

مروری بر نانوکامپوزیت‌های بسیار - خاک رس و مدل‌های رخنه‌پذیری در آن‌ها

بهنام رضازاده^۱، محمد سیروس آذر^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

پیام‌نگار: m.sirousazar@uut.ac.ir

چکیده

ویژگی‌های خاص مواد نانوکامپوزیت، به عنوان یکی از پرکاربردترین گروه از مواد در حوزه فناوری نانو، ناشی از وجود ذراتی در مقیاس نانومتری در ساختار آن‌هاست. نوع نانو ذرات پرکننده نانوکامپوزیت و نیز بسیار زمینه آن، از عوامل تأثیرگذار بر خواص نانوکامپوزیت، به ویژه خاصیت رخنه‌پذیری^۱ (نفوذپذیری) آن است. در این مقاله، ضمن معرفی اجمالی نانوکامپوزیت‌های بسیار- خاک رس، به مرور مدل‌های ریاضی ارائه شده در زمینه رخنه‌پذیری مواد از آن‌ها پرداخته شده است. علاوه بر این، تأثیر ویژگی‌های ذرات خاک رس بر رخنه‌پذیری مواد از نانوکامپوزیت‌های بسیار- خاک رس با استفاده از مدل‌های ریاضی بررسی شده است. مدل‌های ریاضی حاکی از آنند که دستیابی به رخنه‌ناپذیری بیشتر در نانوکامپوزیت‌های بسیار- خاک رس، با به حداکثر رساندن نسبت منظر نانوذرات، جهت‌گیری نانوصفحات به صورت عمود بر مسیر انتشار مولکول‌های نفوذکننده، افزایش برهم‌کنش بین نانوذرات و زمینه بسیاری و همچنین افزایش کسر حجمی نانوذرات امکان‌پذیر است.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۴/۱۰

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۵/۰۱

شماره صفحات: ۶ تا ۲۱

کلیدواژه‌ها: نانوکامپوزیت، خاک رس، رخنه‌پذیری، مدل ریاضی.

۱. مقدمه

نانوکامپوزیت بر پایه ذرات دارای سه بعد نانومتری (مانند نانوکره‌ها)، دو بعد نانومتری (مانند نانولوله‌ها) و یک بعد نانومتری (مانند نانوصفحه‌ها) قابل تهیه است [۱-۲]. اخیراً و با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد نانوذرات صفحه‌ای شکل خاک رس، تحقیقات پر دامنه‌ای روی نانوکامپوزیت‌های بر پایه خاک رس انجام شده است. از میان نانوذرات خاک رس، خاک رس مونت موریلونیت^۳ (MMT) بیشترین کاربرد را در حوزه فناوری نانوکامپوزیت‌ها و

کامپوزیت‌ها از ترکیب چند ماده مختلف تشکیل شده‌اند، که هر یک از مواد تشکیل‌دهنده آن‌ها از قابلیت کاربرد به صورت یک ماده مستقل برخوردارند. نانوکامپوزیت‌ها^۲ گونه‌ای از مواد کامپوزیت‌اند که جزء پرکن آنها دست‌کم در یکی از ابعاد، اندازه‌ای در محدوده یک تا صد نانومتر دارد. بر حسب ابعاد پرکن در مقیاس نانو، سه نوع

* ارومیه، جاده‌بند، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده مهندسی شیمی

1. Permeability
2. Nanocomposite

3. Montmorillonite

خاکرس، موجب اصلاح تحرک زنجیره‌های بسیاری می‌شود که این تغییرات، نتیجه چسبندگی بین سطحی میان زنجیره‌های بسیاری و نانوصفحات خاکرس است. این امر در نهایت به کاهش حجم آزاد برای انتشار مولکول‌ها شده و پارامتر حلالیت را نیز تغییر می‌دهد [۱۵]. مدل‌های ریاضی و مطالعات تجربی نشان می‌دهند که دست‌یابی به نفوذناپذیری بیشتر در نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس، با به حداکثر رساندن نسبت منظر نانوذرات، جهت‌گیری نانوصفحات به صورت عمود بر مسیر انتشار مولکول‌های نفوذ کننده، افزایش برهم‌کنش بین نانوذرات و زمینه بسیاری و نیز افزایش کسر حجمی نانوذرات امکان‌پذیر است [۱۹-۱۶]. در ادامه مطالب، پس از مرور اجمالی نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس و روش‌های تهیه آن‌ها، به معرفی و تحلیل مدل‌های ارائه شده در زمینه پیش‌بینی میزان رخنه‌پذیری و سازوکارهای حاکم بر آن در این دسته از مواد نانوکامپوزیتی پرداخته می‌شود.

۲. نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس

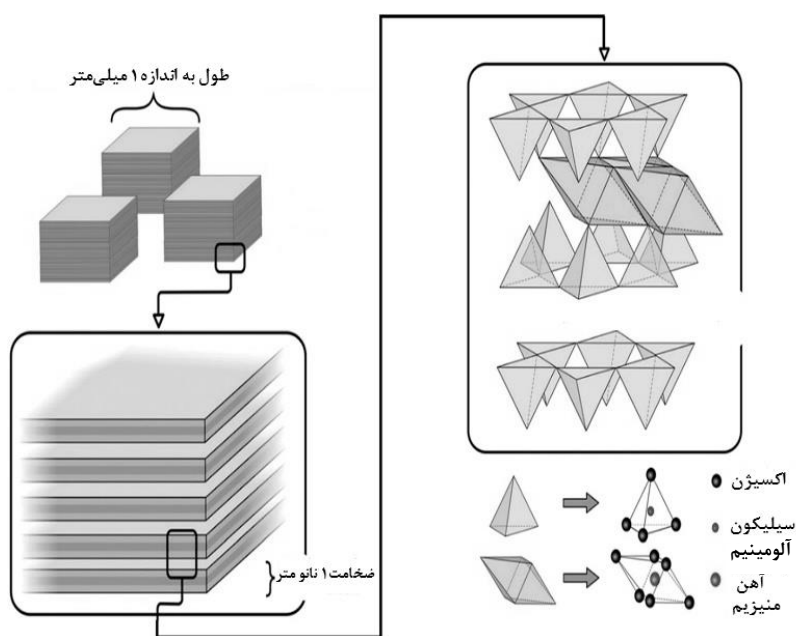
نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس دسته‌ای از مواد نانوکامپوزیت‌اند که در آن‌ها از خاک‌های رس از قبیل مونت‌موریلونیت، هکتوریت^۲، کائولینیت^۳ و میکا^۴ به عنوان پرکن برای بهبود خواص زمینه بسیاری استفاده می‌شود. خاک‌های رس نوع اسمکتیت^۵ دارای ساختار سه لایه‌اند که نسبت منظر تک‌لایه‌ها بالا و ضخامت هر لایه حدود یک نانومتر است. این در حالی است که اندازه سایر ابعاد لایه از ۳۰ نانومتر تا چند میکرون است. در شکل (۱)، ساختار لایه‌ای شکل خاکرس MMT را مشاهده می‌کنید. همانگونه که مشاهده می‌شود، هرلایه MMT از یک صفحه هشت وجهی، بین دو صفحه چهار وجهی تشکیل شده است. صدها یا هزاران عدد از این لایه‌ها با تأثیر نیروهای ضعیف واندروالسی روی هم انباشته می‌شوند تا یک جزء خاکرس تشکیل شود. خاکرس MMT با توجه به ساختار خاص خود دارای خواصی مطلوبی از قبیل تورم‌پذیری، سطح ویژه بالا، ظرفیت تبادل کاتیونی و بار سطحی پایین است [۲۰، ۲۱، ۷].

به ویژه نانوکامپوزیت‌های بسیاری دارند. MMT دسته وسیعی از ترکیبات خاکرس را شامل می‌شود که دارای ساختار لایه‌ای است. MMT بر اساس ساختار بلوری، تعداد و موضع اتم‌ها در سلول، به شکل لایه‌ای دسته‌بندی می‌شود و در هر حال در یک بعد، دارای مقیاس نانومتری و دارای نسبت منظر^۱ بالایی است [۴-۳]. ساختار این ترکیب بلوری و متشکل از دو صفحه چهاروجهی خارجی اتم‌های مرکزی سیلیکون است؛ یک صفحه میانی هشت وجهی با اتم‌های مرکزی آلومینا یا منیزیم هم دارد. بین این لایه‌ها نیروهای ضعیف واندروالسی پیوند برقرار می‌کنند. متصل شدن لایه‌ها به همدیگر به تشکیل فاصله بین لایه‌ای میان صفحات خاکرس می‌انجامد. دو سوم مکان‌های هشت وجهی با کاتیون‌های کم ظرفیت‌تر جانشین شده‌اند که این امر موجب کمبود بار سطحی MMT می‌شود. برای جبران این کمبود، کاتیون‌هایی از قبیل Ca^{++} و Na^{+} در فواصل بین لایه جذب می‌شوند و به سادگی با کاتیون‌های آلی از راه واکنش تبادل یونی در آب قابل جایگزینی‌اند [۷-۵].

بر اساس تحقیقات انجام شده در خصوص نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس مشخص شده است که می‌توان با افزودن خاکرس که دارای صفحات غیره قابل نفوذ است، قابلیت نفوذپذیری و رخنه‌پذیری (تراوایی) بسیارها را به نحو چشمگیری کنترل و محدود کرد. خاکرس طبیعی با نسبت منظر بالا، مسیر نفوذ برای انتشار مولکول‌های نفوذکننده را طولانی و پدیده انتقال جرم در نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس را با محدودیت جدی مواجه می‌کند [۹-۸]. عمده‌ترین چالش در زمینه تهیه نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس، پخش مؤثر ذرات پرکننده در زمینه بسیاری است که با انتخاب روش تهیه مناسب، می‌توان پرکن را به خوبی در زمینه بسیاری توزیع کرد. با لایه برداری از ذرات خاکرس و ایجاد نسبت منظر بالا از ذرات پخش شونده، می‌توان استحکام مکانیکی و خواص مانع رخنه‌پذیری از نانوکامپوزیت‌ها را بهبود بخشید [۱۰]. همان‌گونه که اشاره شد، این نانوپرکن‌ها با ایجاد مسیر پر پیچ و خم می‌توانند مسیر نفوذ مولکول‌های نفوذکننده از نانوکامپوزیت‌ها را طولانی کنند [۱۴-۱۱]. علاوه بر این، نتایج لایه‌برداری از نانوذرات

2. Hectorite
3. Kaolinite
4. Mica
5. Smectites

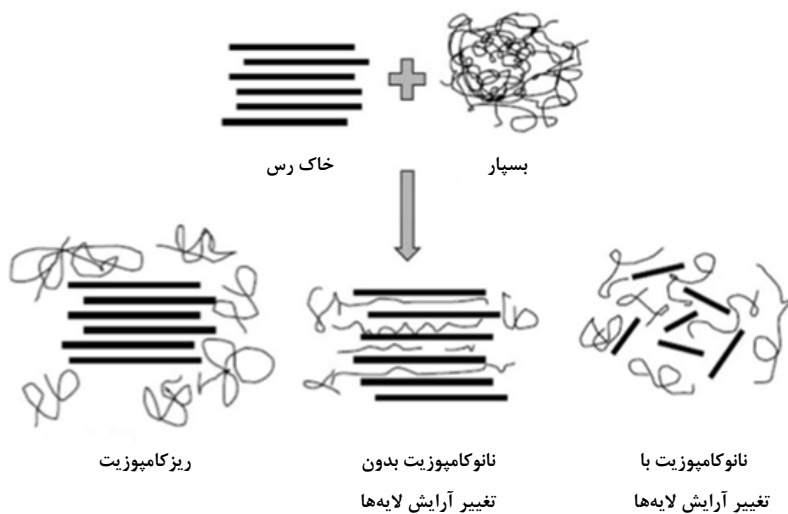
1. Aspect Ratio



شکل ۱. ساختار لایه‌ای شکل خاکرس MMT [۱۷].

اثر می‌گذارد. بسته به نحوه توزیع و آرایش لایه‌های خاکرس در زمینه بسپاری، امکان شکل‌گیری سه نوع کامپوزیت شامل ریزکامپوزیت^۱، نانوکامپوزیت در میان لایه‌های^۲ و نانوکامپوزیت از پوسته‌پوسته‌ای^۳ وجود دارد (شکل (۲)) [۲۳-۲۴].

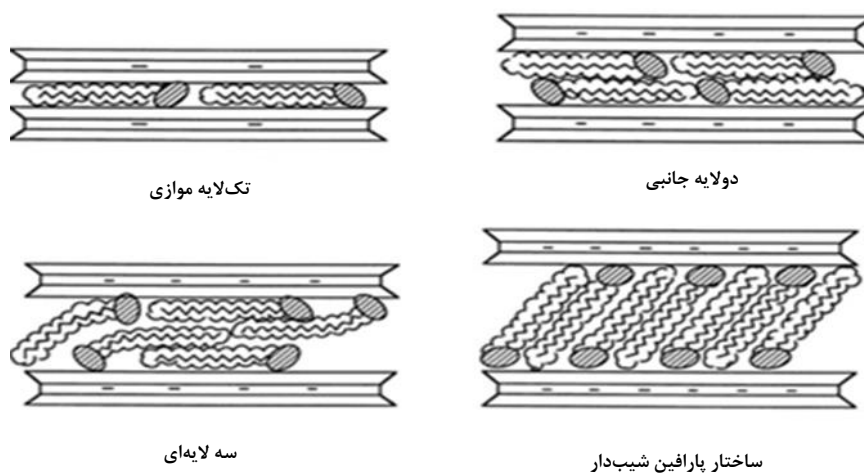
در تهیه نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس، علاوه بر این‌که ذرات خاکرس در زمینه بسپاری پخش می‌شوند، بلکه لایه‌های هر ذره از قابلیت جدا شدن از یکدیگر نیز برخوردارند و با این شیوه، خواص منحصر به فرد هر لایه به طور مؤثری بر خواص نانوکامپوزیت



شکل ۲. حالت‌های مختلف توزیع لایه‌های خاکرس در زمینه‌های بسپاری [۲۳].

لایه‌های خاک رس افزایش می‌یابد [۲۸]. افزایش فاصله بین لایه‌های خاک رس به دما، طول زنجیره‌های گروه آلکیل و نحوه قرار گرفتن آن‌ها بین لایه‌های خاک رس وابسته است [۲۹]. مطابق شکل (۳)، با توجه به چگالی بار الکتریکی آلکیل آمونیم و لایه‌های خاک رس، زنجیره‌های آلکیل آمونیم در چهار حالت مختلف می‌توانند بین لایه‌های خاک رس توزیع شوند، که عبارتند از: تک لایه موازی، دو لایه جانبی، سه لایه‌ای و ساختار پارافین شیب‌دار [۳۰]. چگالی زیاد بار الکتریکی سطح خاک رس و نیز دراز بودن زنجیره‌های آلکیل مواد فعال سطحی، باعث افزایش فاصله بین لایه‌های خاک رس می‌شود. اصلاح سطحی خاک رس، به افزایش سازگاری خاک رس با بسپارهای آبریز می‌شود و با افزایش فاصله بین لایه‌های خاک رس، امکان تهیه نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر پایه بسپارهای آبریز و خاک رس را فراهم می‌سازد. این امر باعث می‌شود، زنجیره‌های بسپاری بین لایه‌های خاک رس نفوذ کنند و لایه‌های خاک رس از همدیگر جدا شده و به صورت یکنواخت و منفرد بین زنجیره‌های بسپاری توزیع شوند. تحت این شرایط و به دلیل ایجاد مسیر پر پیچ و خم و افزایش طول مسیر نفوذ، رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های بر پایه خاک‌های رس اصلاح شده در مقایسه با سایر نانوکامپوزیت‌های مشابه مبتنی بر پایه خاک رس اصلاح نشده کاهش چشمگیری می‌یابد [۳۱].

شرط لازم برای توزیع مناسب لایه‌های خاک رس در زمینه‌های بسپاری، برقراری سازگاری مناسب بین آن‌هاست. مثلاً، به علت وجود گروه‌های قطبی در ساختار خاک رس MMT این خاک از خاصیت آبدوستی برخوردار و از این رو با بسپارهای آبدوستی مانند پلی وینیل الکل^۱ (PVA) که در ساختار خود دارای گروه‌های هیدروکسیل است، به خوبی مخلوط می‌شود و زنجیره‌های بسپاری قادر به نفوذ در بین لایه‌های MMT هستند. در این شرایط، با توجه به سازگاری فازهای زمینه و پخش شونده، لایه‌ها از هم جدا و در زمینه بسپاری پخش و شرایط تولید نانوکامپوزیت فراهم می‌شود. در شرایطی که بسپار تشکیل‌دهنده فاز زمینه فاقد گروه‌های قطبی و دارای خاصیت آب‌گریزی باشد (مانند پلی پروپیلن^۲ (PP))، به دلیل ناسازگاری دو فاز، زنجیره‌های بسپاری قادر به نفوذ بین لایه‌های خاک رس نیست و دو فاز مجزا تشکیل می‌شود که این امر موجب می‌شود تا کامپوزیت حاصل از استحکام مکانیکی و نفوذ ناپذیری نامطلوبی برخوردار شود. برای رفع این مشکل و افزایش سازگاری بین خاک‌های رس آبدوست با بسپارهای آبریز، اغلب از روش اصلاح سطحی خاک رس و قرار دادن گروه‌های آبریز در ساختار آن‌ها استفاده می‌شود. با توجه به این که خاک رس دارای خاصیت تبادل کاتیونی است، قادر به تعویض کاتیون‌های بین لایه‌ای خود (مانند Na^+) با آلکیل آمونیم‌ها و آلکیل فسونیم‌هاست [۲۷-۲۴]. با قرار گرفتن مواد فعال سطحی^۳، بین لایه‌های خاک رس، فاصله بین



شکل ۳. جهت‌گیری یون‌های آلکیل آمونیم (مواد فعال سطحی) بین لایه‌های خاک رس اصلاح شده [۳۰].

1. Polyvinyl Alcohol

2. Polypropylene

3. Surfactants

غلظت جزء بسیار و نانوذرات خاک رس است. با این حال، ذرات خاک رس تمایل زیادی برای تجمع دارند. نکته‌ای که باید در تهیه نانوکامپوزیت‌ها با این روش مورد توجه قرار گیرد این است که روش‌های همگن کردن محلول، مانند قرار دادن محلول تحت محیط فراصوت، به منظور جداسدن ذرات کلوخه شده از همدیگر، باید به خوبی انجام گیرد تا از تجمع نانوذرات جلوگیری شود. محدودیت اصلی روش اختلاط محلولی استفاده از حلال‌های شیمیایی است، که در بسیاری از موارد به محیط زیست آسیب می‌رسانند [۳۶-۳۵].

۲-۳ روش آمیخته‌سازی مذاب

در این روش، زنجیره‌های بسیاری و نانوذرات خاک رس در دمایی بالاتر از دمای ذوب بسیار و در حالت نرمی و روانی آن مخلوط می‌شوند. نفوذ زنجیره‌های بسیاری درمیان لایه‌های خاک رس در حین ذوب شدن بسیار صورت می‌گیرد. نانوکامپوزیت‌های تولید شده با این روش، ورقه‌ورقه شدگی کمتری نسبت به روش درجا دارند. این روش در صنایع تولید مواد بسیاری به کار می‌رود که در آنها از روش‌هایی مانند قالب‌گیری و تزریق استفاده می‌شود. روش آمیخته‌سازی مذاب نقش مهمی در افزایش سرعت پیشرفت تولید و تجاری‌سازی نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاک رس ایفا کرده است. عیب اصلی این روش، پخش نامناسب لایه‌های خاک رس در بسیار، به ویژه در بارگذاری بالای نانوذرات، است که به انباشت نانوذرات خاک رس انجامید؛ عیب دیگر این روش وارد آمدن آسیب حرارتی در خاک‌های رس اصلاح شده با ترکیبات آلی است. بدیهی است که دمای بالای فرایند موجب تخریب عوامل اصلاح کننده خاک رس می‌شود و این امر به افت در خواص نانوکامپوزیت تولید شده با این روش می‌انجامد [۳۸-۳۷].

۳. مدل‌های رخنه‌پذیری در نانوکامپوزیت‌های بسیار-

خاک رس

حضور لایه‌های نفوذ ناپذیر خاک رس در نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاک رس به میزان چشمگیری به تغییر در رفتار و عملکرد نفوذپذیری آنها در برابر مواد مختلف منجر می‌شود. لایه‌های خاک رس به عنوان سد هایی نفوذ ناپذیر در برابر عبور مواد از میان نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاک رس عمل می‌کند و با ایجاد

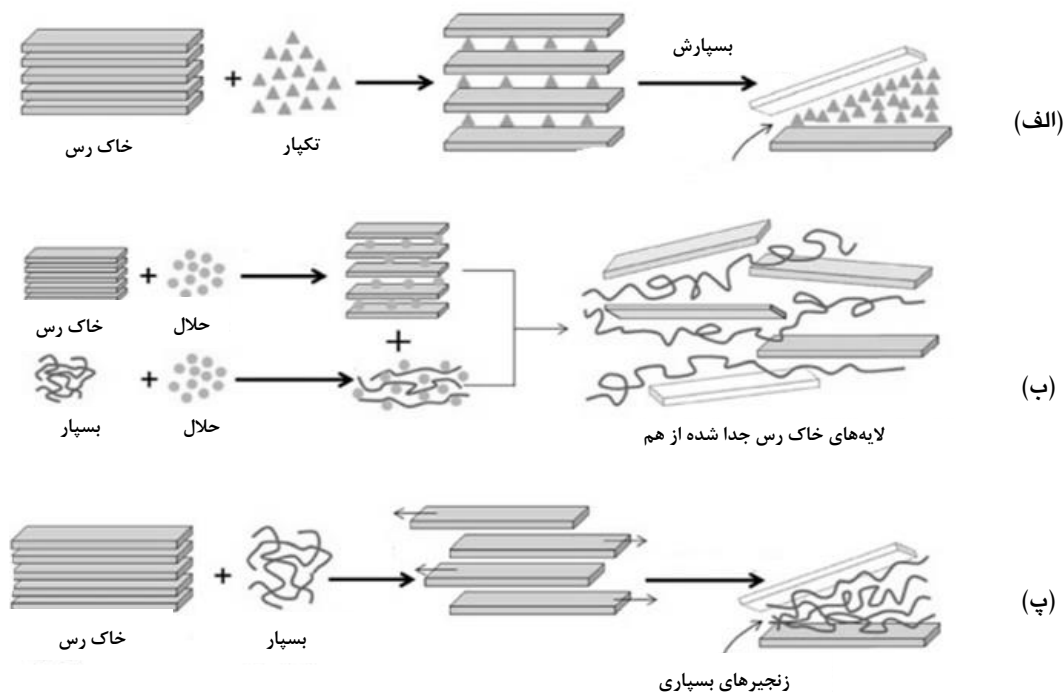
فرایند تهیه نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاک رس شامل پخش و توزیع مناسب لایه‌های خاک رس در میان زنجیره‌های بسیاری با انجام عملیات اختلاط مناسب است. همانگونه که اشاره شد، سازگاری خاک رس و بسیار، تعیین‌کننده نیاز به عملیات مقدماتی و اصلاح شیمیایی روی خاک رس یا بسیار قبل از مخلوط کردن است. در صورتی که لایه‌های خاک رس با بسیار سازگار باشد، انجام یک اختلاط مستقیم و ساده بین این دو می‌تواند به تولید نانوکامپوزیت منجر شود [۳۳-۳۲]. در حالت کلی سه روش اساسی برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها بسیار-خاک رس استفاده می‌شود که عبارتند از: بسیارش درجا، اختلاط محلولی و آمیخته‌سازی مذاب که در ادامه به معرفی اجمالی آن‌ها پرداخته می‌شود.

۲-۱ روش بسیارش درجا

در این روش نانو ذرات خاک رس با تکپاره‌های آلی سازنده فاز بسیاری در حالت مایع مخلوط می‌شوند. در این شرایط، تکپاره‌ها به فواصل بین لایه‌های خاک رس نفوذ می‌کنند، سپس تحت عمل بسیارش قرار می‌گیرند. با انجام فرایند بسیارش، زنجیره‌های بسیاری بین لایه‌های خاک رس تشکیل و در نتیجه لایه‌های خاک رس از همدیگر جدا می‌شوند (شکل (۴)-الف) [۳۴].

۲-۲ روش اختلاط محلولی

در روش اختلاط محلولی، ابتدا پلیمر و خاک رس به صورت جداگانه در حلال‌های مناسب خود حل می‌شوند. برای خاک رس طبیعی و اصلاح نشده و نیز برای بسیارهای آبدوست از آب به عنوان حلال بهره می‌گیرند. برای بسیارهای آبگریز از حلال‌هایی چون $CHCl_3$ و CCl_4 استفاده می‌شود. در روش اختلاط محلولی، حلال بین لایه‌های خاک رس نفوذ می‌کند و باعث می‌شود لایه‌ها مقداری از همدیگر فاصله بگیرند، تا زنجیره‌های بسیاری قابلیت نفوذ آسان و بهتری در بین لایه‌های خاک رس داشته باشند. در مرحله بعدی، سوسپانسیون نانو ذرات خاک رس به محلول بسیاری اضافه و توسط همزن در زمینه بسیاری پخش می‌شود تا زنجیره‌های بسیاری بین لایه‌های خاک رس نفوذ و آن‌ها را از همدیگر جدا کند. در ادامه، حلال تحت شرایط مشخصی تبخیر و از نانوکامپوزیت حاصل جدا می‌شود. طریقه اختلاط محلولی روش مناسبی برای کنترل



شکل ۴. روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاک رس: (الف) بسیارش درجا، (ب) اختلاط محلولی و (پ) آمیخته‌سازی مذاب [۳۶].

$$C = S.P \quad (1)$$

در معادله (۱)، کمیت‌های C ، S و P ، به ترتیب، بیانگر غلظت مولکول‌های نفوذکننده در سطح بسیار، ضریب حلالیت بسیار و رخنه‌پذیری از بسیار است. علاوه بر این، رخنه‌پذیری از بسیار با برخورداری از ضریب حلالیت بسیار و ضریب نفوذ آن (D) و بنا بر رابطه (۲) قابل محاسبه است [۴۱-۴۲].

$$P = S.D \quad (2)$$

نفوذپذیری از نانوکامپوزیت‌های بسیاری مشابه بسیارهای نیمه بلورین است. در بسیارهای نیمه بلورین و نیز نانوکامپوزیت‌های بسیاری، زنجیره‌های بسیاری به طور منظم کنار همدیگر قرار می‌گیرند و نسبت به بسیارهای بی‌ریخت حجم آزاد کمتری دارند. در این شرایط و در مقایسه با بسیارهای بی‌ریخت، بلورها

مسیرهای پیچ در پیچ در برابر عبور مواد، نفوذپذیری آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. این تغییر رفتار در نفوذپذیری، به میزان زیادی، به نحوه توزیع لایه‌های خاک رس در نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاک رس ارتباط دارد. بر اساس نحوه توزیع و جهت‌گیری لایه‌های خاک رس در نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاک رس، مدل‌ها مختلفی برای پیش‌بینی میزان رخنه‌پذیری آن‌ها ارائه شده است. در حالت کلی، بسیارها به دو دسته بی‌ریخت (آمورف) ^۱ و نیمه‌بلورین ^۲ تقسیم می‌شوند. نفوذپذیری در بسیارهای بی‌ریخت با سازوکار انحلال-نفوذ انجام می‌پذیرد، به نحوی که مواد در بخش بالادست، به سطح بسیار جذب، در حجم آزاد بسیار پخش و در نهایت در بخش پایین دست از سطح بسیار دفع می‌شوند. این سازوکار (انحلال-نفوذ) بر اساس قانون هنری بیان می‌شود که در قالب معادله (۱) بیان می‌شود [۳۹-۴۰].

1. Amorphous
2. Semi-Crystalline

حضور لایه‌های نفوذ ناپذیر خاک‌رس موجب کاهش حجم آزاد زمینه بسیاری شده، بنابراین کاهش نفوذپذیری در نانوکامپوزیت‌های بسیار- خاک‌رس در مقایسه با بسیار خالص ایجاد می‌شود. علاوه بر این، لایه‌های خاک‌رس به تشکیل یک مسیر پر پیچ و خم در برابر عبور مولکول‌های نفوذ کننده از نانوکامپوزیت می‌انجامند [۲۵]. در جدول (۱)، میزان تأثیر خاک‌رس مونت موریلونیت بر کاهش رخنه‌پذیری مواد مختلف از برخی نانوکامپوزیت‌های بسیاری درج شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، در تمام موارد، با افزودن نانوذرات خاک‌رس مونت موریلونیت به زمینه بسیاری، نفوذپذیری کاهش می‌یابد و این میزان کاهش تا ۷۰٪ قابل حصول است. مدل‌های مختلف ریاضی برای پیش‌بینی رخنه‌پذیری در نانوکامپوزیت‌های بسیار- خاک‌رس ارائه شده است که در آن‌ها مدل ریاضی عموماً بر حسب نحوه توزیع و جهت‌گیری لایه‌های خاک‌رس در نانوکامپوزیت و سایر عوامل تأثیرگذار (شامل خواص زنجیره‌های بسیاری و خاک‌رس) تدوین شده است. در ادامه مطالب، به معرفی و مرور اجمالی برخی مدل‌های ریاضی ارائه شده برای تبیین رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های بسیار- خاک‌رس پرداخته می‌شود.

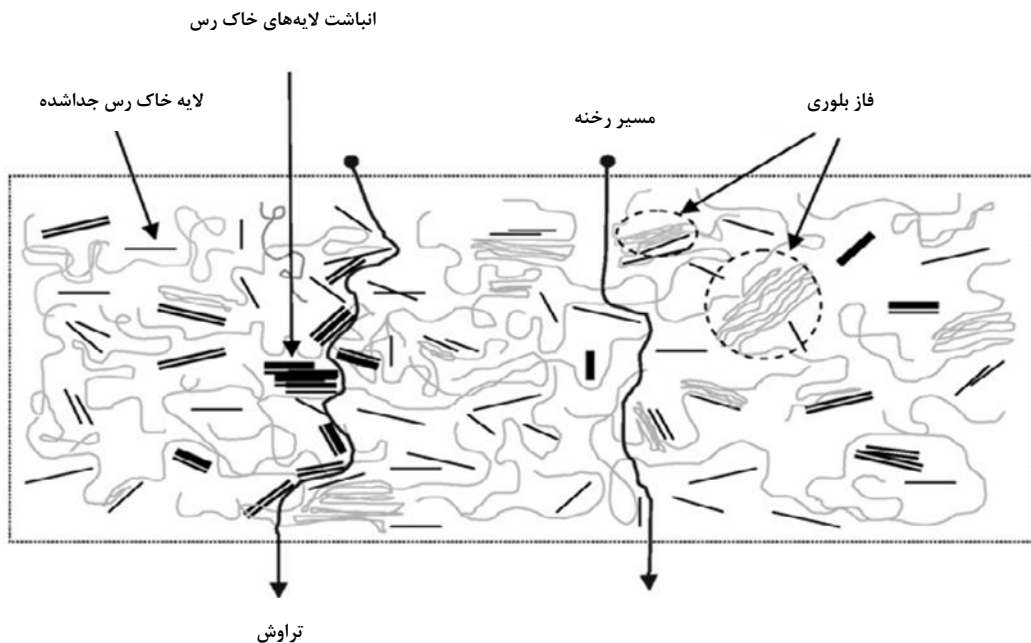
به عنوان فاز نفوذناپذیر عمل می‌کنند و نحوه رخنه‌پذیری را تحت تأثیر قرار می‌دهند، به طوری که مسیر نفوذ را تغییر می‌دهند و مولکول‌های نفوذکننده را به یک مسیر پیچ و خم‌دار هدایت می‌کنند (شکل (۵)). ضریب حلالیت در نانوکامپوزیت‌ها براساس ضریب حلالیت بسیار بی‌ریخت و کسر حجمی ذرات پخش شونده، از رابطه (۳) قابل محاسبه است.

$$S = S_0 (1 - \phi_0) \quad (3)$$

در رابطه اخیر، S ضریب حلالیت نانوکامپوزیت، S_0 ضریب حلالیت بسیار بی‌ریخت و ϕ_0 کسر حجمی ذرات پخش شونده در نانوکامپوزیت است.

نانوکامپوزیت‌های بسیار- خاک‌رس، در حالت کلی، از یک فاز نفوذپذیر شامل فاز بسیار و فاز نفوذناپذیر شامل لایه‌های خاک‌رس پخش شده در فاز بسیاری تشکیل شده‌اند. سه عامل تأثیرگذار بر نفوذپذیری از نانوکامپوزیت‌های بسیار خاک‌رس عبارتند از:

- کسر حجمی نانوذرات پخش شده خاک‌رس
- جهت‌گیری لایه‌های خاک‌رس نسبت به جهت اصلی نفوذ
- نسبت منظر نانوذرات خاک‌رس



شکل ۵. مسیر نفوذ مواد در بسیارهای نیمه بلورین و نانوکامپوزیت‌ها [۴۲].

جدول ۱. رخنه‌پذیری مواد مختلف از نانوکامپوزیت‌های بسپاری بر پایه مونت موریلونیت.

منابع	حد اکثر کاهش رخنه‌پذیری	فرایند تهیه	ماده نفوذکننده	درصد خاکرس	بسپار زمينه
۴۳	٪۴۶	اختلاط محلولی	اکسیژن	٪۴	پلی پروپیلن
۴۴	٪۵۱	اختلاط محلولی	کربن‌دی‌اکسید	٪۲	پلی لاکتیک اسید
۴۵	٪۵۰	اختلاط محلولی	آب	٪۴	پلی استایرن
۴۶	٪۰۵	آمیخته‌سازی مذاب	آب	٪۳	پلی آمید ۶
۴۷	٪۵۵	آمیخته‌سازی مذاب	اکسیژن	٪۵	پلی اتیلن ترفتالات
۴۸	٪۷۰	اختلاط محلولی	هلیوم	٪۵	پلی وینیل الکل
۴۹	٪۴۶	آمیخته‌سازی مذاب	اکسیژن	٪۰/۸۲	پلی اتیلن چگال
۵۰	٪۵۰	اختلاط محلولی	اکسیژن	٪۵	کیتوسان

W در ساختار نانوکامپوزیت موجود است و جهت آنها بر جهت نفوذ عمود است. مدل نیلسن که در قالب رابطه (۴) ارائه شده است، رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت (P) را نسبت به رخنه‌پذیری بسپار خالص فاقد خاکرس (P_0) بدست می‌دهد و در آن زاویه پخش نانولایه‌های خاکرس و اثر انباشت ذرات در نظر گرفته نشده است.

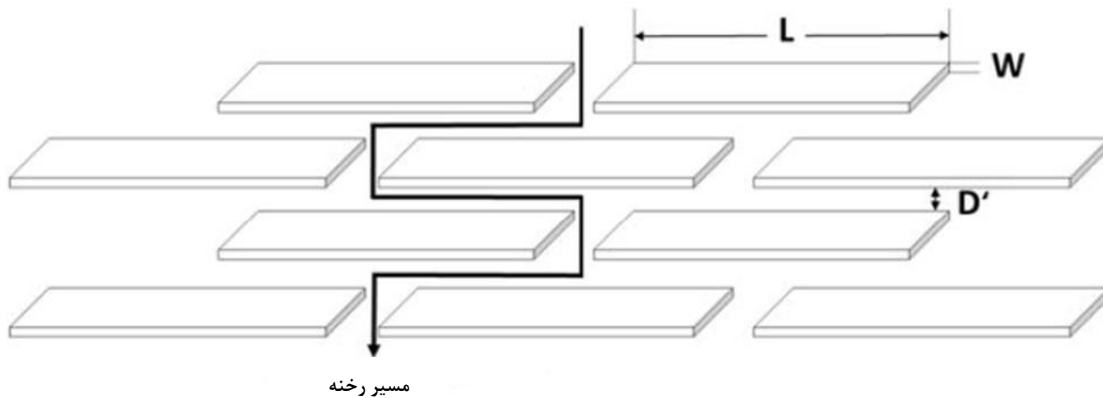
$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\theta}{1+\frac{\theta}{2}} \quad (4)$$

در مدل نیلسن، θ کسر حجمی نانولایه‌های پخش شده خاکرس در زمینه بسپاری است و a که معادل نسبت $\frac{L}{W}$ است، نسبت منظر نانوذرات خاکرس را بیان می‌کند که از روی تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری و روش‌های محاسباتی قابل تعیین است. در معادله (۴) مشاهده می‌شود که نفوذپذیری از نانوکامپوزیت‌ها بر اساس مدل نیلسن با افزایش میزان خاکرس و نیز میزان

۳-۱ مدل‌های رخنه‌پذیری در حالت آرایش موازی لایه‌های خاکرس

مدل‌های رخنه‌پذیری در نانوکامپوزیت‌های بسپار- خاکرس در حالت آرایش موازی لایه‌های خاکرس برای پیش‌بینی رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های دارای ساختار در میان لایه‌ای را اولین بار نیلسن^۱ ارائه داده است [۵۱]. همانگونه که قبلاً اشاره شد، نفوذپذیری از نانوکامپوزیت‌های بسپار- خاکرس به میزان فراوان به آرایش و جهت‌گیری لایه‌های خاکرس مربوط است. بر اساس مدل نیلسن، قابلیت رخنه‌پذیری مواد در حالت آرایش موازی لایه‌های خاکرس با کسر سطح مقطع شکاف‌های بین لایه‌های خاکرس پخش شده در زمینه بسپاری متناسب و نحوه نفوذ و حرکت مولکول‌ها وابسته به پیچ خوردگی مسیر است. مطابق شکل (۶)، مشاهده می‌شود، لایه‌های خاکرس به صورت منظم در زمینه بسپاری پخش می‌شود و لایه‌های خاکرس به صورت مستطیلی شکل با طول L و ضخامت

1. Nielsen



شکل ۶. مسیر عبور مواد از نانوکامپوزیت‌های بسیار- خاکرس بر اساس مدل نیلسن [۵۲].

با شعاع R و ضخامت W در نظر گرفته می‌شود و نسبت منظر (a) معادل نسبت $\frac{R}{W}$ است. مدل یادشده در دو حالت تراکم اندک و زیاد نانوذرات در نانوکامپوزیت‌ها تدوین شده است. مطابق شکل (۷)، در حالت تراکم اندک، فاصله ذرات قرصی شکل از هم زیاد است و این حالت زمانی اتفاق می‌افتد که حاصل ضرب کسر حجمی نانوذرات در نسبت منظر آن‌ها کمتر از یک باشد ($\alpha\phi \ll 1$) (شکل (۷) - الف). مدل فردریکسون برای حالت تراکم اندک در قالب رابطه (۶) بیان می‌شود.

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{1 + k\alpha\phi} \quad (۶)$$

در رابطه اخیر، k بیانگر مقادیر پایینی از کسر حجمی ذرات پخش شده در زمینه بسپاری و بنابر رابطه $k = \frac{\pi}{\ln\alpha}$ قابل محاسبه است. در حالت تراکم زیاد ($\alpha\phi \gg 1$) قرص‌ها با هم تداخل می‌کنند و رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت را بیشتر تحت تأثیر قرار می‌دهند (شکل (۷) - ب). در تراکم زیاد قرص‌ها، رخنه‌پذیری بر اساس مدل فردریکسون از معادله (۷) پیروی می‌کند، که این معادله شبیه به مدل کاسلر است.

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{1 + \mu\phi^2\alpha^2} \quad (۷)$$

در رابطه اخیر، μ بیانگر مقادیر بالایی از کسر حجمی ذرات پخش شده در زمینه بسپاری و مطابق رابطه $\mu = \frac{\pi^2}{16\ln^2\alpha}$ قابل محاسبه است.

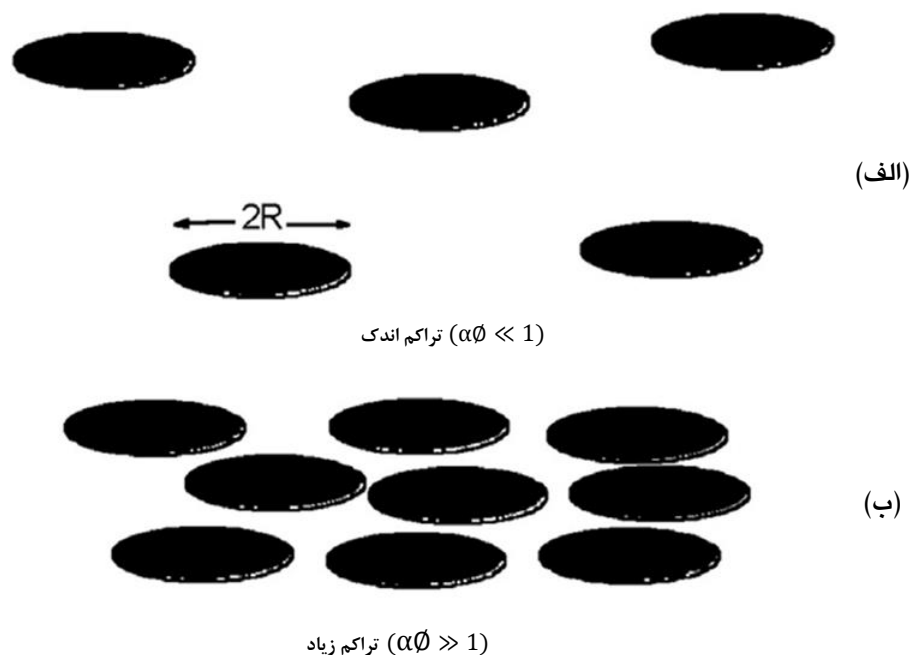
نسبت منظر ذرات روندی کاهشی دارد. محاسبه رخنه‌پذیری در نانوکامپوزیت‌های بسیار- خاکرس دارای ساختار در میان لایه‌ای، بر اساس مدل نیلسن، برای شرایطی بیشتر است که درصد خاکرس کمتر از ۱۰ درصد حجمی باشد [۵۱].

مدل کاسلر^۱ از سایر مدل‌های پیش‌بینی‌کننده رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌ها در حالت آرایش موازی لایه‌های خاکرس است که در مقایسه با مدل نیلسن، پیش‌بینی کاهش سریع نفوذپذیری در مقیاس کوچک را نشان می‌دهد. بر خلاف مدل نیلسن، در مدل کاسلر ذرات خاکرس به صورت پیوسته در کنار هم تصور می‌شوند که از طریق شکاف‌های باریکی از همدیگر جدا شده اند. تفاوت دیگر دو مدل یادشده در نحوه محاسبه نسبت منظر است. در مدل کاسلر، نسبت منظر معادل نصف عرض به ضخامت یک لایه خاکرس در نظر گرفته می‌شود و در واقع نسبت منظر مدل کاسلر نصف مدل نیلسن است. مدل کاسلر در قالب رابطه (۵) بیان شده است [۵۵].

$$\frac{P}{P_0} = (1 + \frac{\alpha^2\phi^2}{1-\phi})^{-1} \quad (۵)$$

یکی دیگر از مدل‌های پیش‌بینی رفتار رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های بسیار- خاکرس در حالت آرایش موازی نانوذرات، مدل فردریکسون^۲ است که در قالب معادله (۶) بیان می‌شود [۵۴]. در این مدل نانوذرات پرکننده به صورت قرصی شکل در نظر گرفته می‌شوند (شکل (۷)). در مدل فردریکسون، هر لایه به صورت قرصی

1. Cussler
2. Fredrickson



شکل ۷. وضعیت قرارگیری نانوذرات قرصی شکل بر اساس مدل فردریکسون در حالت‌های: (الف) تراکم اندک، و (ب) تراکم زیاد نانوکامپوزیت [۵۵].

۲-۳ مدل رخنه‌پذیری در حالت آرایش نامنظم لایه‌های خاکرس

در شرایطی که آرایش لایه‌های خاکرس در نانوکامپوزیت نامنظم باشد (نانوکامپوزیت دارای ساختار در میان لایه‌ای) یا جهت حرکت ماده نفوذکننده عمود بر لایه‌های خاکرس نباشد، بهره‌گیری از مدل‌های پیشین با خطا همراه است و از این رو ارائه مدلی جدید که این آثار در آن لحاظ شده باشد. ضروری است. ارائه مدلی جدید که در آن جهت‌گیری لایه‌های خاکرس لحاظ شده باشد. با معرفی پارامتری جدید تحت عنوان پارامتر S امکان پذیر شده است. در شکل (۸)، سه حالت متعارف جهت‌گیری لایه‌های خاکرس در برابر عبور مواد را مشاهده می‌کنید. در هر سه حالت، جهت نفوذ ماده از بالا به پایین در نظر گرفته شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، در حالت نخست (شکل (۸)-الف)، جهت نفوذ ماده عمود بر صفحات خاکرس است. این حالت دقیقاً بر مدل نیلسن منطبق است. در این حالت مقدار پارامتر S معادل ۱ در نظر گرفته می‌شود. حالت بعدی وقتی پیش می‌آید که لایه‌های موازی خاکرس در راستای جهت نفوذ ماده باشد (شکل (۸)-ب). در این حالت بدیهی

است که مدل نیلسن قابل استفاده نیست و مقدار پارامتر S معادل ۰/۵- در نظر گرفته می‌شود. در حالت سوم، صفحات خاکرس به صورت کاملاً تصادفی و غیر موازی در برابر نفوذ ماده جهت‌گیری کرده‌اند و در این حالت پارامتر S معادل صفر گرفته می‌شود (شکل (۸)-پ). در سایر حالت‌ها که آرایش لایه‌ها موازی و زاویه میانگین جهت‌گیری لایه‌های خاکرس با جهت نفوذ ماده θ باشد، برای محاسبه پارامتر S می‌توان از این رابطه بهره گرفت:

$$S = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \quad (8)$$

با معلوم بودن پارامتر S در حالت‌های مختلف، می‌توان از مدل زیر که تعمیم یافته مدل نیلسن است برای محاسبه میزان رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس در حالت‌های مختلف سود جست:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi}{1 + \frac{\alpha}{3} \frac{3}{2} (S + \frac{1}{2})\phi} \quad (9)$$

ویژگی‌های مواد بسپاری مختلف، توسعه و بهبود داده‌اند. ژو^۱ و همکاران، طی پژوهشی تأثیر عدم تحرک زنجیره‌های بسپاری (ζ) بر قابلیت رخنه‌پذیری در نانوکامپوزیت‌های بسپاری را بررسی کرد و مدل نیلسن را برای این قبیل نانوکامپوزیت‌ها اصلاح کردند. ζ عاملی برای زنجیره‌های بسپاری سخت شده است که مانع رخنه‌پذیری مواد نفوذکننده از نانوکامپوزیت می‌شود و با افزایش میزان آن، نفوذپذیری نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد. عامل دیگری که آن‌ها در اصلاح مدل نیلسن به کار گرفتند، پارامتر H است که حاکی از فاصله بین دو لایه خاکرس است. بر اساس مدل یادشده، نسبت رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت به بسپار خالص در قالب رابطه زیر قابل محاسبه است [۵۷].

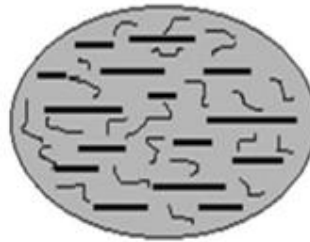
$$\frac{P}{P_0} = \frac{(1-\theta)/\zeta}{1 + \frac{l}{2} \left(\frac{w}{\theta}\right)^{\frac{1}{2}} (w+H)^{\frac{-3}{2}}} \quad (10)$$

در تحقیقی دیگر، بوون^۲ و همکاران با در نظر گرفتن تأثیر فاز بلورین بسپاری بر رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های بسپار-خاکرس، مدل اصلاح شده جدیدی را به صورت زیر پیشنهاد دادند [۶۰].

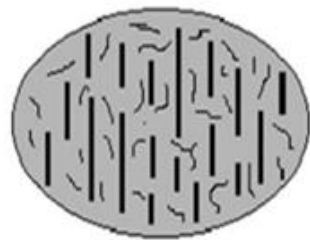
$$\frac{P_{c+n\%MMT}}{P_0} = \left(\frac{1-x_c}{1+\frac{1}{2}x_c}\right) \left(\frac{1-\theta}{1+\frac{a}{2}\frac{2}{3}(s+\frac{1}{2})\theta}\right) \quad (11)$$

در رابطه اخیر، $P_{c+n\%MMT}$ نمایانگر رخنه‌پذیری بسپار نیمه بلورین به همراه میزان خاکرس موجود در آن است. x_c درجه بلورینگی بسپار است. در مطالعات تجربی انجام شده بر روی قابلیت رخنه‌پذیری بخار آب (WVTR) نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-خاکرس نشان‌دهنده دقت نسبتاً بالای مدل ارائه شده است. مطابق شکل (۹) نتایج حاصل از مدل پیشنهاد شده توسط بوون و همکاران با لحاظ کردن مقادیر ۰/۱۵ و ۰/۳، به ترتیب، برای پارامترهای S و x_c با داده‌های تجربی در تطابق است. داده‌های تجربی و نیز نتایج حاصل از مدل ارائه شده نشان داد که در بسپار پلی‌لاکتیک اسید نیمه بلورین، با افزایش درصد خاکرس از صفر به ۵ درصد وزنی، رخنه‌پذیری بخار آب تا بیش از ۲۰ درصد کاهش می‌یابد.

بنابر رابطه بالا، می‌توان پی برد که بیشترین کاهش در نفوذپذیری نانوکامپوزیت‌های بسپار-خاکرس در حالتی که جهت لایه‌های خاکرس عمود بر جهت نفوذ باشند ($S=1$) اتفاق می‌افتد. دلیل این امر، تشکیل مسیر پر پیچ و خم در داخل نانوکامپوزیت است، که مولکول‌های نفوذکننده را ناگزیر به طی مسیری طولانی‌تر می‌کند [۵۶].



(الف)



(ب)



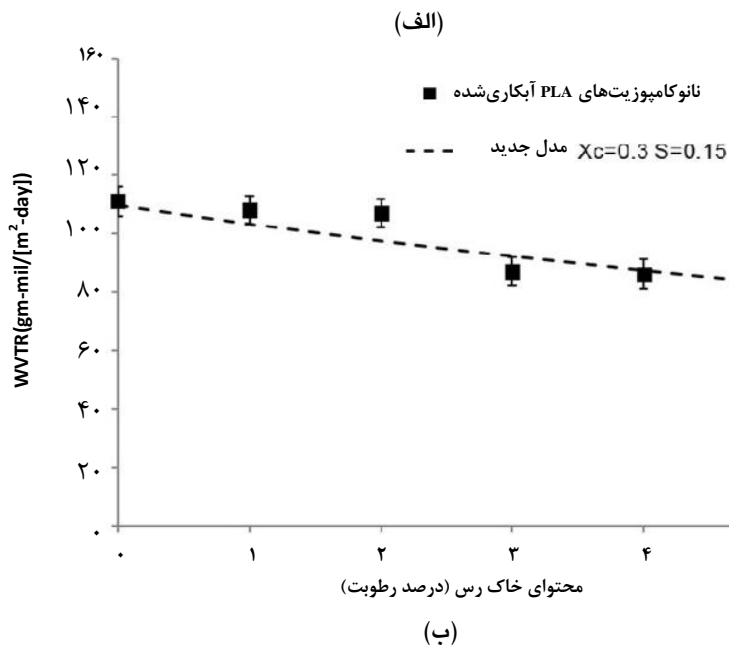
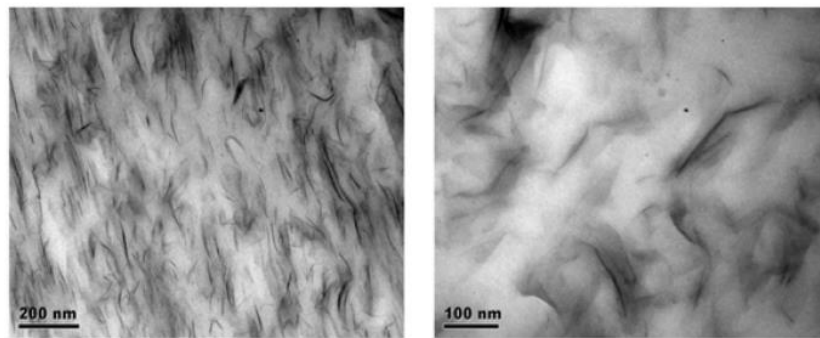
(پ)

شکل ۸. جهت‌گیری‌های مختلف لایه‌های خاکرس در برابر نفوذ مواد از نانوکامپوزیت‌ها [۵۶].

۳-۳ مدل‌های رخنه‌پذیری در حالت‌های خاص

مدل رخنه‌پذیری نیلسن به عنوان مدل پایه در تحلیل رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های بسپار-خاکرس به کار گرفته می‌شود. با این حال، پژوهشگران شکل‌های اصلاح شده این مدل را برای حالت‌های خاص نانوکامپوزیت‌های بسپار-خاکرس، بر اساس

1. Xu
2. Bowen

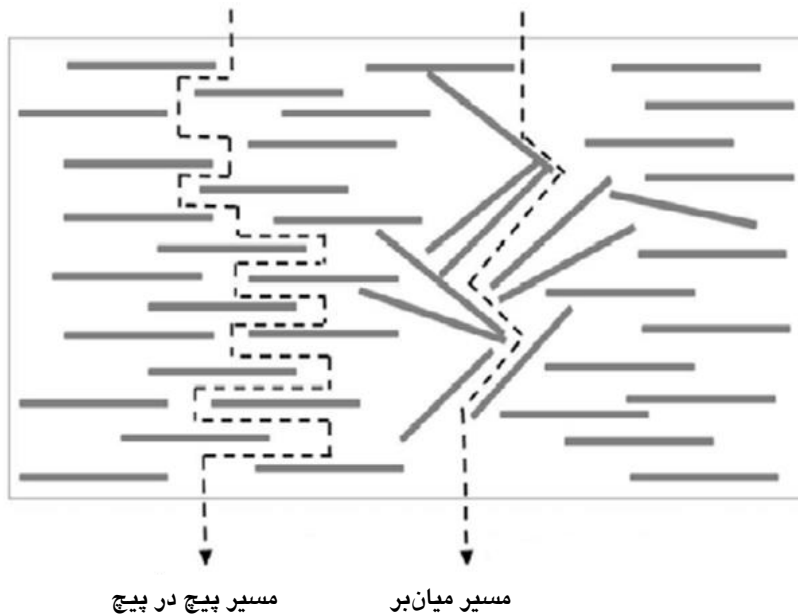


شکل ۹. (الف) تصاویر TEM نانوکامپوزیت پلی لاکتیک اسید حاوی ۳٪ وزنی خاکرس، و (ب) داده‌های تجربی و نتایج حاصل از تأثیر مدل اصلاح شده بوون بر رخنه‌پذیری بخار آب از نانوکامپوزیت‌های پلی لاکتیک اسید-خاکرس [۵۹].

از عوامل مهم تأثیرگذار بر رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس، انباشت لایه‌های خاکرس است. انباشت لایه‌های خاکرس در شرایطی رخ می‌دهد که درصد بالایی از خاکرس در تهیه نانوکامپوزیت به کار رود و به دلیل ایجاد محدودیت در فرایند اختلاط فازهای بسیاری و پرکننده، لایه‌های خاکرس فضای مناسبی برای پخش شدن منظم نداشته باشند. این امر علاوه بر کاهش نسبت منظر نانوذرات، باعث به وجود آمدن حفره‌هایی با مقیاس بزرگ در زمینه بسیاری می‌شود و با ایجاد مسیری کوتاه و میان‌بر برای عبور مواد، در مقایسه با آرایش‌های موازی و تصادفی لایه‌های خاکرس، موجب کاهش مقاومت انتقال جرم و افزایش

رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت می‌شود (شکل (۱۰)). چودالاکیس^۱ و همکاران، با معرفی عاملی جدید تحت عنوان پارامتر N ، مدل‌های ارائه شده برای تبیین رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های دارای آرایش منظم و نامنظم لایه‌های خاکرس را اصلاح کردند. پارامتر N نشان‌دهنده تعداد لایه‌های خاکرس در یک ذره از خاکرس مستقل در نانوکامپوزیت است. بدیهی است که $N=1$ مربوط به حالت لایه‌لایه شدن کامل خاکرس در نانوکامپوزیت است. مدل‌های اصلاح شده چودالاکیس برای نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس دارای آرایش موازی و نامنظم همراه با انباشت لایه‌ها، به ترتیب، در معادلات (۱۲) و (۱۳) بیان شده است [۵۵].

1. Choudalakis



شکل ۱۰. تأثیر انباشت لایه‌های خاک رس بر مسیر نفوذ مواد در نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاک [۵۹].

بین سطحی، عامل فعال سطحی و زنجیره‌های بسیاری است که از این قرار محاسبه می‌شود:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi}{1+\frac{L\phi}{2DN}} \quad (12)$$

عامل B' بیانگر تأثیر نفوذپذیری در تمامی غلظت‌های فاز پرکن است که بر اساس رابطه ذیل قابل محاسبه است:

$$a' = 1 + B' \phi \quad (15) \quad \frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi}{1+\frac{L\phi}{3DN}(s+\frac{1}{2})} \quad (13)$$

در بسیاری موارد، وجود نواحی بین سطحی خالی بین فازهای زمینه بسیاری و پرکن که از نحوه برهمکنش میان عوامل فعال سطحی اصلاح‌کننده سطح خاک رس و زنجیره‌های بسیاری تشکیل می‌شود، تأثیر مستقیمی بر رخنه‌پذیری از نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاک رس اصلاح شده دارد. سورنتینو^۱ و همکاران بر اساس معادله (۱۴) با در نظر گرفتن نواحی بین سطحی، مدل جدیدی به صورت زیر ارائه کردند:

$$B' = \frac{V_s}{V_f} \cdot \frac{D_s}{D_0} - \frac{V_s + V_f}{V_f} \quad (16)$$

در رابطه اخیر، D_0 ضریب نفوذ زمینه بسیاری، V_s حجم بین سطحی و V_f حجم نانو لایه‌ها را نشان می‌دهد. در مواقعی که مقدار $\frac{V_s}{V_f}$ اندک باشد و همچنین در حالت ($B' = -1$) و ($a' = 1 + \phi$)، اندازه‌گیری مقادیر V_s و D_c دشوار است [۶۰].

در جدول (۲)، پارامترهای به کار رفته در معرفی مدل‌های ریاضی در این مقاله به همراه علایم اختصاری آن‌ها درج شده است.

$$\frac{D_c}{D_m} = \frac{a'}{\tau} \quad (14)$$

در رابطه اخیر، D_c ضریب نفوذ نسبی نانوکامپوزیت، D_m ضریب نفوذ نسبی زمینه بسیاری و a' تأثیر برهمکنش میان مناطق

1. Sorrentino

جدول ۲. پارامترهای به‌کار رفته در مدل‌های پیش‌بینی‌کننده رفتار رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌ها.

علامت اختصاری	پارامتر
P	رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت
P_0	رخنه‌پذیری بسیار خالص
\emptyset	کسر حجمی نانولایه‌ها
a	نسبت منظر نانوذرات
R	شعاع
L	طول
W	ضخامت
S	جهت‌گیری لایه‌های خاکرس
ζ	زنجیره‌های بسیار سخت‌شده
H	فاصله بین دو لایه خاکرس
N	تعداد لایه‌های خاکرس
$P_{c+n\%MMT}$	رخنه‌پذیری بسیار نیمه بلورین و خاکرس
D_c	ضریب نفوذ نسبی در نانوکامپوزیت
D_m	ضریب نفوذ نسبی زمینه بسیار
a'	برهمکنش میان مناطق بین سطحی
D_0	ضریب نفوذ بسیار خالص
V_s	حجم بین سطحی
V_f	حجم نانو لایه‌ها

پرکننده خاکرس بر رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس لحاظ شده است. از مهمترین خواص خاکرس که در تدوین مدل‌های ریاضی مورد توجه قرار گرفته، می‌توان به میزان، اندازه ذرات، جهت‌گیری و انباشت ذرات و لایه‌های خاکرس موجود در نانوکامپوزیت اشاره کرد. در خصوص ویژگی‌های فاز بسیاری که در ارائه مدل‌های رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس در نظر گرفته شده، نیز می‌توان از میزان بلورینگی و سخت شدن زنجیره‌های بسیاری یاد کرد. مدل‌های ریاضی نشان می‌دهند که با افزایش نسبت منظر و کسر حجمی نانوذرات پخش شده خاکرس در زمینه بسیاری، رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس به نحو چشمگیری کاهش می‌یابد. با این حال، چالش اساسی در خصوص بهره‌گیری از مدل‌های ارائه شده برای پیش‌بینی میزان رخنه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس، تعیین دقیق برخی پارامترهای موجود در مدل‌ها از قبیل مقدار واقعی نسبت منظر ذرات خاکرس و جهت‌گیری لایه‌های آن در نانوکامپوزیت است.

مراجع

- [1] Thostenson, E. T., Ren, Z., Chou, T. W., "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites, a review", *Compos. Sci. Technol.*, 61, 1899-1912, (2001).
- [2] Zilg, C., Dietche, F., Hoffman B., Dietrich, C., Mulhaupt, R., "Nanofillers based upon organophilic layered silicates", *Macromol. Symp.*, 169, 65-77, (2001).
- [3] Utracki, L. A., "Clay-containing polymeric nanocomposites (Volume 1)", *Rapra Technology, UK.*, (2004).
- [4] Joshi, M., Bhattacharyya, A., "Nanotechnology - a new route to high-performance functional textiles", *Text. Prog.*, 43, 155-233, (2011).
- [5] Uhi, F. M., Davuluri, S. P., Wong, S. C., Webster, D. C., "Polymer films possessing nanoreinforcements via organically modified layered silicate", *Chem. Mater.*, 16, 1135-1142, (2004).
- [6] Ray, S. S., Okamoto, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites. a review from preparation to processing", *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539-1641, (2003).
- [7] Duncan, T. V., "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors", *J. Colloid. Interface Sci.*, 363, 1-24, (2011).

۴. نتیجه‌گیری کلی

افزودن لایه‌های نفوذناپذیر خاکرس به زمینه‌های بسیاری به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس موجب تغییر در نفوذپذیری آن‌ها می‌شود. دلیل این امر به عملکرد سدگونه لایه‌های خاکرس به عنوان سدهایی نفوذناپذیر و همچنین ایجاد مسیرهای پیچ‌در-پیچ در برابر عبور مواد در نانوکامپوزیت‌های بسیار-خاکرس مربوط است. طی سال‌های اخیر، پژوهش‌های مختلفی در خصوص تحیل ریاضی و مدل‌سازی نفوذپذیری این دسته از مواد نانوکامپوزیتی انجام و مدل‌های ریاضی مختلفی در این خصوص پیشنهاد شده است. در مدل‌های ارائه شده، تأثیر خواص و ویژگی‌های فاز بسیاری و فاز

- [8] Carrera, M. C., Erdm, E., Destefanis, H. A., "Barrier properties and structural study of nanocomposite of HDPE/montmorillonite modified with polyvinylalcohol", *J. Chem.*, 679567, (2013).
- [9] Chen-Yang, Y. W., Lee, Y. K., Chen, Y. T., Wu, J. C., "High improvement in the properties of exfoliated PU/clay nanocomposites by the alternative swelling process", *Polymer*, 48, 2969-2979, (2007).
- [10] Feldman, D., "Polymer nanocomposite barriers", *J. Macromol. Sci. A*, 50, 441-448, (2013).
- [11] Maji, P. K., Das, N. K., Bhowmick, A. K., "Preparation and properties of PU nanocomposites of novel architecture as advanced barrier materials", *Polymer*, 51, 1100-1110, (2009).
- [12] Xiang, C., Cox, P. J., Kukovecz, A., Genorio, B., Hashim, D. P., Yan, Zh., Peng, Zh., Hwang, Ch.-Ch., Ruan, G., Samuel, E. L. G., Sudeep, P. M., Konya, Z., Vajtai, R., Ajayan, P. M., Tour, J. M., "Functionalized low defect graphene nanoribbons and PU composite film for improved gas barrier and mechanical performances", *ACS Nano*, 7, 10380-10386, (2013).
- [13] Madhavan, K., Gnanasekaran, D., Reddy, B. S. R., "Poly (dimethylsiloxane-urethane) membranes: Effect of linear siloxane chain and caged silsesquioxane on gas transport properties", *J. Polym. Res.*, 18, 1851-1861, (2011)
- [14] Yoo, B. M., Shin, H. J., Yoon, H. W., Park, H. B., "Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 39628, (2014).
- [15] Huang, H. D., Ren, P. G., Xu, J. Z., Xu, L., Zhong, G. J., Hsiao, B. S., Li, Z. M., "Improved barrier properties of poly(lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets", *J. Membr. Sci.*, 464, 110-118, (2014).
- [16] Li, B., Zhong, W. H., "Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites", *J. Mater. Sci.*, 46, 5595-5614, (2011).
- [17] Kato, M., Usuki, A., Okada, A., "Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds", *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1781-1785, (1997).
- [18] Sirousazar, M., Yari, M., Achachlouei, B. F., Arsalani, J., Mansoori, Y., "Polypropylene/montmorillonite nanocomposites for food packaging", *e-Polymers*, 7, 027, (2007).
- [19] Devaux, E., Rochery M, Bourbigot S., "Polyurethane/clay and polyurethane/POSS nanocomposites as flame retarded coating for polyester and cotton fabrics", *Fire Mater.*, 154, 149-54, (2002).
- [20] Yoon, K. B., Sung, H. D., Hwang, Y. Y., Noh, S. K., Lee, D. H., "Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation", *Appl. Clay Sci.*, 381, 1-8, (2007).
- [21] Shaabani, Y., Sirousazar, M., Kheiri, F., "Crosslinked swellable clay/egg white bionanocomposites", *Appl. Clay Sci.*, 126, 287-296, (2016).
- [22] Moniruzzaman, M., Winey, K. I., "Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes", *Macromolecules*, 39, 5194-5205, (2006).
- [23] Usuki, A., Hasegawa, N., Kato, M., Kobayashi, S., "Polymer-clay nanocomposites. in: inorganic polymeric nanocomposites and membranes", *Adv. Polym. Sci.*, 179, 135-195, (2005).
- [24] Kokabi, M., Sirousazar, M., Hassan, Z. M., "PVA-clay nanocomposite hydrogels for wound dressing", *Eur. Polym. J.*, 43, 773-781, (2007).
- [25] Gurses, A., "Introduction to polymer-clay nanocomposites", Pan Stanford, New York, (2015).
- [26] Yan, L., Xu, Z., Wang, X., "Synergistic effects of organically modified montmorillonite on the flame-retardant and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings", *Prog. Organic Coatings*, 122, 107-118, (2018).
- [27] Kalendova, A., Merinska, D., Gerard, J. F., Slouf, M., "Polymer/clay nanocomposites and their gas barrier properties", *Polym. Compos.*, 34, 1418-1424, (2013).
- [28] Park, Y. T., Qian, Y., Lindsay, C. I., Nijs, C., Camargo R. E., Stein A., Macosko, C. W., "Polyol-assisted vermiculite dispersion in PU nanocomposites", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 3054-3062, (2013).
- [29] Tortora, M., Gorrasi, G., Vittoria, V., Galli, G., Ritrovati, S., Chiellini, E., "Structural characterization and transport properties of organically modified montmorillonite/PU nanocomposites", *Polymer*, 43, 6147-6157, (2002).
- [30] Lagaly, G., "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds", *Solid State Ionics*, 22, 43-51, (1986).
- [31] Vaia, R. A., Teukolsky, R. K., Giannelis, E. P., "Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates", *Chem. Mater.*, 6, 1017-1022, (1996).
- [32] Nguyen, Q. T., Baird, D. G., "Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties", *Adv. Polym. Tech.*, 25, 270-285, (2006).
- [33] Chien, A. T., Lin, K. F., "Morphology and permeability of exfoliated PVAc-MMT nanocomposite films cast from soap-free emulsion-polymerized latex", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 45, 5583-5589, (2007).
- [34] Pandey, J. K., Reddy, K. R., Mohanty, A. K., Misra, M., "Handbook of polymernanocomposites. processing, performance and application (Volume A)", Springer, (2013).
- [35] Liang, Y., Cao, W., Li, Z., Wang, Y., Wu, Y., Zhang, L., "A new strategy to improve the gas barrier property of isobutylene-isoprene rubber/clay nanocomposites", *Polym. Test.*, 27, 270-276., (2008).

- [36] Unalan, I. U., Cerri, G., Marcuzzo, E., Cozzolino, C. A., Farris, S., "Nanocomposite films and coatings using inorganic nanobuilding blocks (NBB): current applications and future opportunities in the food packaging sector", *RSC Adv.*, 4, 29393-29428, (2014).
- [37] Parmoor, S., Sirousazar, M., Kheiri, F., Kokabi, M., "Nanoclay and Cu nanoparticles loaded polyethylene nanocomposites for natural gas transfer applications", *J. Macromol. Sci.*, 55, 331-343, (2016).
- [38] Crank, J., Park, G. S., "Diffusion in polymers", London Academic Press, (1968).
- [39] Zhang, G., Lee, P. C., Jenkins, S., Dooley, J., Baer, E., "The effect of confined spherulite morphology of high-density polyethylene and polypropylene on their gas barrier properties in multilayered film systems", *Polymer*, 55, 4521-4530, (2014).
- [40] George, S. C., Thomas, S., "Transport phenomena through polymeric systems", *Prog. Polym. Sci.*, 26, 985-1017, (2001).
- [41] Siracusa, V., "Food packaging permeability behaviour: A report", *Int. J. Polym. Sci.*, 302029, (2012).
- [41] Bharadwaj, R. K., "Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites", *Macromolecules*, 34, 9189-9192, (2001).
- [42] Alexandre, B., Langevin, D., Mederic, P., Aubry, T., Couderc, H., Nguyen, Q. T., Saiter, A., Marais, S., "Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects", *J. Membr. Sci.*, 328, 186-204, (2009).
- [43] Mittal, V., "Gas permeation and mechanical properties of polypropylene nanocomposites with thermally-stable imidazolium modified clay", *Eur. Polym. J.*, 43, 3727-3736, (2007).
- [44] Koh, H. C., Park, J. S., Jeong, M. A., Hwang, H. Y., Hong, Y. T., Ha, S. Y., Nam, S. Y., "Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes", *Desalination*, 233, 201-209, (2008).
- [45] Giannakas, A., Spanos, C. G., Kourkoumelis, N., Vaimakis, T., Ladavos, A., "Preparation, characterization and water barrier properties of PS/organomontmorillonite nanocomposites", *Eur. Polym. J.*, 44, 3915-3921, (2008).
- [46] Alix, S., Follain, N., Tenn, N., Alexandre, B., Bourbigot, S., Soulestin, J., Marais, S., "Effect of highly exfoliated and oriented organoclays on the barrier properties of polyamide 6 based nanocomposites", *J. Phys. Chem.*, 116, 4937-4947, (2012).
- [47] Sanchez-Garcia, M. D., Gimenez, E., Lagaron, J. M., "Novel PET nanocomposites of interest in food packaging applications and comparative barrier performance with biopolyester nanocomposites", *J. Plast. Film Sheeting*, 23, 133-148, (2007).
- [48] Gaume, J., Taviot-Gueho, C., Cros, S., Rivaton, A., Therias, S., Gardette, J. L., "Optimization of PVA clay nanocomposite for ultra-barrier multilayer encapsulation of organic solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 99, 240-249, (2012).
- [49] Osman, M. A., Rupp, J. E., Suter, U. W., "Gas permeation properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, 15, 1298-1304, (2005).
- [50] Laufer, G., Kirkland, C., Cain, A. A., Grunlan, J. C., "Clay-chitosan nanobrick walls: completely renewable gas barrier and flame-retardant nanocoatings", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 1643-1649, (2012).
- [51] Nielsen, L. E., "Models for the permeability of filled polymer system", *J. Macromol. Sci.*, 5, 929-942, (1967).
- [52] Cui, Y., Kundalwal, S. I., Kumar, S., "Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites", *Carbon*, 98, 313-333, (2016).
- [53] Cussler, E. L., Hughes, S. E., Ward, W. J., Aris, R., "Barrier membranes", *J. Membr. Sci.*, 38, 161-174, (1988).
- [54] Fredrickson, G. H., Bicerano, J., "Barrier properties of oriented disk composites", *J. Chem. Phys.*, 110, 2181, (1999).
- [55] Choudalakis, G., Gotsis, A. D., "Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review", *Eur. Polym. J.*, 45, 967-984, (2009).
- [56] Wilson, R., Plivelic, T. S., Aprem, A. S., Ranganathaiagh, C., Anil Kumar, S., Thomas, S., "Preparation and characterization of EVA/Clay nanocomposites with improved barrier performance", *J. Appl. Polym. Sci.*, 123, 3806-3818, (2012).
- [57] Xu, B., Zheng, Q., Song, Y., Shangguan, Y., "Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites Effects of clay layers", *Polymer*, 47, 2904-2910, (2006).
- [58] Tan, B., Thomas, N. L., "Tortuosity model to predict the combined effects of crystallinity and nano-sized clay mineral on the water vapour barrier properties of polylactic acid", *Appl. Clay Sci.*, 141, 46-54, (2017).
- [59] Tan, B., Thomas, N. L., "A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites", *J. Membr. Sci.*, 514, 595-612, (2016).
- [60] Joshi, M., Adak, B., Butola, B. S., "Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: a review on synthesis, characterization and potential applications", *Prog. Mater. Sci.*, 97, 230-282, (2018).