ماهیت آلی بیشتری دارند از امکان میان افزائی لایه های رسی می کاهد از این روی در این تحقیق سعی شده تا بجای این مواد از سازگار کننده های سیلانی استفاده گردد. سازگار کننده های سیلانی بواسطه داشتن ماهیت آلی و قطبی از یک سر با نانورس و از طرف دیگر با پلیمر واکنش داده و ارتباط برقرار می سازند. در خصوص استفاده از سازگار کننده های سیلانی گزارشات اندکی وجود دارد [۹و۸]. در این مقاله پاره ای از نتایج حاصل شده در خصوص چگونگی سازگارسازی نانورس با اپوکسی و افزایش فاصله لایه ای رس در واکنش با گاما تری آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان بعنوان یک سازگار کننده با یک سر آلی و یک سر قطبی مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد

در انجام این پژوهش از سدیم بنتونیت داخلی، تولید شده توسط شرکت پودرسازان، با ترکیب شیمیائی نشان داده شده در جدول ۱ (دستگاه XRF مدل Oxford – ED2000 مستقر در مجتمع آزمایشگاهی واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی) و در مش ۲۰۰ استفاده شده است. در بنتونیت خریداری شده تمامی ذرات دارای اندازه ای زیر ۷۵ میکرون بوده اند. در خالص سازی رس از یک دستگاه هیدروسیکلون ۲ اینچ مدل موزلی و در شرایط بهینه که قبلاً در آزمایشگاه بدست آمده بود، استفاده گردید. برای اصلاح رس از سازگار کننده مناسب از نوع گاما تری آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان ساخت کمپانی سیگما الدریج استفاده شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیائی بنتونیت مصرفی (نتایج آزمون XRF)

Formula	Con%
Sample	B۵
L.O.I	۱۳/۲
Na ₂ O	۲/۰۴
MgO	۲/۲۲
Al ₂ O ₃	۱۴/۵۹
SiO ₂	۶۱/۰۳
SO ₃	۰/۳۷
Cl	۰/۴۶
K ₂ O	۰/۷۶
CaO	۰/۷۷
TiO ₂	۰/۲۲
Fe ₂ O ₃	۲/۰۹
BaO	۰/۱۱

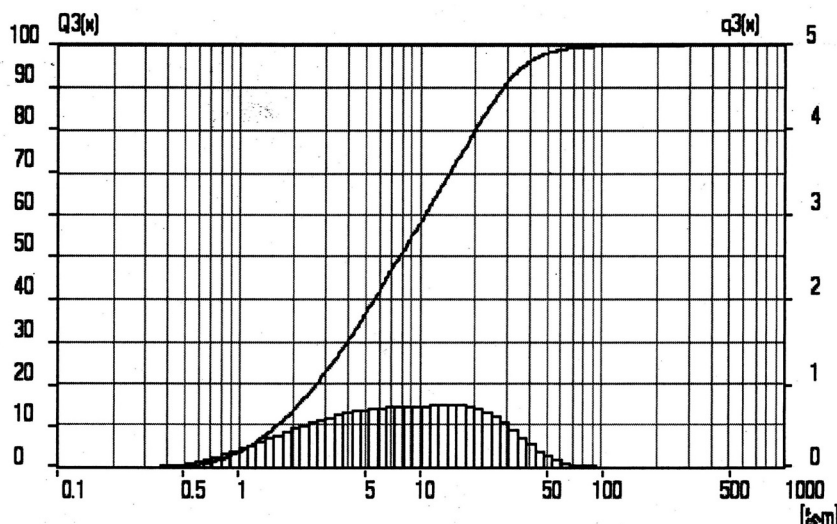
روش فرایند

پس از تهیه و آنالیز مواد اولیه مورد استفاده، خالص سازی رس تهیه شده با بکارگیری یک دستگاه هیدروسیکلون ۲ اینچ انجام شد. برای اینکار دوغاب با ۳ درصد جامد در آب مقطر تهیه و و در فشار ۱/۵ کیلوگرم بر سانتی متر مربع از سیکلون عبور داده شد. ذرات ناخالص و درشت از ته ریز خارج و دوغاب سرریز که متشکل از ذرات مونت موریلونیت با ذرات کمتر از ۶ میکرون می باشد جهت استفاده در فرایند سازگارسازی در محیط آزمایشگاهی خشک گردید. برای سازگاری پس از پراکنش رس در محیط آب مقطر دوغابهائی با ۳ درصد جامد تهیه شدند و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد واکنش رس با درصدهای مختلف ۱/۵، ۳، ۵، ۷ و ۹ از ماده سازگار کننده و با زمان واکنش ۶ ساعت انجام شد. پس از پایان زمان واکنش محصولات با آب مقطر

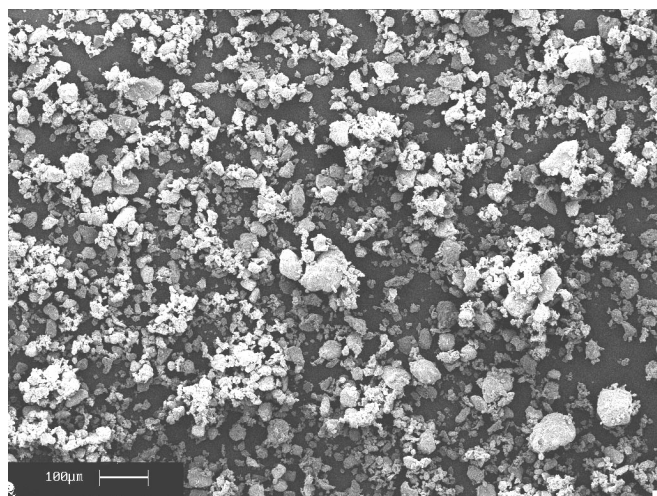
شسته شده و در دمای محیط آزمایشگاه خشک گردیدند. توزیع اندازه ذرات رس قبل و پس از خالص سازی با استفاده از دستگاه اندازه گیری لیزری اندازه ذرات (LPSA مدل Fritsch محصول کشور آلمان مستقر در آزمایشگاه کانه آرایي گروه معدن دانشکده فنی دانشگاه تهران) در حالت کلئیدی و همچنین با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی SEM (مدل LEO 440 محصول کشور انگلیس مستقر در دانشکده مهندسی مواد و متالورژی واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی) مورد آنالیز قرار گرفت. چگونگی میان افزائی نمونه ها با استفاده از تفرق اشعه ایکس (دستگاه XRD مدل Brocker محصول کشور آلمان مستقر در گروه معدن دانشکده فنی دانشگاه تهران) مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

نمودار شکل ۳ و همچنین تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM نشان داده شده در شکل ۴ بخوبی نشان می دهند که تمامی ذرات موجود در رس مورد استفاده دارای ابعاد کمتر از ۷۵ میکرون می باشند. همانگونه که از نمودار توزیع ذرات مشاهده می شود ۵۰ درصد ذرات زیر ۷ میکرون و ۸۰ درصد دارای ابعادی کمتر از ۲۰ میکرومتر می باشند. از آنجا که ذرات بزرگتر از ۵ میکرون نیز به همراه ناخالصیهای موجود برای بدست آوردن یک محصول مناسب می بایست جدا گردند، بکارگیری روشی مناسب برای انجام اینکار الزامی است.

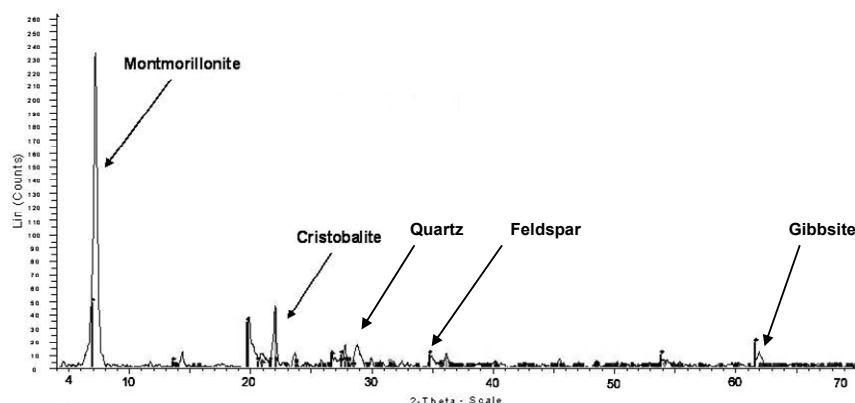


شکل ۳- نمودار توزیع تجمعی ذرات رس در خوراک قبل از خالص سازی.



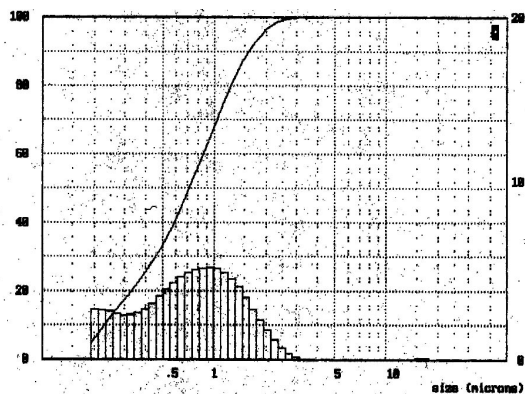
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از ذرات رس در خوراک قبل از خالص سازی در بزرگنمایی کم (۱۰۰ برابر)

نتایج تحقیقات بازگیر [۱۰] در خصوص خالص سازی رس نشان داد که استفاده از روشهای فیزیکی مانند هیدروسیکلون بسیار مفید بوده و با استفاده از این دستگاه می توان اکثر ناخالصیهای موجود در رس را حذف نمود. همانگونه که از مطالعات XRD (نمودار شکل ۵) مشاهده می گردد با بکارگیری این روش اکثر ناخالصیهای از نوع کوارتز، کریستوبالیت، کلسیت، ژبیسیت و فلدسپار و.... تا حدود زیادی از رس جدا می گردند و محصول رسی است که اکثر آن را سدیم مونت موریلونیت تشکیل داده است. همچنین نمودار توزیع ذرات شکل ۶ نشان می دهد که تمامی ذرات ابعادی کمتر از ۵ میکرون دارند و بیش از ۸۰ درصد از ذرات دارای ابعادی کمتر از ۲ میکرون می باشند.

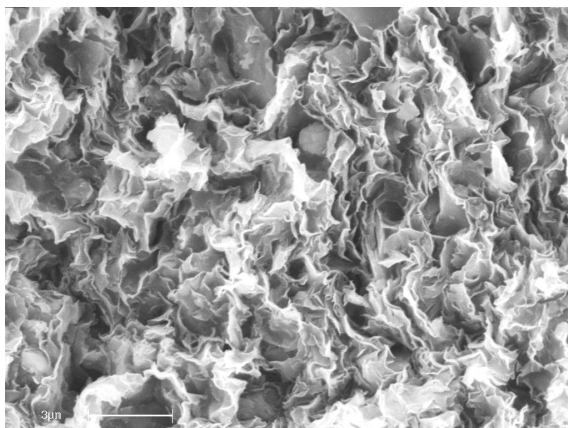


شکل ۵- طیف XRD نمونه خالص داخلی

همانگونه که قبلاً اشاره شد و در شکل ۷ نیز مشاهده می شود مونت موریلونیت دارای ساختار لایه ای بوده که در آن لایه های رسی با ضخامت کمتر از ۱ نانومتر بر روی هم قرار می گیرند. با مقایسه مقیاس نشان داده شده بر روی تصویر شکل ۷ و ضخامت لایه ها و با توجه به گزارشات ارائه شده در مورد ساختار بلورین مونت موریلونیت چنین برمی آید که لایه های مشاهده شده در تصویر خود دسته هایی از لایه های بلور بوده که بر روی هم قرار گرفته اند. جانشینی منیزیم بجای آلومینیوم در ساختار مونت موریلونیت باری منفی را در بلور القاء می نماید که در طبیعت با یونهای سدیم خنثی می گردد [۷]. تعداد یونهای مثبت موجود در ساختار این کانی خصوصیات آن را بویژه میزان تبادل یونی را در فرایند اصلاح و سازگارسازی آن با پلیمرها تحت تأثیر قرار می دهد. همچنانکه در شکل ۲ نیز نشان داده شده است، در فرایند اصلاح ترکیبات آلی بین لایه های رسی قرار گرفته و در اثر این فرایند فاصله لایه ها به مقدار زیادی افزایش می یابد. یکی از مهمترین روشهای بررسی فاصله بین لایه ای در نتیجه میان افزائی ناشی از ورود اصلاح کننده ها استفاده از تکنیک تفرق اشعه ایکس (XRD) می باشد. میزان جابجائی پیک ۰۰۱ مربوط به کانی مونت موریلونیت به سمت زوایای ۲θ کمتر بعنوان معیار مناسب برای افزایش فاصله بین لایه ها مورد تجزیه و تحلیل قرار داده می شود.

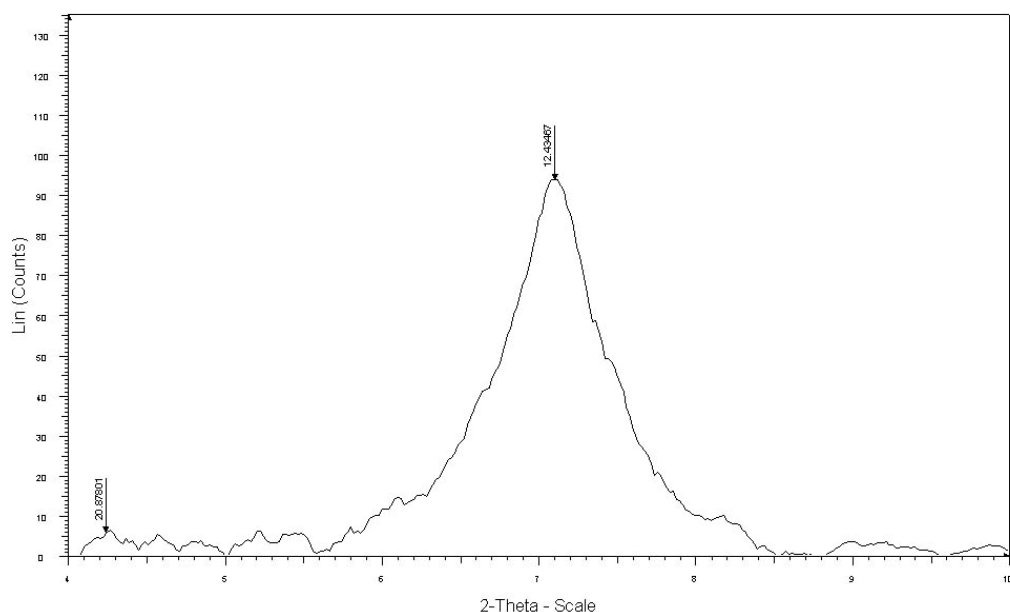


شکل ۶- نمودار توزیع تجمعی ذرات رس بعد از خالص سازی

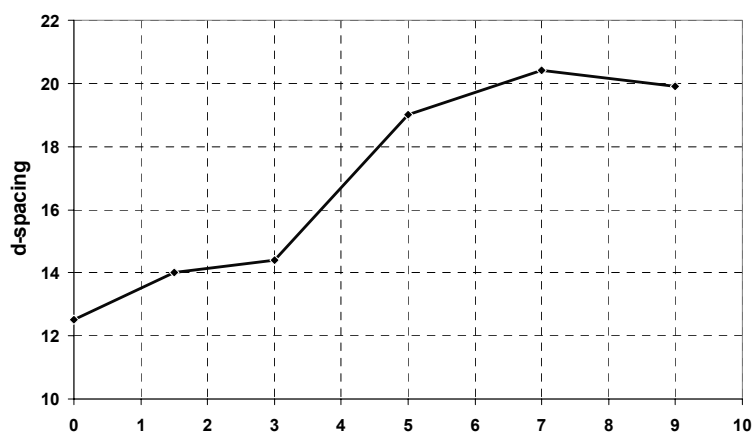


شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه رس خالص در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰

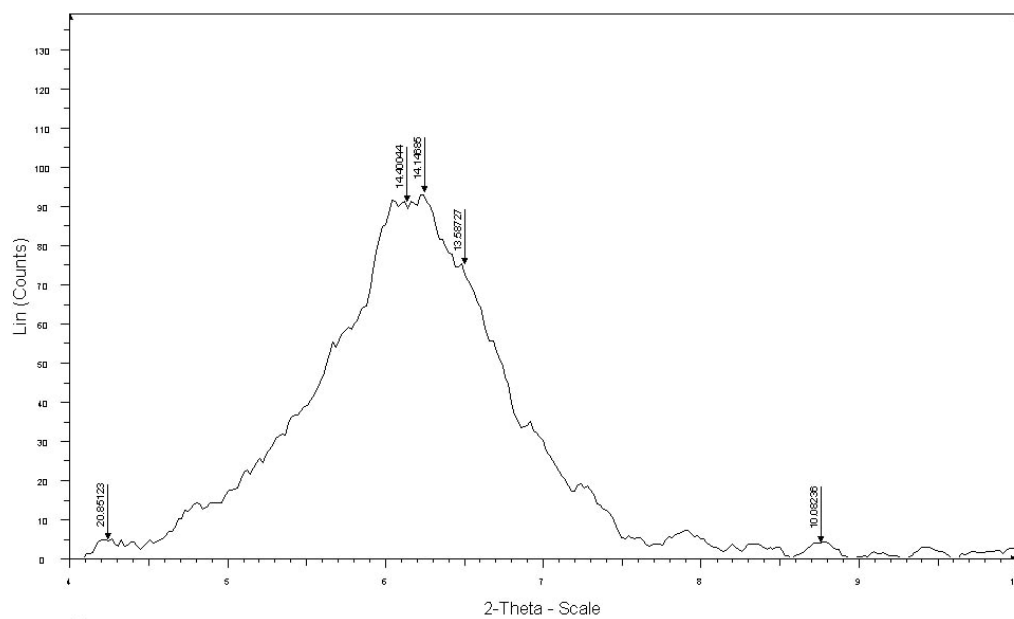
طیف XRD نمونه خالص شده داخلی در محدوده 2θ بین ۲ تا ۱۰ در شکل ۸ نشان داده شده است. همانگونه که در نمودار XRD این شکل دیده می‌شود پیک قوی مربوط به ۰۰۱ کانی مونت‌موریلونیت در موقعیت 2θ حدود ۷ مشاهده می‌گردد و ظهور پیک در این ناحیه نشان می‌دهد فاصله لایه‌ها در رس خالص ولی اصلاح نشده حدود $12/5$ آنگستروم می‌باشد. این فاصله متغیر بوده و با قرارگیری اصلاح کننده‌ها بین لایه‌ها افزایش می‌یابد. همانطور که در بالا اشاره شد در این فرایند که میان‌افزایی نامیده می‌شود، با قرار گیری مواد سازگارکننده آلی در یک فرایند تبادل یونی بجای یونهای سدیم فاصله لایه‌ها افزایش چشمگیری داشته و پیک مربوط به ۰۰۱ به سمت زوایای کوچکتر 2θ میل می‌کند. گزارشات ارائه شده نشان می‌دهد که قرارگیری سازگار کننده بین لایه‌ها بسته به میزان آن می‌تواند به چهار شکل تک‌لایه خوابیده، دولایه خوابیده، پارافینی تک‌لایه و پارافینی دولایه باشد [۷]. این موضوع نشان می‌دهد که میزان افزایش فاصله لایه‌ها وابستگی شدیدی به مقدار اصلاح کننده دارد. همانگونه که در طیفهای XRD نمونه‌های رس اصلاح شده در شکل‌های ۸ تا ۱۱ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار اصلاح کننده از $1/5$ درصد تا ۷ درصد فاصله لایه‌ای افزایش یافته و از ۷ تا ۹ درصد تغییر چندانی در فاصله لایه‌ها مشاهده نمی‌گردد. همانطور که از این نمودارها مشاهده می‌شود پیک ۰۰۱ کانی از 2θ حدود $7/25$ به 2θ حدود $4/5$ کاهش یافته که این موضوع نشان می‌دهد فاصله لایه‌ای از $12/5$ به بیش از ۲۰ آنگستروم افزایش یافته است.



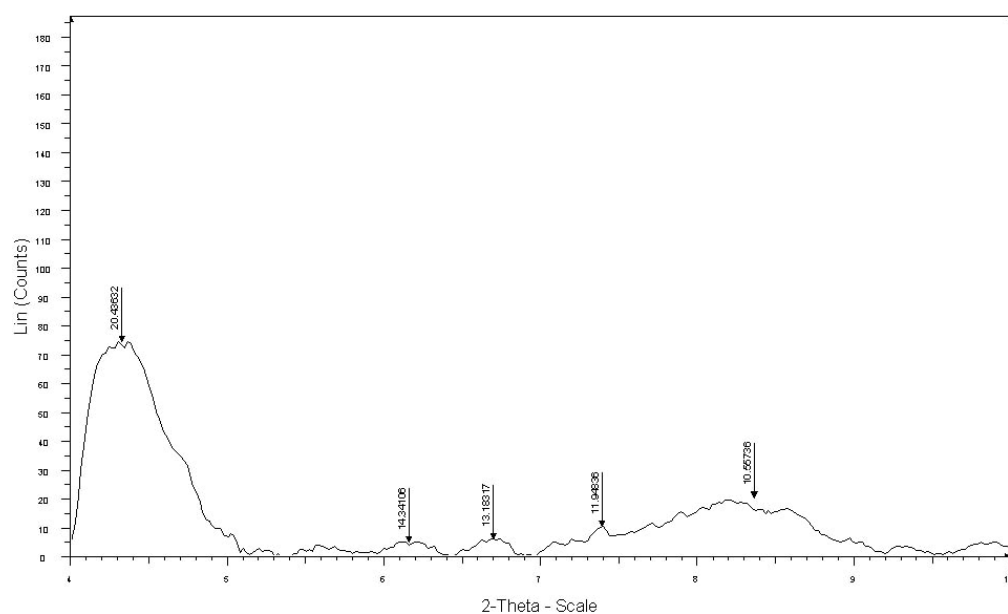
شکل ۸- طیف XRD نمونه خالص و اصلاح نشده داخلی



شکل ۹- نمودار تغییرات فاصله بین لایه ای با افزایش درصد مواد اصلاح کننده



شکل ۱۰- پیک XRD با اضافه کردن ۳ درصد وزنی سیلان



شکل ۱۱- پیک XRD با اضافه کردن ۷ درصد وزنی سیلان

نتیجه گیری

نتایج بدست آمده در این پروژه نشان داد که با استفاده رس‌های موجود در معادن کشور می‌توان با بکار گیری فرایندهای مناسب خالص سازی و اصلاح به نتایج قابل قبولی دست یافت. نتایج بررسی توزیع اندازه ذرات نمونه خالص شده با فرایند بکار گرفته در این فرایند نشان داد که تمام ذرات بالای ۵ میکرون جدا شده‌اند و کسر ذرات زیر ۱ میکرون بیش از ۷۰ درصد می‌باشد. نتایج بدست آمده در فرایند اصلاح رس در این تحقیق بسیار جالب توجه است زیرا فاصله لایه‌ای از ۱۲/۴۳ آنگسترم در نمونه اصلاح نشده پس از اصلاح به ۲۰/۴۳ آنگسترم رسیده است. نتایج حاصله نشان داد می‌توان بر پایه مواد معدنی داخلی به تولید نانو رس اصلاح شده‌ای که توان رقابت با نمونه‌های خارجی را داشته باشد، دست یافت.

مراجع

1. R. N. Rotheron, M. hancock, "Particulate-Filled Polymer composites" , ed. – R. N. Rotheron, 2nd edition, Rapra Technology Limited, Ch. 1, (2003).
2. L. A. Utracki, M.R. Kamal, Arabian Journal for Science and Engineering, Volume 27, No.1, 43-67, (2002).
3. S. W. Bailey, the status of clay mineral Structures, clay and clays Minerals Proc. 14th Nat. Conf., 1-23, (1996).
4. John M. Hutchinson, Salvador Montserrat, Frida Roma, Pilar Corte, Lourdes Campos. Departament de Ma`quines i Motors Te`rmics, ETSEIAT, Universitat Politècnica de Catalunya, 08222 Terrassa, Spain,(2006) .
5. Jane Brown, Ian Rhoney and Richard A Pethrick. Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, Thomas Graham Building, 295 Cathedral Street, Glasgow G1 1XL, UK. Society of Chemical Industry,(2004).
6. X. Fang et al, PhD thesis, Cranfield University (Bedfordshire, UK), (2003).
7. Tak-Keun Oh, PhD thesis, University of Florida, (2004).
8. Hongping He, Jannick Duchet, Jocelyne Galy, Jean-François Gerard. Journal of Colloid and Interface Science 288 171–176,(2005).
9. J. Macan, H. Ivankovic, M. Ivankovic, H. J. Mencer. Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Croatia,(2003).
10. S. Bazgir , Iranian Rubber Magazine , Vol.10 , No.38 , 52-56 ,(2006).