

معرفی، شناسایی و بررسی روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌های بسپار-رس

شبنم فرخنده ماسوله، جواد صفری

دانشگاه کاشان، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پژوهشی شیمی آلی

چکیده

از سال ۱۹۸۰ که شرکت تویوتا اولین قطعات نانوکامپوزیتی تشکیل شده از ترکیب بسپار-رس را برای استفاده در صنعت خودروسازی تولید کرد نانوکامپوزیت‌ها به صورت تجاری درآمدند. پیشرفت‌هایی که در زمینه توانایی تعیین مشخصات، تولید و دست‌کاری مواد نانومقیاس ایجاد شده باعث گردیده تا از آن‌ها به عنوان مواد پرکننده در گونه‌های جدید نانوکامپوزیت‌ها استفاده شود. نانوکامپوزیت‌های حاصل از بسپارها و نانوذرات فلزی، اکسیدها و سایر مواد پرکننده‌ی دیگر، مقاومت کششی، مدول و دمای اعوجاج حرارتی بسیار خوبی دارند. همچنین بعضی ویژگی‌های کامپوزیت‌ها مانند رنگ، شفافیت، مقاومت در برابر سوختن، عایق بودن، ویژگی‌های مغناطیسی و ضد خوردگی به واسطه‌ی نانومواد بهبود یافته‌اند.

در مقاله‌ی حاضر ابتدا یک مرور کلی در رابطه با پیشرفت نانوکامپوزیت‌های بسپاری با تاکید بر روش‌های گوناگون تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های بسپار-سیلیکات لایه‌ای با نظر به این‌که تا چه حد بهبود در خواص حاصل می‌شود، انجام می‌شود. سپس در ادامه انواع بسپارهایی که در تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های بسپار-سیلیکات لایه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند، متدوال‌ترین ریخت‌شناختی نانوکامپوزیت‌های بسپار-سیلیکات لایه‌ای، ساختار و ویژگی‌های سیلیکات‌های لایه‌ای و در نهایت متدوال‌ترین تکنیک‌هایی که برای مشخصه‌یابی این نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: رس، کامپوزیت، نانوکامپوزیت، روش تهیه، فوق بحرانی

shabnamfarkhondeh@yahoo.com

مقدمه

در دهه‌ی گذشته علاقه به نانوکامپوزیت‌های بسپار-سیلیکات لایه‌ای (PLS) به‌طور بی‌سابقه‌ای هم در صنعت و هم در دانشگاه، به سرعت افزایش یافته است. که دلیل این امر، توانایی بالقوه‌ی این نانوکامپوزیت‌ها در بهبود ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مواد در مقایسه با کامپوزیت‌های معمولی می‌باشد [۱-۶]. این نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند به عنوان یک جایگزین کم‌هزینه برای کامپوزیت‌های معمولی با کارایی بالا، در صنعت خودروسازی و بسته‌بندی مورد استفاده قرار گیرند. نگاهی تاریخی به جریان پیشرفت در زمینه‌ی نانوکامپوزیت‌ها نشان می‌دهد که اولین انگیزه‌ی استفاده از نانوکامپوزیت‌ها توسط گروه پژوهشی تویوتا جرعه خورده است. برای اولین بار نانوکامپوزیت نایلون ۶-مونوموریلونیت (MMT) توسط این گروه، تجاری‌سازی شد. که در این نانوکامپوزیت تهیه شده، تنها با بارگذاری مقدار کمی (۴۲ درصد وزنی) از MMT، مدول دوبرابر شد، استحکام کششی بیش از ۵۰ درصد و دمای انحراف حرارت 100°C افزایش یافت و نرخ آزاد حرارت احتراق تا ۶۳ درصد کاهش یافت [۷-۹]. به هر حال، به طور کلی، همه‌ی وعده‌ها و ادعاها در مورد این‌که افزایش نانوذرات به ماتریس بسپاری، به‌طور معجزه‌آسایی به ویژگی‌های مکانیکی استثنایی منجر خواهد شد کاملاً محقق نشده بود. زیرا به نظر می‌رسد که بهبود در ویژگی‌ها با مقداری کمتر از ۴ درصد وزنی به حالتی پایدار و بدون تغییر خواهد رسید.

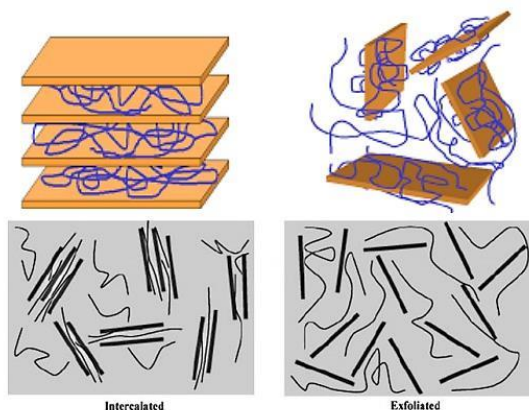
۱- نانوکامپوزیت‌های بسپاری

نانوکامپوزیت‌های بسپاری سیستم‌های دوفازی هستند که از یک فاز پیوسته‌ی بسپاری (ماتریس) و نانوذرات معدنی (به عنوان فاز تقویت کننده) تشکیل می‌شوند. نانوکامپوزیت‌های بسپاری را می‌توان با بسپارهای گوناگون (ترموست و یا ترموپلاست) از جمله پلی استر، پلی‌الفین، پلی‌آمیدها، پلی‌استایرن و پلیاستیک تولید کرد. نانوکامپوزیت‌های بسپاری از نظر تجاری موادی با اهمیت هستند که به دلیل فرایندپذیری و خواص مناسب فازهای پیوسته‌ی بسپاری از کاربردهای زیادی برخوردارند. پژوهش‌ها نشان داده است که تنها استفاده از مقدار بسیار کمی از نانوپرکننده‌ها (۲-۱۰ درصد وزنی) در بسپارها سبب بهبود و تقویت خواص مواد بسپاری نسبت به ماکروکامپوزیت‌های مشابه می‌شود [۱۰-۱۳]. که برخی از خواص بهبود یافته به صورت زیر است:

- ۲) خواص مکانیکی - حرارتی
- ۳) هدایت الکتریکی و حرارتی
- ۴) پایداری شیمیایی
- ۵) مقاومت مناسب نسبت به عبور مایع و گاز
- ۶) خواص نوری و الکتریکی
- ۷) تاخیر در اشتعال‌زایی
- ۸) خواص ضد باکتری و ضد میکروب

به‌طور کلی تمام خواص ذکر شده در نانوکامپوزیت‌های بسپاری وابسته به مقدار نانو پرکننده، میزان برهم‌کنش بین نانو پرکننده و

۳- نانوکامپوزیت‌های پلیمر-رس: ساختارها و بسپارها
 به‌طور کلی درجه‌ی پراکندگی صفحات رس به درون ماتریس بسپار، ساختار نانوکامپوزیت‌ها را تعیین می‌کند. بنابراین بسته به برهم‌کنش بین رس و ماتریس بسپار، دو نوع اصلی از ساختارهای ایده‌آل بسپار-رس می‌تواند حاصل شود: *intercalated* و *exfoliated* (شکل ۱). ساختار *intercalated* ناشی از نفوذ یک تک زنجیره‌ی بسپاری بین لایه‌های سیلیکات است که در نتیجه، لایه‌های متناوب از لایه‌های بسپار و لایه‌های معدنی معدنی شکل می‌گیرد. یک ساختار *exfoliated* نیز زمانی تشکیل می‌شود که لایه‌های منفرد سیلیکات به طور کامل جدا شده و به صورت تصادفی در ماتریس بسپار پراکنده شوند. به طور معمول نانوکامپوزیت‌های با ساختار *exfoliated* به دلیل این‌که بهترین خواص بهبود یافته را ارائه می‌دهند، ترجیح داده می‌شوند [۱۶].



شکل ۱- نمایش دو نوع ریخت‌شناختی مهم نانوکامپوزیت بسپار-سیلیکات لایه‌ای

از زمانی که پیشرفت‌های قابل توجه در خواص مواد در نانوکامپوزیت‌های نایلون-۶ رس توسط گروه پژوهشی تویوتا حاصل شد [۱۷]، بسپارهای گوناگون دیگر در سراسر جهان توسط پژوهش‌گران دیگر بررسی شده‌اند. که از جمله‌ی این بسپارها می‌توان به پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌استایرن، پلی‌اتیلن‌اکسید، پلی‌کاپرولاکتون، پلی‌اورتان و اپوکسی‌رزین‌ها اشاره کرد.

۴- ساختار و ویژگی‌های سیلیکات‌های لایه‌ای
 برای درک ریخت‌شناختی پیچیده‌ی نانوکامپوزیت‌های بسپار-رس، باید ویژگی‌های ساختاری سیلیکات‌های لایه‌ای مورد بررسی قرار گیرد. مواد پرکننده‌ای که به‌طور گسترده در تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های بسپار-سیلیکات لایه‌ای استفاده می‌شوند دارای یک ساختار لایه‌ای دو به یک هستند که متداول‌ترین آن مونتموریلونیت (MMT) است. در توضیح بیشتر می‌توان گفت که ساختار بلور MMT از یک لایه‌ی هشت‌وجهی آلومینوم‌هیدروکسید که بین دو لایه‌ی چهاروجهی سیلیکون‌اکسید ساندویچ شده است، تشکیل می‌شود (شکل ۲) [۱۸]. فرمول این ترکیب به صورت $\text{Na}_{1/3}(\text{Al}_{5/3}\text{Mg}_{1/3})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ بیان می‌شود [۱۹]. ضخامت هر لایه یک نانومتر و مساحت سطح آن حدود ۲۰۰ نانومتر است و لایه‌های چیده شده روی یکدیگر که با شکاف

زنجیره‌های ماکرومولکول و درجه‌ی پراکندگی ذرات نانو در بستر بسپار می‌باشد. هم‌چنین شکل هندسی و نسبت منظر (نسبت بزرگ‌ترین بعد پرکننده به کوچک‌ترین بعد پرکننده) نانوذرات از جمله پارامترهای اصلی جهت تقویت خواص مواد بسپاری محسوب می‌شود. پرکننده‌های با نسبت منظر بالا، سطح ویژه‌ی بالاتری دارند که خواص تقویت شده‌ی بهتری را فراهم می‌کنند. هم‌چنین هرچه نانوذرات به کار رفته به عنوان پرکننده اندازه‌ی کوچک‌تری داشته باشند، توزیع آن‌ها در فاز پیوسته (ماتریس) بسپاری مشکل‌تر خواهد بود زیرا نانوذرات بسیار ناپایدارند و تمایل زیادی به تجمع و کلوخه‌ای شدن دارند و کلوخه‌ای شدن نانوذرات یک نقطه‌ی ضعف برای ماتریس بسپاری محسوب می‌شود.

۲- نانو پرکننده‌های مورد استفاده در مواد بسپاری

نانو پرکننده‌ها بر اساس نوع کاربرد و تقویت ویژگی خاصی از مواد بسپاری، با ساختار، شکل هندسی و نسبت منظر متفاوت مورد استفاده قرار می‌گیرند. که هر یک به دلیل سطح تماس ویژه‌ی^۱ منحصربه‌فردی که از خود نشان می‌دهند، ویژگی مواد بسپاری را به طور خاصی تحت تاثیر خود قرار می‌دهند. نانوذرات به‌کار گرفته شده در نانوکامپوزیت‌های بسپاری بر اساس شکل هندسی به سه دسته‌ی کلی یک بعدی (میله‌ای) که قطر آن‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر، دوبعدی (لایه‌ای) که به‌طور معمول ضخامتی در حدود یک نانومتر دارند و سه‌بعدی (کروی) که ذرات تقریباً هم‌محور می‌باشند و بزرگ‌ترین بعد آن‌ها کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر است تقسیم می‌شوند [۱۴]. این تقسیم‌بندی راه مناسبی جهت بررسی نانوکامپوزیت‌های بسپاری می‌باشد زیرا روش فرایند کردن و خواص حاصل به شدت تابع هندسه‌ی پرکننده‌هاست. از جمله مهم‌ترین خواص نانو پرکننده‌ها که آن‌ها را از ماکروپرکننده‌های مشابه متمایز می‌کند عبارتند از:

- نسبت منظر بسیار بالا
- نسبت سطح به حجم بالا
- فعالیت سطحی بالا
- برهم‌کنش زیاد با ماتریس

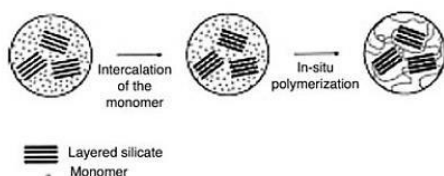
در این میان یکی از پرکننده‌هایی که بسیار مورد توجه قرار گرفته است نانوذرات رس می‌باشد که از رایج‌ترین نانوذرات کاربردی هستند و حدود ۷۰ درصد از حجم بازار را تشکیل می‌دهند. دلیل این امر ارزانی، دسترسی آسان، عملکرد، فرایندپذیری خوب و از همه مهم‌تر زیست‌سازگار بودن آن‌هاست [۱۴]. نانوذرات رس به‌طور معمول به‌صورت صفحات دوبعدی با ضخامت بسیار ناچیز (در حدود نانومتر) در نظر گرفته می‌شوند. دو ویژگی خاص نانورس که نقش مهمی در تولید نانوکامپوزیت‌ها ایفا می‌کنند عبارتند از:

- ۱) باز شدن لایه‌ها از یکدیگر و پراکنده شدن آن‌ها در ماتریس بسپاری
- ۲) اصلاح سطح آن‌ها جهت برهم‌کنش بهتر بین ماتریس بسپاری و نانوذرات [۱۵]

می‌شود. این مرحله نیاز به زمان کافی دارد که به قطبیت تک‌پار، اصلاح سطحی رس و درجه‌ی حرارت تورم بستگی دارد، سپس آغازگر افزوده می‌شود و بسپارش آغاز می‌شود. نوع نانوکامپوزیت به‌دست آمده به کنترل بسپارش در لایه بستگی دارد. در صورتی‌که سرعت بسپارش بین لایه‌ها کم‌تر از سرعت بسپارش خارج از لایه‌ها باشد، از جدایش لایه‌ها در رس جلوگیری می‌شود. بنابراین برای به‌دست آوردن ساختارهایی به‌طور کامل پراکنده، نیاز به یافتن روش‌هایی برای بهبود بسپارش در بین لایه‌ها وجود دارد. نیروی پیش‌برنده در روش بسپارش درجا مربوط به قطبیت مولکول‌های بسپار است. اعتقاد بر این است که در طول مرحله‌ی تورم، رس با انرژی سطحی بالایی، مولکول‌های تک‌پار قطبی را جذب می‌کند و در نتیجه تک‌پار به درون لایه‌ها نفوذ می‌کند.

هنگامی که تورم به میزان مشخصی رسید نفوذ متوقف می‌شود که این میزان بستگی به آرایش‌یافتگی عمودی یون‌های آلکیل آمونیوم دارد. با شروع بسپارش، تک‌پار شروع به واکنش با آغازگر می‌کند و این واکنش، قطبیت خاک رس درون لایه‌ها را کاهش می‌دهد و تعادل ترمودینامیکی را به‌گونه‌ای جابه‌جا می‌کند که مولکول‌های قطبی بیشتری وارد لایه‌های رس شود. این عملیات در نهایت منجر به ازهم‌گسیختگی (جدایش) لایه‌های خاک رس در زمینه‌ی بسپاری می‌شود.

تاکنون نانوکامپوزیت‌های بسپار-رس که بسپار آن‌ها از نوع اپوکسی، پلی‌استر غیراشباع، پلی‌اوراتان‌ها و پلی‌اتیلن‌ترفتالات بوده با این روش تهیه شده‌اند.



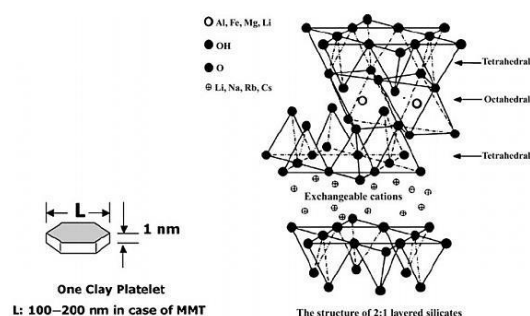
شکل ۴- طرحی نمادین از نانوکامپوزیت‌های PLS تهیه شده با روش بسپارش درجا

۵-۲- روش اختلاط محلول

این روش تا حدودی به روش بسپارش درجا شباهت دارد (۲۴). شکل (۵) مراحل گوناگون این روش را نشان می‌دهد. در ابتدا رس اصلاح شده در حلال (حلال بسپار) پراکنده می‌شود تا متورم شود و ساختاری ژلی تشکیل شود. سپس بسپاری که در حلال حل شده به آن اضافه می‌شود. به این ترتیب بسپار در لایه‌های رس نفوذ می‌کند. مرحله‌ی آخر شامل جدا کردن حلال به روش تبخیر است که به‌طور معمول تحت خلاء انجام می‌شود.

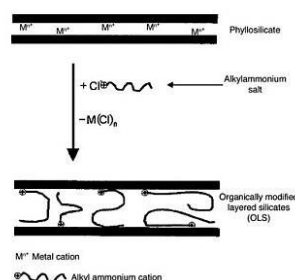
در شکل (۵) چگونگی نفوذ زنجیر بسپار درون لایه‌های رس نشان داده شده است. با استفاده از این روش نانوکامپوزیت‌های بسپار-رس بر پایه‌ی پلی‌اتیلن و پلی‌ایمید تهیه شده است.

یک نانومتري از هم جدا شده‌اند، توسط نیروهای واندروالسی در کنار هم نگه داشته می‌شوند [۲۰]. این مجموعه‌ها به‌طور معمول توسط کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی مانند Na^+ و K^+ اشغال شده‌اند، که بارهای منفی تولید شده ناشی از تعویض هم‌ریخت درون لایه‌ها را خنثی می‌کنند (در مورد مونتموریلونیت Mg^{2+} جایگزین Al^{3+} می‌شود). به خوبی اثبات شده است که مرحله‌ی کلیدی در تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های PLS، تبدیل شدن ورقه‌های انباشته شده‌ی سیلیکات به لایه‌های منفرد است [۲۱ و ۲۲].



شکل ۲- ساختار ۲:۱ سیلیکات لایه‌ای که شامل دو صفحه‌ی چهاروجهی سیلیکون اکسید است که یک صفحه‌ی هشت‌وجهی آلومینیم هیدروکسید را دربر گرفته‌اند

در مرحله‌ی دوم به دلیل این‌که سیلیکات دارای ماهیت آب‌دوست است و در مقابل، بسپار مورد نظر ماهیت آب‌گریز دارد، ممکن است از اختلاط بین این دو، نانوکامپوزیتی تشکیل نشود، بنابراین برای انجام یک واکنش موفق، نیاز است تا سیلیکات‌های آب‌دوست از طریق واکنش تعویض یونی که طی آن کاتیون‌های بین دو لایه با کاتیون‌های آلکیل‌آمونیوم و آلکیل‌فسفونیوم چهارتایی جایگزین می‌شوند شکل (۳)، به سیلیکات‌های آلی‌دوست اصلاح شوند. در نهایت سیلیکات اصلاح شده با بسپار مورد نظر سازگار شده و نانوکامپوزیت مربوطه با موفقیت تشکیل می‌شود.

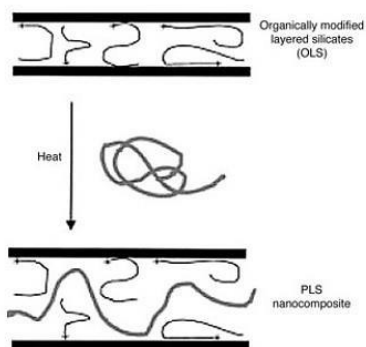


شکل ۳- طرحی نمادین از یک واکنش تبادل کاتیون بین سیلیکات و یک نمک آلکیل آمونیوم

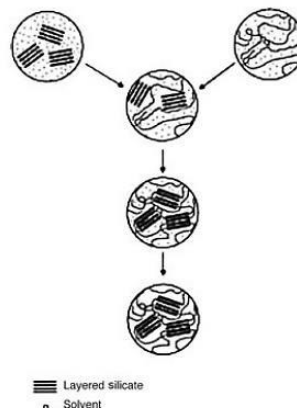
۵- بررسی روش‌های تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های بسپار- خاک رس

۵-۱- بسپارش درجا

این روش اولین روشی بود که در تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های بسپار-رس مورد استفاده قرار گرفت (۲۳). امروزه این روش، روشی معمول در تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های بسپار-رس است. کلیات این روش در شکل (۴) نشان داده شده است. در این روش ابتدا رس اصلاح شده که تمایل به مواد آلی دارد (آب‌گریز) در تک‌پار متورم



شکل ۶- طرحی نمادین از نانوکامپوزیت‌های PLS تهیه شده با روش درهم رفتگی مذاب



شکل ۵- طرحی نمادین از نانوکامپوزیت‌های PLS تهیه شده با روش اختلاط محلول

۴-۵- روش CO_2 فوق بحرانی

به تازگی سیالات فوق بحرانی برای کاربردهای گوناگون از قبیل صنایع غذایی و دارویی و همچنین صنعت پلاستیک مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این میان CO_2 فوق بحرانی در مقایسه با سایر سیالات فوق بحرانی به دلیل داشتن ویژگی‌هایی از قبیل دوست‌دار محیط زیست و غیر سمی بودن، هزینه نسبتاً پایین و غیر آتش‌گیر بودن، به طور گسترده استفاده شده است. از مزیت‌های این روش می‌توان به نرم کردن و در نتیجه کاهش ویسکوزیته‌ی بسپارهایی با وزن مولکولی بالا اشاره کرد. همچنین به دلیل این‌که تحت شرایط محیطی، CO_2 یک گاز است، به راحتی از محصول بسپاری جدا می‌شود. در شرایط بحرانی نزدیک، CO_2 مانند یک حلال بسیار فرار و قطبی عمل می‌کند که متورم می‌شود و بسپارها در برهم‌کنش با آن نرم می‌شوند. مونتموریلونیت نوعی ماده‌ی معدنی است که به دلیل دارا بودن یون‌های فلزی قلیایی در بین صفحات سیلیکاتی، در حلال‌های قطبی مانند آب و CO_2 فوق بحرانی، قابلیت متورم شدن دارد. به طوری‌که در حلال‌های قطبی فاصله‌ی اولیه موجود بین صفحات سیلیکات گسترده شده و در نهایت صفحات سیلیکات ورقه‌ورقه شده به صفحات منفرد تبدیل می‌شود که این مفاهیم می‌تواند در تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های بسپار-رس به کار گرفته شود [۲۷ و ۲۶].

۶- تکنیک‌های مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌ها

در مسیر توسعه و بهینه کردن نانوکامپوزیت‌ها، یکی از نیازها، دانستن درجه‌ی ورقه ورقه شدن نمونه‌های مورد نظر و مقایسه‌ی آن با سایر نمونه‌هاست. به همین منظور تعدادی از روش‌ها در مقاله‌ها گزارش شده است [۴۱-۲۸]. آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس گسترده (WAXD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) دو روشی هستند که به طور معمول برای اثبات ساختار نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند. WAXD اغلب برای بررسی ساختار (intercalated یا exfoliated) مورد استفاده قرار می‌گیرد. این دو ساختار اصلی نانوکامپوزیت‌ها ممکن است به وسیله‌ی بررسی وضعیت، شکل و شدت بازتابش پایه از لایه‌های پخش شده‌ی سیلیکات شناسایی شوند. WAXD می‌تواند یک روش مناسب برای تعیین فاصله‌ی بین لایه‌ای در لایه‌های سیلیکات در سیلیکات اولیه و در نانوکامپوزیت‌های با ساختار intercalated

نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی رس اصلاح نشده نیز با این روش تهیه شده‌اند که در این نانوکامپوزیت‌ها، حلال آب بدون یون است و بسپار باید دارای قابلیت پراکنده شدن در آب را داشته باشد مانند پلی‌اتیلن‌اکسید و یا باید به روش بسپارش امولسیون تهیه شده باشد. نیروی پیش‌برنده برای ورود زنجیره‌های بسپار درون لایه‌های خاک رس، آنتروپی حاصل از رهائش مولکول‌های حلال است که کاهش آنتروپی حاصل از ورود زنجیره‌های بسپار بین لایه‌ها را جبران می‌کند. بنابراین تعداد نسبتاً زیادی از مولکول‌های حلال از رس دفع می‌شود تا ورود زنجیره‌های بسپار را تسهیل کند. به کارگیری این روش در صنعت به دلیل مشکلات ناشی از استفاده‌ی مقادیر زیاد حلال با دشواری‌هایی همراه است.

۵-۳- روش درهم رفتگی مذاب

به تازگی نفوذ مذاب بسپاری (به جای تک‌پار) به درون لایه‌های سیلیکات روشی جدید در تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌ها محسوب می‌شود (۲۵). روشن است که روش مذاب بسیار راحت و از لحاظ محیطی به دلیل عدم وجود حلال بسیار سالم‌تر است. البته باید توجه داشت که نفوذ بسپار در بین لایه‌های سیلیکاتی (در مقایسه با نفوذ تک‌پار) به دلیل بزرگ‌تر بودن اندازه‌ی زنجیره‌های بسپار دشوارتر است. تشکیل نانوکامپوزیت‌های بسپاری به روش مذاب بستگی به برهم‌کنش‌های ترمودینامیکی مذاب بسپار و لایه‌های سیلیکاتی دارد و تابعی از ماهیت بسپار، ظرفیت تحمل بار سیلیکات لایه‌ای، طول زنجیر و ساختار اصلاح کننده‌ی کاتیونی است. این روش اولین بار توسط وایا و همکاران در سال ۱۹۹۳ ارایه شد. روش مذاب می‌تواند به دو شکل صورت پذیرد: الف) آنیل کردن مخلوط بسپار و رس بالای دمای انتقال شیشه‌ای یا نقطه‌ی ذوب بسپار که در طول انجام این فرایند زنجیره‌های بسپار از توده‌ی بسپار به فضای بین لایه‌ای رس نفوذ می‌کنند. ب) به وسیله‌ی فرایند مستقیم که در نتیجه‌ی اعمال نیروهای برشی در طول فرایند حاصل می‌شود و این نیروی برشی زنجیره‌های بسپار را به داخل لایه‌ها نفوذ می‌دهد شکل (۶).

- [1]Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J Mater Res* 1993, 8, 1185.
- [2]Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 1993, 31,983.
- [3]Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 1993, 31,1755.
- [4]Liu, L.; Qi, Z.; Zhu, X. *J Appl Polym Sci* 1999, 71,1133.
- [5]Lan, T.; Kaviratna, D.; Pinnavaia, J. *Chem Mater* 1994, 6, 573.
- [6]Gilman, W.; Morgan, A.; Giannelis, P.; Wuthenow M.; Manias, E. In *Flame Retardancy 10th Annual BBC Conference Proceedings*, 1999; p. 1.
- [7]Okada, A.; Kawasumi, M.; Usuki, A.; Kojima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Mater Res Soc Symp Proc* 1990, 171, 45.
- [8]Usuki, A.; Kawasumi, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J Mater Res* 1993, 8, 1174.
- [9]Fornes, D.; Yoon, J.; Keskkula, H.; Paul, R. *Polymer* 2001, 42, 9929.
- [10]Camenzind, A.; Schweizer, T.; Sztucki, M.; Pratsinis, S. E. *Polymer* 2010, 51, 1796 .
- [11]Kashiwagi, T.; Du, F. M.; Douglas, J. F.; Winey, K. I.; Harris, R. H.; Shields, J. R. *Nat. Mater.* 2005, 4, 928.
- [12]Sayed, F. N.; Grover, V.; Dubey, K. A.; Sudarsan, V.; Tyagi, A. K. *J. Colloid. Interface Sci.* 2011, 353, 445.
- [13]Chrissopoulou, K.; Altintzi, I.; Andrianaki, I.; Shemesh, R.; Retsos, H.; Giannelis, E. P.; Anastasiadis, S. H. *J. Polym. Sci. Part. B: Polym. Phys.* 2008, 46, 2683 .
- [14]LeBaron, P.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. *Appl Clay Sci* 1999, 15, 11.
- [15]Krishnamoorti, R.; Vaia, A.; Giannelis, P. *Chem Mater* 1996, 8, 1728.
- [16]Masenelli-Varlot, K.; Reynaud, E.; Vigier, G.; Varlet, J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 2002, 40, 272.
- [17]Okada, A.; Fukoshima, Y.; Inagaki, S.; Usuki, A.; Sugiyama, S.; Kurashi, T.; Kamigaito, O. *U.S. Patent* 4,739,007 (1998).
- [18]Yalcin, B.; Cakmak, M. *Polymer* 2004, 45, 6623.
- [19]Pinnavaia, T.; Beall, G. *Polymer-Clay Nanocomposites*; Wiley: New York, 2000.

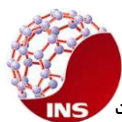
باشد. اما در رابطه با توزیع فضایی لایه‌های سیلیکات، به‌خوبی نمی‌تواند نتیجه‌گیری کند. علاوه بر این، به دلیل این‌که بعضی از سیلیکات‌های لایه‌ای، در ابتدا، بازتابش پایه، پهنای پیک و شدت کاهش را به خوبی نشان نمی‌دهند، مطالعه‌ی سیستماتیک بسیار دشوار است. بنابراین نتیجه‌گیری تنها بر اساس الگوهای WAXD، فقط آزمایشی برای بررسی ساختار و مکانیسم تشکیل نانوکامپوزیت‌هاست. برای تکمیل کاستی‌های WAXD، می‌توان از آنالیز TEM استفاده کرد. TEM امکان درک کیفی از ساختار داخلی، توزیع فضایی فازهای مختلف و مشاهده‌ی مستقیم ساختار نقص را فراهم می‌کند [۱۸]. WAXD و TEM در کنار هم، از ابزارهای ضروری برای ارزیابی ساختار نانوکامپوزیتی هستند [۲۸]. TEM یک روش وقت‌گیر است و داده‌های کیفی در مناطق دلخواه از نمونه را در اختیار قرار می‌دهد در حالی که پیک‌های کم‌زاویه در WAXD، تغییرات کمی در فواصل لایه‌ها را نشان می‌دهند. البته گاهی تکنیک زاویه کوچک پراش اشعه‌ی ایکس (SAXS) نیز برای توصیف ساختار نانوکامپوزیت می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. شایان ذکر است که استفاده از SAXS زمانی که فواصل لایه‌ها در نانوکامپوزیت‌های با ساختار intercalated، از ۶-۷ نانومتر تجاوز کند یا زمانی که لایه‌ها در نانوکامپوزیت‌های با ساختار exfoliated به‌طور نسبی بی‌نظم باشند، مفید است [۲۹].

۷- نتیجه‌گیری

هر یک از روش‌هایی که برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌ها مطرح شد محدودیت‌ها و اشکالاتی دارند. در روش اختلاط محلول و بسپارش درجا، به یک حلال مناسب نیاز است. در روش درهم‌رفتگی مذاب، اشکال، وابسته بودن این روش به شرایط فرآوری یا پردازش است و برهم‌کنش مطلوب بین بسپار و رس مورد نیاز است. تاکنون در بسیاری از مطالعات تنها نانوکامپوزیت‌هایی با ساختار exfoliated، تا ۵ درصد وزنی از MMT حاصل شده‌اند. به منظور سرمایه‌گذاری روی پتانسیل ارائه شده توسط نانوذرات در زمینه‌هایی از قبیل تقویت، خواص سدی (مانع) و هدایت الکتریکی، سطوح بالاتر از نانوذرات کاملاً پخش شده باید حاصل شود. در نتیجه اگر از CO₂ فوق بحرانی به‌طور مناسب استفاده شود، دستیابی به غلظت بالاتری از نانوذرات رس ورقه‌ورقه شده امکان‌پذیر می‌شود.

۸- منابع

- [20]Zanetti, M.; Lomakin, S.; Camino, G. *Macromol Mater Eng* 2000, 279, 1.
- [21]Giannelis, E. P. *Adv Mater* 1996, 8, 29.
- [22]Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer* 2001, 42, 9929.
- [23]Usuki, A.; Kawasumi, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res* 1993, 8(5), 1174.



- [24]Chin, I.J.; Thurn, A. T.; Kim, H.C.; Russel, T.P; Wang, J. *Polymer* 2001, 42, 5947.
- [25]Dennis, H.R.; Hunter, D.; Chang, D.; Kim, S.; Paul, D.R. *Polymer* 2001, 42, 9513.
- [26]Garcia-Leiner, M.; Lesser, A. J. In *SPE ANTEC* 2004; pp. 1528–1532.
- [27]Zerda, A. S.; Caskey, T. C.; Lesser, A. J. *Macromolecules* 2003, 36, 1603.
- [28]Morgan, A. B.; Gilman, J. W. *J Appl Polym Sci* 2003, 87, 1329.
- [29]Mathias, L. J.; Davis, R. D.; Jarrett, W. L. *Macromolecules* 1999, 32, 7958.
- [30]Roe, R. *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*; Oxford University Press: New York, 2000; p. 199.
- [31]Bafna, A.; Beaucage, G.; Mirabella, F.; Skillas, G.; Sukumaran, S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 2001, 39, 2923.
- [32]Bafna, A.; Beaucage, G.; Mirabella, F.; Mehata, S. In *Proceedings Nanocomposites*, Sept. 23–25, 2002; ECM Publication: San Diego, CA.
- [33]Alexander, L. *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*; Wiley: New York, 1970.
- [34]VanderHart, D. L.; Asano, A.; Gilman, J. W. *Macromolecules* 2001, 34, 3819.
- [35]Bensimon, Y.; Deroide, B.; Zanchetta, J. V. *J Phys Chem Solid* 1999, 60, 813.
- [36]Yang, D. K.; Zax, D. B. *J Chem Phys* 1991, 110, 5325.
- [37]Blumberg, W. E. *Phys Rev* 1960, 119, 79.
- [38]Abragam, A. (Ed.). *The Principles of Nuclear Magnetism*; Oxford University Press: New York, 1961; Chap. V.
- [39]VanderHart, D. L.; Asano, A.; Gilman, J. W. *Chem Mater* 2001, 13, 3796.
- [40]Sahoo, S. K.; Kim, D. W.; Kumar, J.; Blumstein, A.; Cholli, A. L. *Macromolecules* 2003, 36, 2777.
- [41]Hou, S. S.; Bonagamba, T. J.; Beyer, F. L.; Madison, P. H.; Schmidt-Rohr, K. *Macromolecules* 2003, 36, 2769.