

استفاده از پلیمریزاسیون (بسپارش) درجا برای سنتز نانو کامپوزیت‌های الاستومری (کشپاری) و بررسی خواص نانو کامپوزیت‌های حاصل

مجتبی عباسیان^{*}، مهدی جایمند

تبریز، دانشگاه پیام نور، آزمایشگاه پژوهشی شیمی

پیام نگار: m_abbasian@pnu.ac.ir

چکیده

در سال‌های اخیر نانو کامپوزیت‌های (کشپار/ خاک رس) توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند. این نانو کامپوزیت‌ها با بهبود در خواص مکانیکی، پایداری حرارتی و کاهش اشتعال پذیری، خواص بسیار مناسبی از خود نشان می‌دهند. برای ایجاد سازگاری بهتر بین لایه‌های سیلیکات آبدوست و زمینه آلی کشپار و همچنین پراکندگی بهتر لایه‌های سیلیکات در ماتریکس پلیمر، اصلاح نانو ذرات خاک رس ضروری است. برای اصلاح نانو ذرات خاک رس، آلکیل آمونیوم‌ها متداولترین اصلاح‌کننده‌ها هستند. هر چه تعداد و طول زنجیرهای جانبی بلند در یون آلکیل آمونیوم بیشتر باشد، اصلاح بهتری بر روی نانو ذرات خاک رس انجام می‌گیرد. مطالعات نشان می‌دهند که افزایش ۳٪ وزنی از نانو ذرات خاک رس، اثری بر سینتیک بسپارش ندارد. دمای بسپارش و حلال مورد استفاده، در پراکندگی لایه‌های سیلیکات در ماتریکس کشپار مؤثر می‌باشند. حضور نانو ذرات خاک رس در ماتریکس کشپار، بر مقادیر $\bar{M}_w$ و همچنین $(\bar{M}_w / \bar{M}_n)$ ، تأثیر می‌گذارد.

کلمات کلیدی: کشپار، نانو ذرات خاک رس، بسپارش درجا، نانو کامپوزیت‌های پلیمری، اصلاح

۱- مقدمه

در مقایسه با زمینه خالص پلیمر، از مزایایی چون خواص مکانیکی بالاتر، کاهش اشتعال پذیری، پایداری حرارتی بالاتر و مقاومت بیشتر در برابر نفوذ گازها و محلول‌ها برخوردار هستند [۴]. نانو کامپوزیت‌های (پلیمر / خاک رس) در سال‌های اخیر کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند. در نتیجه، این نانو کامپوزیت‌ها از نظر تجاری قابل توجه خواهند بود. امروزه از این نانو کامپوزیت‌ها در صنایع خودرو سازی، صنایع الکترونیک و الکترونیک، تولید لوازم خانگی، صنایع بسته بندی و صنایع هوا- فضا استفاده می‌شود.

نانو کامپوزیت به گستره‌ای از مواد گفته می‌شود که دست‌کم از دو فاز تشکیل شده باشند و یکی از فازهای تشکیل دهنده آنها نانو مواد باشد. یعنی اندازه آن بین ۱ تا ۱۰۰ نانو متر باشد [۱]. به دلیل وجود نانو مواد، نانو کامپوزیت‌ها خواص جالبی را نشان می‌دهند. نانو کامپوزیت‌های (پلیمر / خاک رس)^۱ دسته‌ای از نانو کامپوزیت‌های پلیمری هستند که در ده سال گذشته مطالعات زیادی بر روی آنها صورت گرفته است [۲ و ۳]. نانو کامپوزیت‌های (پلیمر/ خاک رس)،

1. Polymer / Clay Nano Composites

در تهیه نانو کامپوزیت‌های (پلیمر/ خاک رس)، با دو مشکل مواجه خواهیم شد:

- ۱- بر همکنشی که بین لایه‌های سیلیکات وجود دارد، مانع از پراکندگی مناسب لایه‌های سیلیکات در ماتریکس پلیمر می‌شود.
- ۲- لایه‌های سیلیکات آبدوست با ماتریکس پلیمر آب گریز ناسازگار است.

برای رفع این مشکلات، انرژی بین لایه‌های^۱ سیلیکات را تضعیف می‌کنند. این کار با افزایش فاصله بین لایه‌های سیلیکات و مشابه کردن قطبیت لایه‌های سیلیکات با قطبیت پلیمر انجام می‌شود. برای این منظور، ساختار رس توسط عوامل فعال در سطح نظیر آمینو اسیدها، کاتیون‌های آلکیل آمونیوم و سیلان‌ها اصلاح^۲ می‌شود. در این میان آلکیل آمونیوم‌ها بیشترین کاربرد را دارند [۵۶].

منظور از اصلاح خاک رس، انجام واکنش تعویض یونی در لایه‌های سیلیکات است. طی انجام واکنش تعویض یونی، کاتیون‌های موجود در شبکه، از شبکه جدا می‌شوند و جای خود را به عوامل فعال در سطح می‌دهند.

۲- نانو کامپوزیت‌های (کشپار / خاک رس)

با توجه به تحقیقات به عمل آمده، چهار ماده نانو متری وجود دارند که کاربرد فراوانی در صنایع لاستیک سازی پیدا کرده اند. چهار ماده مورد نظر عبارتند از:

۱- اکسید روی نانو متری

۲- نانو کربنات کلسیم

۳- الماس نانو متری

۴- نانو ذرات خاک رس

با اضافه کردن این مواد به ترکیبات لاستیک، به دلیل پیوندهایی که در مقیاس اتمی بین این مواد و زمینه لاستیک صورت می‌گیرد، علاوه بر بهبود خواص فیزیکی لاستیک، مقاومت سایشی، استحکام، حد پارگی و حد شکستگی آن نیز افزایش می‌یابد. علاوه بر این، در زیبایی ظاهری لاستیک نیز تأثیر گذاشته، باعث لطافت، همواری، صافی و ظرافت شکل ظاهری آن خواهد شد [۷].

در میان چهار ماده‌ای که در لاستیک سازی برای تهیه نانو کامپوزیت‌های کشپاری به کار می‌رود، نانو ذرات خاک رس به دلیل فراوانی طبیعی و قیمت نسبتاً مناسب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند.

نانو کامپوزیت‌های (کشپار / خاک رس)، به دلیل تحمل تنش و تغییر شکل‌های بیشتر در مقایسه با سایر نانو کامپوزیت‌های معمول و فراروش پذیری آسان، کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف از جمله در صنایع دفاعی، هوا - فضا، کشتی سازی و لاستیک سازی پیدا کرده اند.

برای تهیه نانو کامپوزیت‌های (کشپار / خاک رس)، به طور عمده از چهار روش زیر استفاده می‌شود:

۱- ترکیب کردن در فاز محلول

۲- ترکیب کردن لاتکس

۳- ترکیب کردن در فاز مذاب

۴- بسپارش درجا

تاکنون نانو کامپوزیت‌های (کشپار / خاک رس) فراوانی با این روش‌ها تهیه شده‌اند. ولی روش بسپارش درجا بهترین روش برای تهیه نانو کامپوزیت با پراکندگی خوب نانو ذرات خاک رس، در ماتریکس کشپار می‌باشد [۸-۱۰].

در ادامه، برخی از خواص نانو کامپوزیت‌های [(ترپلیمر (استیرن - ایزوپرن - بوتادی ان) / خاک رس)، (پلی بوتادی ان / خاک رس) و (کوپلیمر (بوتادی ان - ایزوپرن) / خاک رس)] بررسی می‌گردد.

۳- نانو کامپوزیت ترپلیمر (استیرن - ایزوپرن - بوتادی ان) / خاک رس

ترپلیمر (استیرن - ایزوپرن - بوتادی ان)، یک ترموپلاستیک کشپاری است که در حالت تصادفی، کشپار بی نظیری است. این کشپار برای کامل شدن خواص لاستیک (استیرن - بوتادی ان) سنتز می‌شود [۱۱].

زهنگ^۳ و همکارانش نانو کامپوزیت [(پلی (استیرن - ایزوپرن - بوتادی ان) / مونت موریلونیت^۴)، (SIBR / MMT)] را با روش بسپارش آنیونی زنده^۵ تهیه کردند. بسپارش آنیونی زنده، یکی از

3. Zhang
4. Montmorillonit (MMT)
5. Living Anionic Polymerization

1. Gallery
2. Modified

است، کاملاً مشخص است که پراکندگی مونت موریلونیت در B-M به صورت از هم گسیخته است. فاصله بین لایه‌های سیلیکات در سوسپانسیون B-M، مساوی $8/82\text{nm}$ است که خیلی بیشتر از فاصله بین لایه‌ها در سوسپانسیون A-M می‌باشد. تولوئن، به علت قطبیت بیشتر، به آسانی وارد فضای بین لایه‌های سیلیکات می‌شود و باعث افزایش فاصله بین لایه‌ها می‌گردد. در صورتی که سیکلو هگزان نمی‌تواند چنین اثری را اعمال کند.

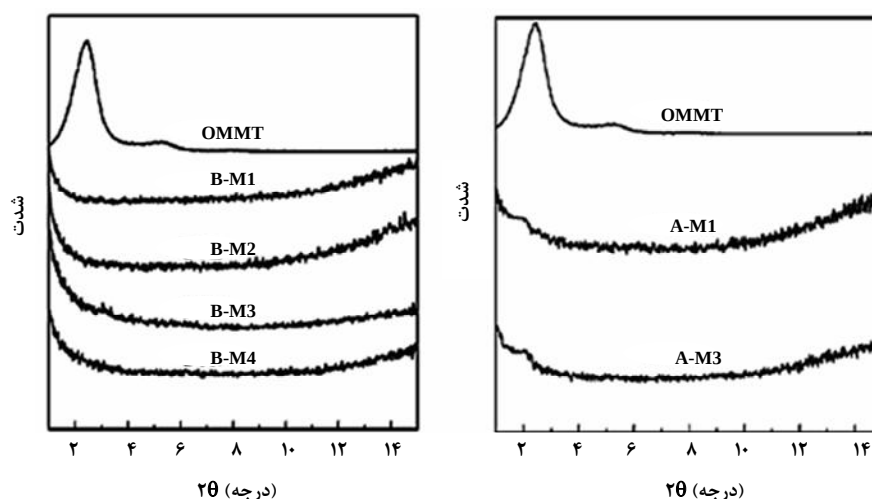
عکس‌های TEM، از نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با سوسپانسیون‌های A-M و B-M در شکل‌های (۲) و (۳) نشان داده شده است. قسمت‌های روشن، نشان‌دهنده زمینه کشار و قسمت‌های تیره نشان‌دهنده نانو ذرات خاک رس اصلاح شده می‌باشند. می‌توان از روی این تصاویر در مورد نحوه پراکندگی نانو ذرات خاک رس در زمینه کشار بحث کرد. لازم به ذکر است که، از روی تصاویر TEM و SEM، نمی‌توان به فاصله بین لایه‌های سیلیکات و نوع ساختار نانو کامپوزیت به دست آمده پی برد. برای تعیین فاصله بین لایه‌ها و نوع ساختار نانو کامپوزیت، بهترین دستگاه موجود، XRD است. بنابراین، این عکس‌ها تنها قادر خواهند بود که، ریخت‌شناسی و خواص ظاهری نانو کامپوزیت‌ها را نشان دهند.

بهترین روش‌ها برای تهیه پلیمرهایی با وزن مولکولی کنترل شده و توزیع جرم مولکولی باریک است. آنها در این کار از دو روش زیر استفاده کردند:

- ۱- از حلال تولوئن برای بسپارش استفاده کردند.
- ۲- بدون تولوئن و با استفاده از سیکلو هگزان بسپارش را انجام دادند.

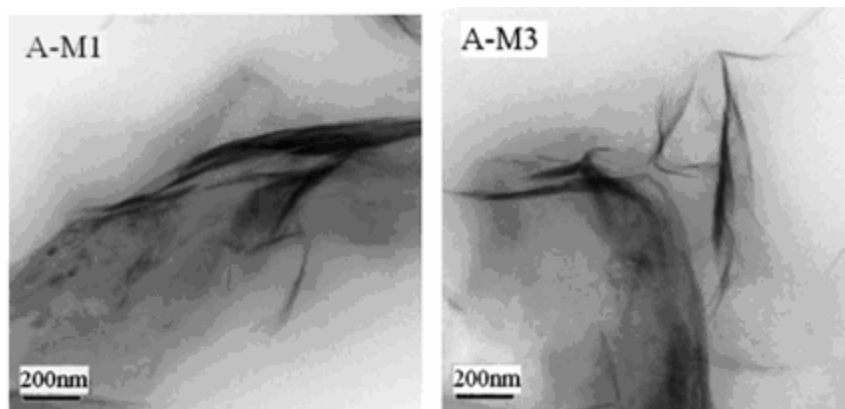
سوسپانسیون مونت (موریلونیت اصلاح شده - سیکلو هگزان) پایدار نیست و پس از حدود یک ساعت جدا می‌شود. در حالی که سوسپانسیون همین خاک رس با حلال تولوئن، پایداری بیشتری دارد و جدا شدن آن در مدت طولانی تری مشاهده می‌شود. دلیل این رفتار، این است که مونت موریلونیت به آسانی به وسیله تولوئن متورم می‌شود. در حالی که سیکلو هگزان چنین اثری را نمی‌تواند اعمال کند. توجه دیگر این رفتار این است که، تولوئن، قطبی تر از سیکلو هگزان است و در نتیجه سوسپانسیون (تولوئن - مونت موریلونیت) اصلاح شده، پایدارتر و گرانتر تر خواهد بود.

با توجه به الگوهای پراکنش پرتو ایکس^۱ (XRD)، که برای نمونه‌های A-M (سوسپانسیون حاصل از مونت موریلونیت اصلاح شده و سیکلو هگزان) و B-M (سوسپانسیون حاصل از مونت موریلونیت اصلاح شده و تولوئن)، با درصدهای وزنی مختلف از OMMT (مونت موریلونیت اصلاح شده با ترکیبات آلی) در شکل (۱) نشان داده شده

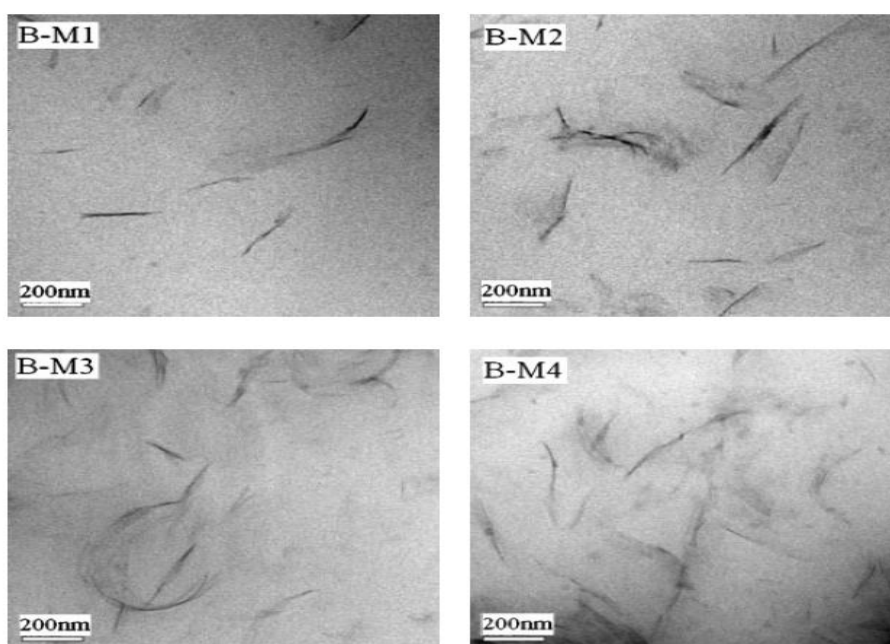


شکل ۱- الگوهای XRD، برای OMMT خالص و سوسپانسیون‌های A-M و B-M، با درصدهای وزنی مختلف از OMMT [۱۲]

1. X-ray diffraction (XRD)



شکل ۲- عکس‌های TEM، از نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با سوسپانسیون‌های A-M با ۱ و ۳ درصد وزنی از مونت موریلونیت اصلاح شده در سیکلو هگزان [۱۲]



شکل ۳- عکس‌های TEM از نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با سوسپانسیون‌های B-M با ۱ تا ۴ درصد وزنی از مونت موریلونیت اصلاح شده در تولوئن [۱۲]

همانطور که در عکس‌های TEM نشان داده شده و در شکل (۳) نیز مشاهده می‌شود، زمانی که از سوسپانسیون B-M، برای تهیه نانو کامپوزیت (SIBR / OMMT) استفاده می‌شود، نانو ذرات خاک رس کاملاً در ماتریکس کشپار پراکنده شده‌اند و به صورت توده در ماتریکس کشپار دیده نمی‌شوند. با توجه به الگوهای XRD و عکس‌های TEM، می‌توان نتیجه گرفت که در نانو کامپوزیت تهیه

عکس‌های نشان داده شده به خوبی آشکار می‌کنند که، در A-M_۱ و A-M_۳، پراکندگی فاز نانو در زمینه کشپار از هم گسیخته^۱ نیست. و زنجیرهای پلیمری به طور مؤثری بین لایه‌های سیلیکات نفوذ نکرده‌اند. ساختارهای به دست آمده در A-M_۱ و A-M_۳، حداکثر، بین لایه ای^۲ است.

1. Exfoliated
2. Intercalated

شده با سوسپانسیون‌های B - M، ساختار از هم گسیخته به دست می‌آید.

در جدول (۱) مقادیر متوسط عددی جرم مولکولی ($\bar{M}_n$)، متوسط وزنی جرم مولکولی ($\bar{M}_w$)، و ضریب پراکندگی جرم مولکولی پلیمر ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$) با استفاده از دستگاهوری کروماتوگرافی تراوش ژلی (GPC) آمده‌اند. همان طور که در این جدول، مشاهده می‌شود، تمامی مقادیر مذکور برای نانو کامپوزیت‌های تهیه شده از ترپلیمر خالص بالاتر است. در این میان، مقادیر $\bar{M}_w$ ، $\bar{M}_n$ و ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$) برای نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با سوسپانسیون‌های B - M، بیشتر از مقادیر متناظر در نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با سوسپانسیون‌های A - M، است (البته در مقادیر یکسان از نانو ذرات خاک رس). در همهٔ نانو کامپوزیت‌های تهیه شده مقادیر $\bar{M}_w$ ، $\bar{M}_n$ و ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$) با افزایش مقدار نانو ذرات خاک رس در زمینه ترپلیمر، افزایش می‌یابد.

جدول ۱- مقادیر $\bar{M}_w$ ، $\bar{M}_n$ و ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$) برای SIBR، خالص و نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با سوسپانسیون‌های A - M و B - M [۱۲]

نمونه	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	($\bar{M}_n / \bar{M}_w$)
SIBR	۱/۹۳	۲/۲۱	۱/۱۵
A-M ₁	۲/۰۱	۲/۵۱	۱/۲۸
A-M ₃	۲/۱۹	۳/۴۶	۱/۵۸
B-M ₁	۲/۰۶	۲/۵۱	۱/۲۱
B-M ₂	۲/۱۸	۳/۲۰	۱/۴۷
B-M ₃	۲/۲۹	۳/۳۲	۱/۴۵
B-M ₄	۲/۵۹	۳/۹۷	۱/۵۳

۴- نانو کامپوزیت (پلی بوتادی ان / خاک رس)

محققان چینی در دانشگاه دالیان^۱، نانو کامپوزیت (پلی بوتادی ان / خاک رس) اصلاح شده (PBR / Clay) را با روش بسپارش درجا به طور موفقیت آمیزی تهیه کردند. آنها برای اصلاح نانو ذرات خاک رس، از یون‌های (n- آلکیل) تری متیل آمونیوم دارای زنجیرهای آلکیلی ۱۲، ۱۶، ۱۸ و ۲۲ کربنه استفاده کردند. آنها همچنین برای اصلاح خاک رس از یون‌های هگزا دسیل آمونیوم تک استخلافی

1. Intercalated

(C₁₆)، دو استخلافی (C₁₆) و سه استخلافی (C₁₆) بر روی نمک‌های آمونیوم استفاده کردند.

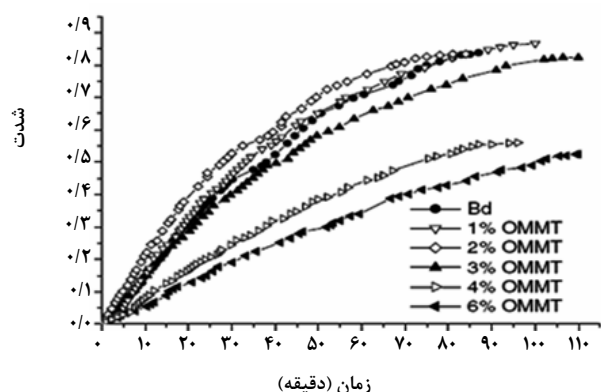
این محققان با استفاده از دستگاهوری XRD، اثر طول زنجیر n - آلکیلی در یون n- آلکیل تری متیل آمونیوم را بر افزایش فاصله بین لایه‌های سیلیکات بررسی کردند. نتایج این بررسی در جدول (۲) آمده است. همان طور که الگوهای پراکنش پرتو ایکس در جدول (۲) نشان می‌دهند، با افزایش طول زنجیر (n - آلکیلی) در یون آمونیوم مورد استفاده، فاصله بین لایه‌های سیلیکات نیز افزایش می‌یابد. به طوری که کمترین فاصله بین لایه‌های سیلیکات، زمانی است که از یون آمونیوم با زنجیر (n - آلکیلی) C_{۱۲}، و بیشترین فاصله بین این لایه‌ها زمانی است که، از یون آمونیوم با زنجیر (n - آلکیلی) C_{۲۲}، استفاده شده است.

جدول ۲- اثر طول زنجیر (n - آلکیلی) در یون آمونیوم مورد استفاده بر فاصله بین لایه‌های سیلیکات [۱۳].

و MMT	C _{۲۲}	C _{۱۸}	C _{۱۶}	C _{۱۲}	OMMT
زاویه پراکنش: ۲θ (درجه)	OMMT	OMMT	OMMT	OMMT	OMMT
۵/۷۶	۴/۳۸	۴/۳۶	۲/۲۰	۱/۸۰	
d _{۰۰۱}	۱/۵۴	۲/۰۱	۲/۰۴	۴/۰۱	۴/۹۰

آنها با استفاده از دستگاهوری XRD، اثر تعداد زنجیرهای آلکیلی بلند در یون آلکیل آمونیوم را بر اصلاح نانو ذرات خاک رس نیز بررسی کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که با افزایش تعداد زنجیرهای n - آلکیلی بلند در یون آمونیوم مورد استفاده، اصلاح بهتری روی نانو ذرات خاک رس انجام می‌گیرد. نتایج این بررسی در شکل (۴) آمده است. در این شکل، (a) مونت موریلونیت اصلاح نشده (MMT)، (b) مونت موریلونیت اصلاح شده با یون آلکیل آمونیوم دارای یک زنجیر آلکیلی C₁₆ (OMMT - C₁₆)، (c) مونت موریلونیت اصلاح شده با یون آلکیل آمونیوم دارای دو زنجیر آلکیلی C₁₆ (OMMT - C₁₆ 2) و (d) مونت موریلونیت اصلاح شده با یون آلکیل آمونیوم دارای سه زنجیر آلکیلی C₁₆ (OMMT - C₁₆ 3) می‌باشند. همانگونه که در شکل دیده می‌شود، با افزایش تعداد زنجیرهای آلکیلی بلند در یون آلکیل آمونیوم، زاویه پراکنش پرتو

/ خاک رس] (PBI / Clay) را با روش بسپارش درجا و تکنیک پلیمریزاسیون آنیونی تهیه کردند. نتایج XRD و عکس‌های TEM، ساختار از هم گسیخته‌ای را برای نانو کامپوزیت تهیه شده توسط این تیم پژوهشی نشان داد. آنها اثر دما را بر پراکندگی نانو ذرات رس اصلاح شده بررسی و به این نتیجه رسیدند که، با افزایش دما پراکندگی لایه‌های سیلیکات در ماتریکس کوپلیمر (بوتادی ان - ایزوپرن) بهبود می‌یابد. البته افزایش دما نباید به حدی باشد که به تغییر ساختار کوپلیمر منجر شود.

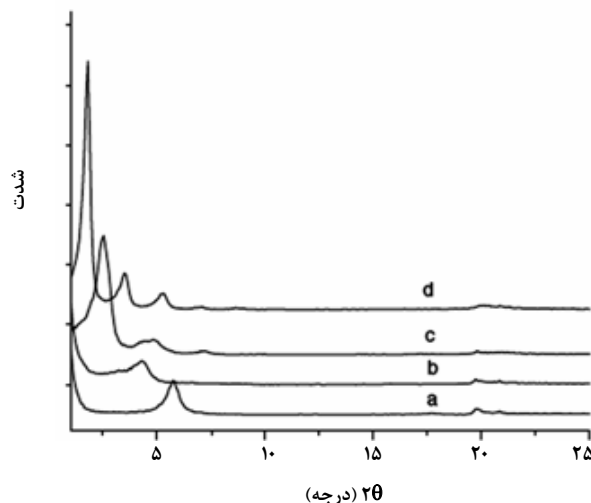


شکل ۵- درصد تبدیل با زمان برای Bd، (PB - M₁)، (PB - M₂)، (PB - M₃)، (PB - M₄) و (PB - M₆) [۱۳].

عکس‌های TEM، در شکل (۶)، نانو کامپوزیت‌های (PBI / Clay) تهیه شده در دو دمای ۳۰ و ۶۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهند. شکل (۶-الف)، عکس TEM نانو کامپوزیت تهیه شده در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و شکل (۶-ب)، عکس TEM نانو کامپوزیت تهیه شده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. در شکل (۶-ب)، لایه‌های سیلیکات به خوبی در ماتریکس کشپار پراکنده شده‌اند. در این تصویر، نانو ذرات خاک رس، به صورت توده در زمینه کشپار دیده نمی‌شوند. در شکل (۶-الف) نانو ذرات خاک رس، پراکندگی مطلوبی در ماتریکس کشپار ندارند و در برخی نقاط به صورت توده دیده می‌شوند.

آنها همچنین با استفاده از دستگاهوری GPC، مقادیر $\bar{M}_w$ و $\bar{M}_n$ ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$) را برای کوپلیمر (بوتادی ان - ایزوپرن خالص (BIR))، و نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با ۱٪ تا ۵٪ وزنی از نانو ذرات خاک رس اصلاح شده را به دست آوردند. نتایج این دستگاهوری در جدول (۳) ارائه شده است. همانگونه که در این

ایکس کاهش یافته است. این بدین معنی است که، با افزایش تعداد زنجیرهای آلکیلی بلند در یون آلکیل آمونیوم مورد استفاده برای اصلاح نانو ذرات خاک رس، فاصله بین لایه‌های سیلیکات نیز در این نانو ذرات افزایش می‌یابد.

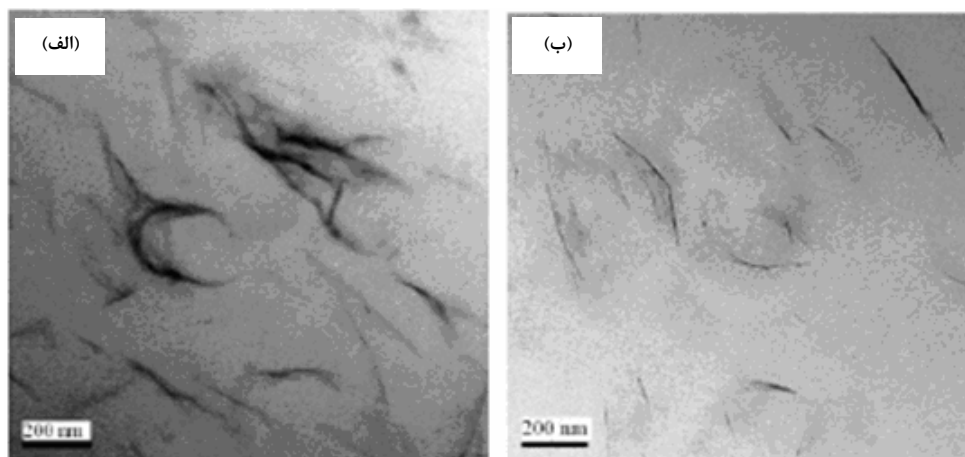


شکل ۴- الگوهای پراکنش پرتو ایکس برای MMT، (1C₁₆ - OMMT)، (2C₁₆ - OMMT) و (3C₁₆ - OMMT) [۱۳]

آنها همچنین اثر مقدار نانو ذرات خاک رس اصلاح شده بر روند بسپارش را بررسی کردند. زمانی که از سه درصد یا کمتر از سه درصد درصد وزنی نانو ذرات خاک رس اصلاح شده (PB - M₁)، PB - M₂ و (PB - M₃) در بسپارش پلی بوتادی ان استفاده می‌شود، نانو ذرات خاک رس اصلاح شده تأثیر چندانی بر روند بسپارش ندارند. در این حالت، منحنی درصد تبدیل با زمان برای این نانو کامپوزیت‌ها مشابه منحنی درصد تبدیل با زمان برای پلی بوتادی ان خالص (Bd) است. این امر نشان می‌دهد که، نانو ذرات خاک رس اصلاح شده بر روند بسپارش تأثیر چندانی نداشته است. در صورتی که در ماتریکس پلی بوتادی ان بیش از ۳٪ وزنی (۴ و ۶ درصد وزنی)، از نانو ذرات خاک رس اصلاح شده به کار می‌رود، درصد تبدیل با زمان کاهش می‌یابد. نتایج این بررسی در شکل (۵) ارائه شده است.

۵- نانو کامپوزیت [کوپلیمر (بوتادی ان - ایزوپرن) / خاک رس]

زهنق^۱ و همکارانش، نانو کامپوزیت [کوپلیمر (بوتادی ان - ایزوپرن)



شکل ۶- عکس‌های TEM، از نانو کامپوزیت‌های (PBIR / Clay)، تهیه شده در دمای ۳۰°C (الف- ۶) و دمای ۶۰°C (ب- ۶) [۱۴]

جدول ۳- مقادیر $\bar{M}_w$ ، $\bar{M}_n$ و $(\bar{M}_w / \bar{M}_n)$ برای کوپلیمر (بوتادی ان - ایزوپرن خالص) و نانو کامپوزیت‌های آن با درصد‌های وزنی مختلف از خاک رس اصلاح شده [۱۴]

نمونه	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	$(\bar{M}_n / \bar{M}_w)$
BIR	۱/۲۵	۱/۳۲	۱/۰۶
BIR -M ₁	۱/۲۱	۱/۳۳	۱/۱۰
BIR -M ₂	۱/۳۳	۱/۵۳	۱/۱۵
BIR -M ₃	۱/۲۸	۱/۶۴	۱/۲۸
BIR -M ₄	۱/۴۵	۱/۹۶	۱/۳۵
BIR -M ₅	۱/۴۱	۲/۰۶	۱/۴۶

خاک رس اصلاح شده را با دستگاه‌وری گرما سنجی پویشی تفاضلی^۲ (DSC)، به دست آوردند. نتایج این دستگاه‌وری در شکل (۷) آمده است. همانگونه که در این شکل دیده می‌شود، دمای تبدیل شیشه‌ای برای تمام نانو کامپوزیت‌ها پایین تر از کوپلیمر (بوتادی ان - ایزوپرن خالص) است و با افزایش مقدار نانو ذرات خاک رس اصلاح شده از ۱ تا ۵ درصد وزنی، مقدار T_g کاهش می‌یابد، به طوری که کمترین مقدار T_g به نانو کامپوزیت (BIR - M₅) مربوط است. کاهش دمای تبدیل شیشه‌ای برای کشپارها یک مزیت محسوب می‌شود. زیرا کشپارها اغلب در دماهای بالاتر از دمای تبدیل شیشه‌ای به کار می‌روند. بنابراین هر چه T_g پایین تر باشد، استفاده از کشپار در دماهای پایین تر امکان پذیر خواهد بود.

جدول ملاحظه می‌شود، بجز نانو کامپوزیت تهیه شده با ۱٪ وزنی از نانو ذرات خاک رس اصلاح شده (BIR - M₁)، بقیه نانو کامپوزیت‌های تهیه شده (BIR - M₂)، BIR - M₃، BIR - M₄ و BIR - M₅)، در متوسط عددی جرم مولکولی، نسبت به ماتریکس خاص کشپار افزایش نشان می‌دهند. مقادیر $\bar{M}_w$ و $(\bar{M}_w / \bar{M}_n)$ برای تمامی نانو کامپوزیت‌ها، بیشتر از ماتریکس خالص کشپار می‌باشند. نکته قابل توجه دیگر این است که با افزایش خاک رس تا ۴٪ وزنی، متوسط عددی جرم مولکولی نیز افزایش می‌یابد. ولی زمانی که مقدار خاک رس در ماتریکس کشپار به ۵٪ وزنی می‌رسد، متوسط عددی جرم مولکولی روند نزولی پیدا می‌کند.

آنها همچنین دمای تبدیل شیشه‌ای^۱ (T_g) را برای PBIR، و نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با ۱، ۲، ۳ و ۵ درصد وزنی از نانو ذرات

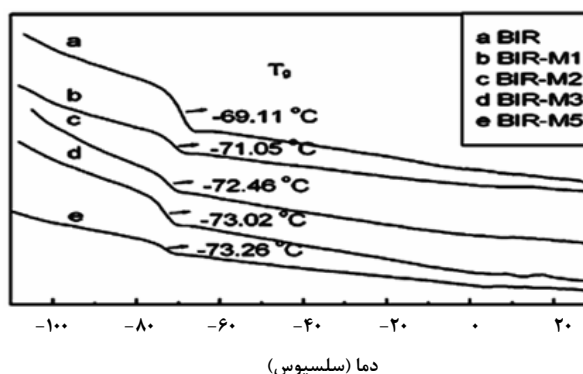
2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

1. Glass transition temperature

نسبت به ماتریکس خالص کشپار کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار نانو ذرات خاک رس در ماتریکس کشپار، مقدار T_g روند نزولی دارد.

مراجع

- [1] Giannelis, E. P.; "Polymer Layered Silicate Nanocomposites" *Advaced Materials*, 8, 29, (1996).
- [2] Gerard, F. A.; "study of the effect of surfactants on the properties of polystyrene-montmorillonite nanocomposites" *J, Modm Plastics*, 28, 30, (1998).
- [3] Agag, A.; Takeichi, T.; "High Performance Polybenzoxazines as a Novel Type of Phenolic Resin" *Polymer*, 41, 7083, (2000).
- [4] Saujanya, C.; Radhakrishnan, S.; "Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate" composite *Polymer*, 42, 6723, (2001).
- [5] Richard, A.; Vaia, R. A.; Teukolsky, R. K.; Giannelis, E. P.; "Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates" *Chem.Mater*, 6, 1017, (1994).
- [6] Ogawa, M.; Ishiic, T.; Miyamoto, N.; Kuroda, K.; "Surface modification of montmorillonite and application to the preparation of polybutadiene/montmorillonite nanocomposites" *Appl Clay Sci*, 22, 179, (2003).
- [7] WWW. Wikipedia. Org
- [8] Sadhu, S.; Bhowmick, A. K.; "Ethylene vinyl acetate/expanded graphite nanocomposites by solution intercalation: preparation, characterization and properties" *Rubber. Chem. Technol*, 76, 860, (2003).
- [9] Theng, B. K. G.; "Characterization of two humic acid fractions from a calcareous vermiculitic soil: implications for the humification process" *Elsevier Scientific, Amsterdam, A*, 21, 549, (1979).
- [10] Arroyo, M.; Lopez-Manchado, M. A.; Herrero, B.; "Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds" *Polymer*, 44, , 2447, (2003).
- [11] Halasa, A. F.; "Recent developments in anionic polymerization" *Rubber Chem. Technol*, 70, 295, (1997).
- [12] Zhang, Z.; Zhang, L.; Li, Y.; Effect of the Addition of Toluene on the Structure and Properties of Styrene-Isoprene-Butadiene Rubber/Montmorillonite Nanocomposites" *Macromol. Mater. Eng*, 290, , 430-437, (2005).
- [13] Qian, X.; Liao, M.; Zhang, W.; "Surface modification of montmorillonite and application to the preparation of polybutadiene/montmorillonite nanocomposites" *Society of Chemical Industry Polym Int*, 0959 , 8103, (2006).
- [14] Zhang, Z.; Zhang, L.; Li, Y.; "Preparation and characterization of anionically polymerized butadiene-isoprene copolymer/clay nanocomposites" *Aplied Polymer Sci*, 102 , 1167-1172, (2006).



شکل ۷- نتایج دستگاهوری DSC، برای کوپلیمر (بوتادی ان - ایزوپرن خالص) و نانو کامپوزیت‌های آن با ۱، ۲، ۳ و ۵ درصد وزنی از نانو ذرات خاک رس اصلاح شده [۱۴]

۶- نتیجه‌گیری

استفاده از حلال تولوئن در تهیه نانو کامپوزیت‌های (کشپار / خاک رس)، باعث بهبود پراکندگی لایه‌های سیلیکات در ماتریکس کشپار می‌شود. علت این امر در قطبیت بیشتر تولوئن نسبت به حلال‌های متداولی نظیر سیکلو هگزان نهفته است. علاوه بر این، تولوئن، نانو ذرات خاک رس را متورم می‌کند.

در یون آلکیل آمونیوم که، برای اصلاح خاک رس به کار می‌رود هر چه تعداد و طول زنجیرهای آلکیلی بلندتر باشد، اصلاح بهتری روی نانو ذرات انجام گرفته و فاصله بین لایه‌های سیلیکات، افزایش بیشتری می‌یابد. افزایش ۱ تا ۳ درصد وزنی از نانو ذرات خاک رس اصلاح شده تأثیر چندانی بر روند بسپارش ندارد. ولی افزودن بیش از ۳٪ وزنی از نانو ذرات خاک رس اصلاح شده، باعث کاهش درصد تبدیل با زمان می‌شود. افزایش دما تا حد معین، به بهبود پراکندگی نانو ذرات خاک رس، در زمینه کشپار منجر می‌شود. البته افزایش دما نباید به حدی باشد که، باعث تغییر ساختار پلیمر شود. افزایش نانو ذرات خاک رس اصلاح شده به ماتریکس کشپار بر مقادیر $\bar{M}_n$ ، $\bar{M}_w$ و $(\bar{M}_w / \bar{M}_n)$ اثر می‌گذارد، به طوری که تا افزایش ۴٪ وزنی از نانو ذرات، این مقادیر نسبت به ماتریکس خالص کشپار روند صعودی دارند. وقتی که مقدار نانو ذرات پرکننده بیش از ۴٪ وزنی باشد مقادیر $\bar{M}_n$ ، $\bar{M}_w$ و $(\bar{M}_w / \bar{M}_n)$ روند نزولی خواهند داشت. در نانو کامپوزیت (بوتادی ان - ایزوپرن / خاک رس) تا افزایش ۵٪ وزنی از نانو ذرات پرکننده دمای تبدیل شیشه‌ای،