



تهیه نانوکامپوزیت های پلی یورتان - خاک رس: بررسی پراکنش خاک رس اصلاح شده در پلی تترا متیلن اتر گلیکول

Preparation of Polyurethane/Clay Nanocomposites: Investigating the Dispersion of Organoclays in PTMEG

بابک کفاشی^{۱*}، فاطمه پورسنگ^۱، سید احسان سنبلستان^۲

۱- تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۳۶۵/۴۵۶۳

۲- تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مکانیک، صندوق پستی ۱۶۸۴۶/۱۳۱۱۴

دریافت: ۸۵/۵/۱۶، پذیرش: ۸۶/۲/۵

چکیده

پراکنش مناسب نانوذرات در زمینه پلیمر عامل تعیین کننده خواص نهایی نانوکامپوزیت های پلیمری است. در این پژوهش، نحوه پراکنش خاک رس اصلاح شده در پلیمر PTMEG بررسی شده است که یکی از پلی ال های رایج به عنوان ماده اولیه در صنعت پلی یورتان است. این بررسی در سه مقیاس نانو، میکرو و ماکرو به ترتیب با استفاده از آزمایش های تفرق پرتو X، رئومتری و مشاهده ظاهری برای سه نوع خاک رس کلویزیت ۱۰A، ۹۳A و ۳۰B انجام شد. نتایج آزمایش های تفرق پرتو X نشان می دهد که فاصله بین لایه ها در هر سه نوع خاک رس اصلاح شده پس از افزودن پلی ال افزایش می یابد، ولی این افزایش در مورد کلویزیت ۳۰B بیشتر از دو نوع دیگر است. نتایج آزمایش های رئومتری نیز نشان می دهد که کلویزیت ۳۰B نسبت به دو نوع دیگر ساختار محکمتری در پلی ال ایجاد می کند. همچنین، مشاهده ظاهری پایداری تعلیق های مختلف تأیید کرد که تعلیق کلویزیت ۳۰B در پلی ال پایدارتر است.

واژه های کلیدی

نانوکامپوزیت، خاک رس اصلاح شده، پلی ال، رئومتری، پراکنش

Key Words

nanocomposite, organoclay, polyol, rheometry, dispersion

مقدمه

گرمایی و مکانیکی را به طور قابل ملاحظه ای افزایش می دهند. ایجاد این خواص به دلیل وجود سطوح برهم کنش بزرگ نانوپرکننده و زمینه پلیمری است.

خاک رس معدنی از نانوصفحاتی با طول حدود ۱-۵ μm و ضخامت ۱ nm تشکیل شده

خاک های رس اصلاح شده به دلیل ایجاد خواص رئولوژیکی مناسب به مقدار گسترده ای در ساخت مواد آرایشی، جواهرات و صنایع رنگ مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. وجود خاک های رس اصلاح شده در پلیمرها خواص نفوذناپذیری در برابر گاز و مقاومت

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: kaffashi@ut.ac.ir

پلی یورتانی می توان استفاده کرد. این تعلیق در سه اندازه مختلف زیر مطالعه و بررسی شده است [۱]:

۱- در مقیاس نانو با مشاهده فاصله بین لایه‌ها: به علت زیادتر بودن انرژی سطحی پلی ال نسبت به انرژی سطحی خاک رس اصلاح شده، زنجیرهای پلی ال در راستای افزایش فاصله بین لایه‌های خاک رس جاداده می شوند. باز شدن لایه‌ها نشان دهنده پراکنش مناسب خاک رس اصلاح شده در پلی ال است.

۲- در مقیاس میکرو با مطالعه رفتار رئولوژی تعلیق: ژل‌ها به واسطه نفوذ ریزژل‌ها شکل می گیرند که این ریزژل‌ها بر پایه توده چند صفحه‌ای خاک رس اصلاح شده تقویت شده‌اند. ساختار این ژل‌ها با اندازه گیری خواص ویسکوالاستیک، سفتی و تنش جریان ژل، بررسی می شود.

۳- در مقیاس ماکرو با بررسی رسوب ذرات خاک رس اصلاح شده در حلال: نفوذ پلی ال بین صفحات خاک رس تورم خاک را موجب می شود. در اصل یون‌های نفوذ کرده بین لایه‌ها به شکل زنجیر در آمده و ساختار نهایی تعلیق را می سازند.

در این پژوهش، آزمایش تفرق پرتو X و آزمایش‌های رئومتری به عنوان دو روش اول و مشاهده ظاهری تعلیق در زمان‌های مختلف به عنوان روش سوم انجام شده است. همچنین، برای بررسی عوامل تغییر داده شده و اثر آنها، انواع مختلف خاک رس اصلاح شده با درصد‌های وزنی مختلف ترکیب شدند.

مواد

از انواع مختلف مونت موریلونیت آلی دوست با نام تجاری کلوزیت (Cloisite) ساخت Southern Clay Products استفاده شده است. تفاوت این خاک‌های رس در تنوع یون‌های آلکیل آمونیوم اصلاح کننده است. این خاک‌های رس اصلاح شده با واکنش تبادل یون بین مونت موریلونیت سدیم دار و یون‌های چهارگانه آمونیوم کلرید متفاوت اصلاح می شوند. مشخصات خاک‌های رس اصلاح شده و ساختار آنها در جدول ۱ آورده شده است. در این جدول نتایج آزمایش تفرق پرتو X مواد خالص نیز آورده شده است تا در بخش‌های بعدی برای درک تفاوت فاصله بین لایه‌ها به کار گرفته شود.

پلی ال استفاده شده برای پراکنش خاک رس اصلاح شده در آن، پلی تترامیلن گلیکول (PTMEG) ساخت Aldrich است. در جدول ۲ مشخصات و ساختار این پلی ال آمده است.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، دستگاه WAXD مدل Philips و رئومتر Physica مدل MCR۳۰۰ ساخت شرکت Anton Paar به کار گرفته شد.

است که این ساختار منجر به ایجاد نسبت شکلی بالایی حدود ۵۰۰-۱۰۰۰ می شود. برای دست یابی به بیشترین ناحیه بین سطحی و در نتیجه بهبود خواص در مقیاسه با ریزکامپوزیت‌های معمول، در ساخت نانو کامپوزیت‌ها باید نانولایه‌های ساده خاک رس یا ترکیب چندلایه‌ای صفحات خاک رس اصلاح شده به طور یکنواخت در زمینه پخش شوند و به حالت تجمع یافته در زمینه شکل نگیرند.

از مزایای نانو کامپوزیت‌های پلیمر - خاک رس می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- درصد خیلی کم خاک رس (بین ۲ تا ۵ درصد وزنی) که آن را از لحاظ اقتصادی مورد توجه قرار داده است.

- بهبود خواص مکانیکی مانند سفتی و استحکام بیشتر [۲]،

- بهبود خواص نفوذ ناپذیری در برابر گازها [۳] و

- بهبود خواص گرمایی مانند بازدارندگی اشتعال و افزایش دمای واپیچی گرمایی [۴].

روش‌های مختلفی برای پراکنش نانوصفحات خاک رس در پلیمر وجود دارد که توسط روبویس و الکساندر [۵] به طور مشروح توضیح داده شده است. این روش‌ها عبارتند از:

- پلیمر شدن در جای (in situ) مونومرهایی که ابتدا در بین لایه‌های سیلیکات جا داده شده‌اند.

- ترکیب با محلول پلیمری و

- جادادن پرکننده در حالت مذاب پلیمرهای گرمانرم.

در این پژوهش، روشی مشابه روش دوم برای ساخت نانو کامپوزیت‌ها مد نظر قرار گرفته است. در روش یاد شده به جای حلال‌های شیمیایی، از الکل‌های پلیمری (پلی ال‌ها) به عنوان یکی از اجزای سازنده پلیمر استفاده می شود. نانویودرها ابتدا در پلی ال مخلوط می شوند، سپس بعد از پراکنش به پلیمر اضافه می شوند. بدیهی است در این حالت دیگر نیازی به خروج حلال (پلی ال) از سامانه نیست.

با توجه به اهمیت نحوه پراکنش خاک رس اصلاح شده در حلال قبل از ورود به پلیمر، تا به حال مطالعات زیادی به کمک آزمایش‌های تفرق پرتو X و رئومتری روی این محلول‌ها انجام شده است. مطالعات پژوهشگران نشان می دهد که خاک‌های رس اصلاح شده‌ای که طول زنجیر کربنی اصلاح کننده آنها بیشتر از ۱۲ اتم کربن باشد، به راحتی در پلی ال‌های رایج در ساخت پلی یورتان‌ها به عنوان زنجیرافزا یا شبکه‌ای کننده مانند اتیلن گلیکول، پلی اتیلن گلیکول و پلی پروپیلن گلیکول پراکنده می شوند [۶].

در این مطالعه، هدف بررسی چگونگی پراکنش خاک رس اصلاح شده در پلی تترامیلن گلیکول (PTMEG) است، زیرا از این تعلیق در ساخت نانو کامپوزیت‌های پلیمری به ویژه نانو کامپوزیت‌های پایه

جدول ۱- مشخصات و ساختار انواع خاک رس استفاده شده در این پژوهش.

نام تجاری خاک رس اصلاح شده	ساختار شیمیایی	اصلاح کننده آلی	غلظت اصلاح کننده (خاک ۱۰۰g/۱۰۰g)	نتایج تفرق پرتو X $d_{(hkl)}$ (Å)
کلویزیت A ۱۰		2MBHT ^(۱)	۱۲۵	۱۹۲
کلویزیت A ۹۳		M2HT ^(۲)	۹۰	۲۳/۶
کلویزیت B ۳۰		MT2EtOH ^(۳)	۹۰	۱۷۵

(۱) 2MBHT: dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium

(۲) M2HT: methyl, dihydrogenated tallow ammonium

(۳) MT2EtOH: methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium

میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) است.

در روش اول با تخمین بسیار خوبی فاصله بین لایه‌های سیلیکات ذرات خاک رس معین می‌شود. زاویه 2θ تفرق پرتو X بین ۱ و ۱۰ درجه تغییر می‌کند. زاویه‌ای که در آن نمودار مربوط به تفرق پرتو X روی محلول PTMEG و خاک رس اصلاح شده دارای پیک است، نشان دهنده فاصله بین لایه‌هاست. مقدار فاصله بین لایه‌ها به راحتی از معادله (۱) محاسبه می‌شود:

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta \quad (1)$$

دستگاه WAXD استفاده شده با جریان ۴۰mA و ولتاژ ۵۰ kV کار می‌کند. طول موج پرتو تابانده شده ۷۵۴ Å است. از آنجا که نمونه‌ها به حالت محلول بودند، از دستگاه XRD استفاده شد که در آن محل قرارگیری نمونه‌ها ثابت و بدون حرکت بوده است.

اگر در ترکیب خاک رس اصلاح شده و PTMEG، لایه‌های خاک رس به خوبی از هم جدا شوند و زنجیرهای PTMEG در بین لایه‌ها نفوذ کنند، پراکنش مناسبی از خاک رس در نانوکامپوزیت نهایی ایجاد

روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

در این پژوهش، اثر تغییر درصد وزنی خاک رس نیز بررسی شده است. بنابراین، بر اساس درصد وزنی ترکیب مورد نظر، خاک رس توزین شد و به مدت ۱ h در گرمخانه‌ای با دمای ۸۰°C قرار گرفت.

پس از خشک کردن، ذرات خاک رس در ۵۰g پلی‌تترامتیلن گلیکول‌اتر با هم‌زن مکانیکی معمولی به مدت ۳۰ min در دمای محیط مخلوط شدند. شایان ذکر است که هنگام استفاده از PTMEG باید سعی شود رطوبت و ذرات هوا به آن نفوذ نکنند. به این ترتیب، نمونه‌ها با افزودن انواع مختلف خاک رس با درصدهای وزنی متفاوت به PTMEG تهیه شدند.

آزمون تفرق پرتو X

تاکنون دو روش برای تحلیل نانوکامپوزیت‌های پلیمری در مقیاس نانو ارائه شده است. آسان‌ترین و اولین روش، استفاده از تابش پرتو X است که روش WAXD نامیده می‌شود و روش دوم به کارگیری

جدول ۲- مشخصات و ساختار پلی‌ال استفاده شده در این پژوهش.

نام تجاری پلی‌ال	ساختار شیمیایی	چگالی (g/mL)	گرانروی در ۴۰°C (mPa.s)	وزن مولکولی (g/mL)
PTMEG	$HO(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_nH$	۰/۹۷۴	۲۶۰-۳۲۰	۱۰۰۰

اثر سرعت برش بر گرانروی

در این آزمایش رفتار غیرخطی محلول به دست آمده بررسی می شود. در این حالت گرانروی ترکیب بر حسب سرعت برش رسم می شود. بسامد چرخش در 1 rad/s ثابت نگه داشته می شود. سرعت برش در بازه 10^{-2} تا 10^{-1} تغییر می کند.

مشاهده ظاهری ترکیب

تمام تعلیق های آماده شده با خاک های رس در درصدهای وزنی مختلف به وسیله هم زن مکانیکی در مدت زمان یکسان مخلوط می شوند. تعلیق ها در شرایط یکسان نگهداری می شوند و بعد از مدت زمان های 1، 2 و 4 هفته بررسی می شوند. مشاهدات ثبت و از مطالعه آنها پایداری تعلیق ها استخراج می شود. این روشی مناسب برای بررسی خواص تعلیق ها در مقیاس ماکرو است.

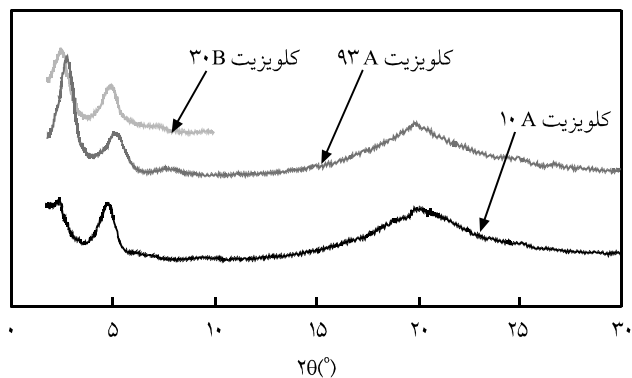
نتایج و بحث

در این پژوهش، اثر نوع خاک رس اصلاح شده و مقدار درصد وزنی آن در تعلیق بر خواص ساختاری نانوکامپوزیت بررسی شده است. این موضوع در انتخاب ماده مناسب برای ترکیب با پلی ال و ساخت نانوکامپوزیت نهایی مفید است.

اثر نوع خاک رس اصلاح شده

آزمایش تفرق پرتو X

در شکل 1 نتایج آزمایش تفرق پرتو X برای انواع مختلف خاک رس اصلاح شده و پراکنده شده در PTMEG آورده شده است. همان طور که



شکل 1- نتایج آزمایش تفرق پرتو X برای خاک های رس اصلاح شده مختلف و حل شده در PTMEG با وزن مولکولی 1000.

می شود. بنابراین، فاصله به دست آمده از این آزمایش عاملی تعیین کننده و مهم است.

آزمون خواص مکانیکی - دینامیکی

آزمایش های رئومتر از دسته آزمایش های بررسی خواص مربوط به ریزساختارهاست [1]. به عبارت دیگر، بررسی مواد در اندازه میکرو به این روش انجام می شود. آزمایش ها، به وسیله رئومتر با صفحات موازی با قطر 5 cm در دمای 40°C انجام شد. فاصله بین دو صفحه که محلول در آن قرار می گیرد، 2 mm بوده است. به وسیله این دستگاه انواع مختلف آزمایش های رئومتر قابل بررسی است که آزمایش های انجام شده به شرح زیر است:

جاروب تنش

در این آزمایش، نمودارهای G' و G'' در بسامد ثابت 1 rad/s بر حسب تنش برشی اعمالی (τ) در بازه $100-1000 \text{ Pa}$ رسم می شوند. برای هر یک از ترکیبات می توان τ_{flow} ارائه کرد که پس از آن تنش، سیال همانند مایع جریان می یابد.

جاروب بسامد

در این آزمایش، اثر تغییر بسامد چرخش بر G' و G'' بررسی می شود. بسامد در بازه $100-1000 \text{ rad/s}$ تغییر می کند. نوع رفتار جریان اعم از نیوتنی و غیرنیوتنی بودن ترکیب در این آزمایش مشخص می شود.

جاروب کرنش

آزمایش دینامیکی - مکانیکی جاروب کرنش خواص ریزساختاری ماده را با افزایش کرنش اندازه گیری می کند. تغییرات مدول ذخیره (G')، که نشان دهنده رفتار کشسان ماده و تغییرات مدول اتلاف (G'')، که نشان دهنده رفتار گرانیو ماده است، در برابر افزایش کرنش ارائه می شوند. بازه تغییرات کرنش 0.2 تا 100 درصد و بسامد در این حالت ثابت و برابر 1 rad/s است. خطی بودن نمودارهای رسم شده نشان از کشسان بودن ترکیب است.

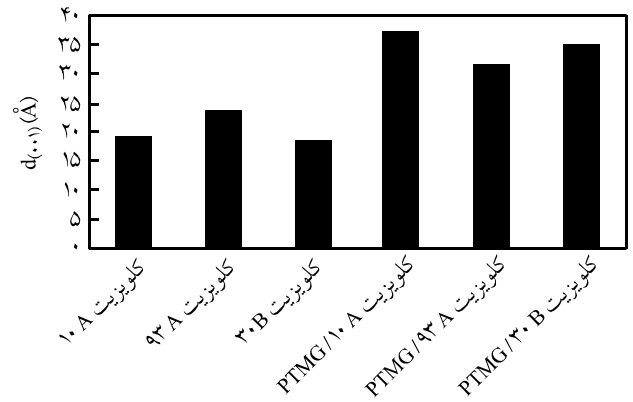
جاروب زمان

به دلیل پتانسیل شبه جامد و تبدیل آرام آن به حالت سیال، تاریخچه ساختار نمونه ها نیز کنترل شده است. این روش با اعمال سرعت برش کم ($\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$) به ترکیب در مدت زمانی معین (5 min)، سپس زیاد کردن این سرعت برش تا $\dot{\gamma} = 0.5 \text{ s}^{-1}$ در فاصله زمانی 10 min و در انتها کاهش دوباره سرعت برش به مقدار اولیه ($\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$) در مدت زمان 5 min است. اعمال این روش، مدت زمان مورد نیاز را برای واپاشی و بازیابی ساختار تعلیق نشان می دهد.

($d_{(0.1)}$) دارد. برای مشاهده و مقایسه بهتر فاصله بین لایه‌های خاک رس با تعویض نوع خاک رس اصلاح شده، نمودار میله‌ای در شکل ۲ رسم شده است. در این نمودار به طور مستقیم فاصله بین لایه‌ها نشان داده شده است. همین‌طور در کنار تعلیق‌های موجود، فاصله بین لایه‌های ذرات خاک رس خالص نیز برای مقایسه نشان داده شده است.

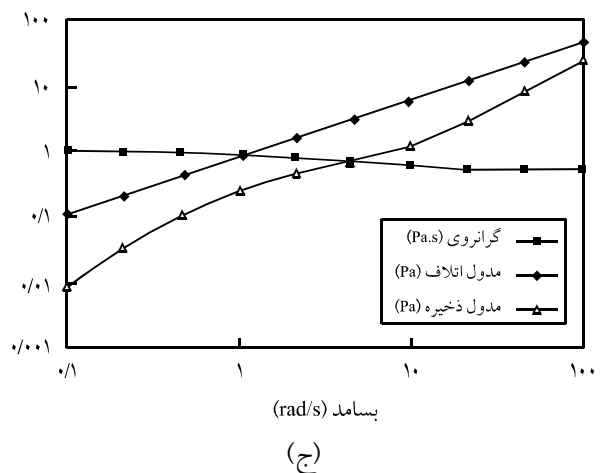
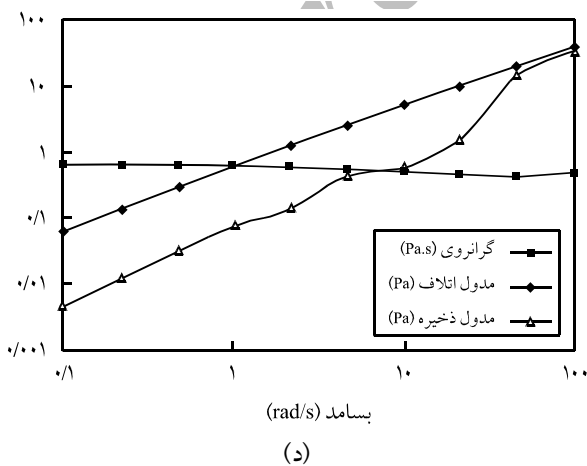
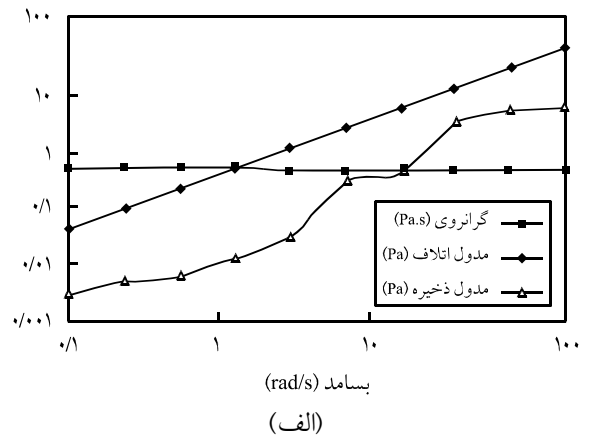
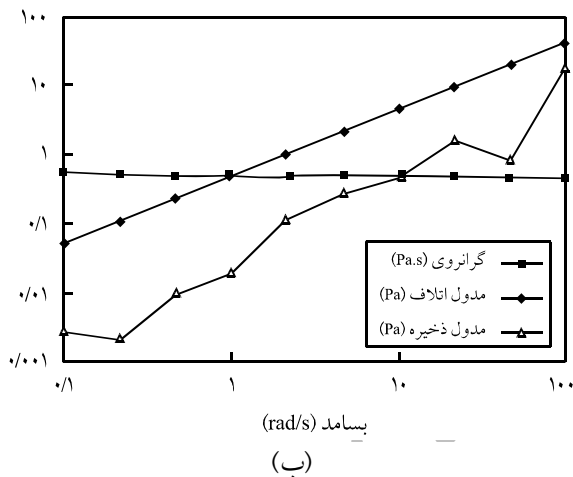
همان‌طور که دیده می‌شود فاصله بین صفحات خاک رس اصلاح شده در اثر نفوذ زنجیرهای پلی‌ال بین لایه‌ها افزایش می‌یابد. اما، افزایش فاصله بین لایه‌ها در مورد کلویزیت ۱۰A با اصلاح کننده 2MBHT و کلویزیت ۳۰B با اصلاح کننده MT2ETOH در پلی‌ال با وزن مولکولی ۱۰۰۰ ($Dd_{(0.1)} = 17-17/5 \text{ \AA}$) بیشتر از کلویزیت ۹۳A ($Dd_{(0.1)} = 7/8 \text{ \AA}$) است. دلیل این رفتار، ساختار شبکه بلوری کلویزیت ۹۳A است که نفوذ پلی‌ال را مشکل می‌کند.

اصلاح کننده 2MBHT در کلویزیت ۱۰A به دلیل داشتن حلقه بنزین و اصلاح کننده MT2ETOH در کلویزیت ۳۰B به دلیل داشتن



شکل ۲- نمودار مقایسه‌ای فاصله بین لایه‌های نانوذرات خاک رس به طور خالص و محلول در PTMEG.

دیده می‌شود، نمودار هر کدام از ترکیبات دارای چند پیک است که زاویه مربوط به اولین پیک مطابق با معادله (۱) بیشترین فاصله را بین لایه‌ها



شکل ۳- نمودار مدول ذخیره، اتلاف و گرانروی بر حسب بسامد در محلول PTMEG دارای خاک‌های رس اصلاح شده مختلف (۲ درصد وزنی): (الف) بدون خاک رس، (ب) کلویزیت ۱۰A، (ج) کلویزیت ۳۰A و (د) کلویزیت ۹۳A.

است. اما، وقتی خاک های رس متنوع به سامانه اضافه می شود نسبت جزء کشسان به گرانو سامانه افزایش می یابد. همان طور که در نمودارها دیده می شود، تنها با افزودن کلویزیت ۳۰B به PTMEG ساختار تشکیل می شود و در مورد سایر خاک های رس ساختاری تشکیل نمی شود. این موضوع به مستحکم بودن برهم کنش های کلویزیت ۳۰B با PTMEG نسبت به دو خاک رس دیگر مربوط می شود.









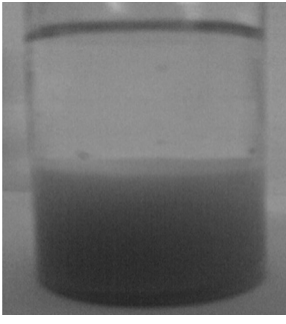
مشاهده ظاهری

برای مشاهده مقدار ته نشینی در زمان های متفاوت از تعلیق پلی ال و خاک رس اصلاح شده تصویربرداری شده است. با توجه به تصاویر می توان به مقدار پایداری سامانه در ازای استحکام پیوندهای تشکیل شده پی برد. شکل ۴ تصاویر تعلیق ها را در زمان های ۱، ۲ و ۴

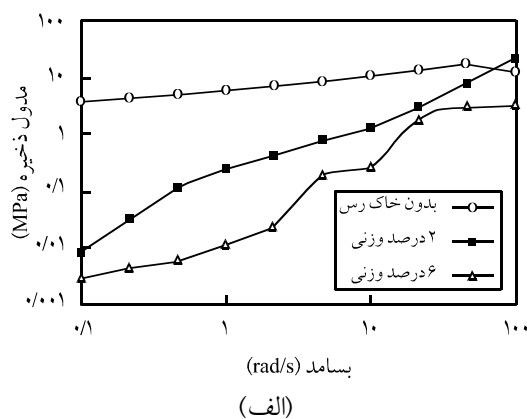
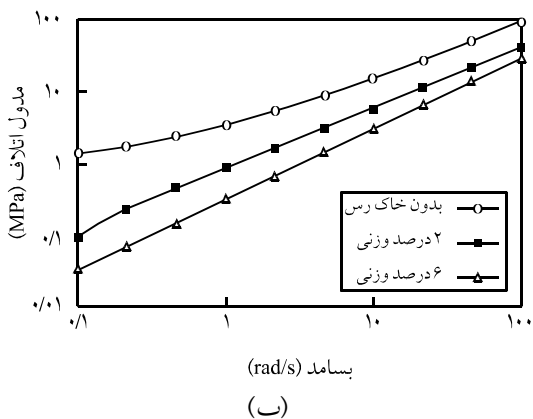
گروه های هیدروکسی اتیل مانع از ایجاد ساختار بلوری می شوند. پلی ال دارای گروه های عاملی هیدروکسیل است که قابلیت ایجاد پیوند هیدورژنی را با گروه های هیدروکسیل موجود در فضای بین لایه های کلویزیت ۳۰B دارد.

آزمایش های رئومتری

از آزمایش های بیان شده در بخش قبل در مورد رئومتری، آزمایش جاروب بسامد برای خاک های رس مختلف بررسی شده است. در شکل ۳ تغییرات مدول ذخیره و اتلاف و گرانیوی بر حسب بسامد، برای انواع خاک های رس اصلاح شده رسم شده است. همان طور که دیده می شود در نمونه پلیمری بدون خاک رس مدول اتلاف بیشتر از مدول ذخیره است که این موضوع نشان دهنده رفتار شبه مایع این ترکیب

		کلویزیت ۱۰A	کلویزیت ۹۳A	کلویزیت ۳۰B
PTMG با وزن مولکولی ۱۰۰۰	بعد از ۱ هفته			
	بعد از ۲ هفته			
	بعد از ۴ هفته			

شکل ۴- تصاویر تعلیق های (۴ درصد وزنی) پلی ال و خاک رس اصلاح شده مختلف در زمانهای ۱، ۲ و ۴ هفته بعد از اختلاط.



شکل ۵- نمودار تغییرات: (الف) مدول ذخیره و (ب) مدول اتلاف برحسب بسامد در محلول PTMEG دارای درصدهای وزنی مختلف خاک رس کلویزیت ۳۰B.

برهم کنش های هیدروژنی بین خاک رس و پلیمر موجب این رفتار می شود.

جاروب کرنش

نمودارهای تغییرات مدول ذخیره و اتلاف در کنار هم برای درصدهای وزنی مختلف خاک رس اصلاح شده در تعلیق با افزایش کرنش برشی در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش خاک رس G' و G'' هر دو افزایش می یابند. می توان دید که در مورد نمونه بدون خاک رس اصلاح شده G'' بزرگتر از G' است و این رفتار در تمام محدوده کرنش اعمالی ثابت است که نشان از رفتار شبه مایع است.

با افزودن ۲ درصد خاک رس اصلاح شده ساختاری تشکیل می شود که این ساختار تا کرنش نهایی مقاومت می کند. اما، پس از آن ساختار شروع به شکستن می کند و G' کاهش می یابد. G'' نیز با افزودن خاک رس اصلاح شده تغییر کرده و در کرنشی مشخص کاهش می یابد. کرنش نهایی مربوط به G' با کرنشی که در آن G'' شروع به کاهش می کند، یکسان نیست.

این موضوع بیانگر این مطلب است که اتصالات شبکه با رسیدن به یک کرنش، شروع به شکستن می کند، اما هنوز حجم مؤثر اتصالات کاهش نیافته است. ولی، از یک محدوده کرنشی به بعد حجم مؤثر اتصالات شبکه نیز کاهش می یابد که در نتیجه آن G'' کاهش می یابد. با افزایش مقدار خاک رس اصلاح شده نقطه بیشینه در نمودارها دیده نمی شود.

این موضوع نشان می دهد که رفتار رئولوژیکی تعلیق مشاهده نمی شود. در واقع اختلاط خاک رس و پلی ال نشان دهنده رفتار محلول پلیمری دارای بخش های کشسان و گرانبوست است.

هفته بعد از اختلاط نشان می دهد. همان طور که دیده می شود با تغییر نوع پرکننده مقدار ته نشینی تعلیق ها متفاوت است. با گذشت زمان مقدار پایداری تعلیق کاهش یافته و ذرات خاک رس اصلاح شده ته نشین می شوند.

در مورد کلویزیت ۳۰B پایداری تعلیق بیشتر از دو نوع دیگر خاک رس اصلاح شده است. علت این موضوع برهم کنش های شیمیایی بین خاک رس و گروه های هیدروکسیل PTMEG است که این برهم کنش ها، به احتمال زیاد موجب قرارگرفتن زنجیرهای پلیمری بین لایه های خاک رس اصلاح شده می شود.

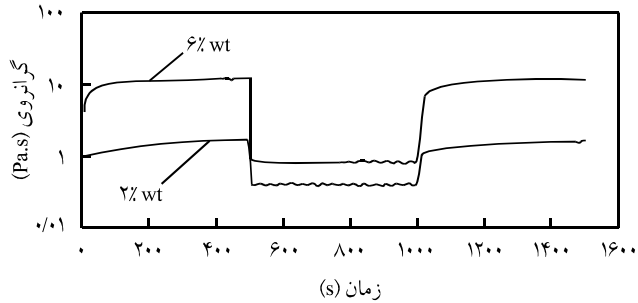
اثر درصد وزنی خاک رس اصلاح شده

یکی دیگر از عوامل مهم اثرگذار بر خواص مخلوط پلی ال و خاک رس اصلاح شده و به تبع آن خواص نانوکامپوزیت حاصل از این اختلاط، درصد وزنی خاک رس موجود در ترکیب است. در این بخش با مجموعه ای از آزمایش های رئومتری نحوه اثر تغییرات درصد وزنی خاک رس اصلاح شده، در مخلوط بررسی می شود. خاک رس در نظر گرفته شده کلویزیت ۳۰B است که در مقادیر ۰، ۲، ۶ درصد وزنی بررسی شده است.

جاروب بسامد

تغییرات مدول ذخیره و اتلاف بر حسب تغییرات بسامد به طور جداگانه برای درصدهای مختلف وزنی خاک رس اصلاح شده در پلی ال در شکل ۵ نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده می شود با افزایش درصد وزنی خاک رس اصلاح شده مدول ذخیره و اتلاف افزایش می یابد. افزایش تعداد



شکل ۷- نمودار تغییر گرانروی محلول PTMEG دارای ۲ و ۶ درصد وزنی خاک رس اصلاح شده کلویزیت ۳۰B.

جاروب زمان

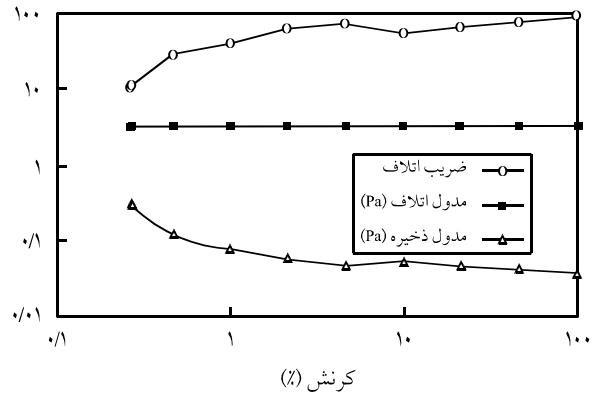
نمودارهای گرانروی بر حسب زمان دو ترکیب با مؤلفه های یکسان ولی درصد های وزنی مختلف تقویت کننده در شکل ۷ نشان داده شده اند. همان طور که دیده می شود گرانروی مخلوط ۶ درصد وزنی کلویزیت ۳۰B و PTMEG بیشتر از مخلوط ۲ درصد وزنی مشابه است. در نمونه دارای ۶ درصد وزنی خاک رس اصلاح شده، مدت زمانی که دوباره گرانروی به حالت اولیه برسد، بیشتر است. این موضوع مشخص می کند که مخلوط ۶ درصد وزنی خاصیت تیکسوتروپی بیشتری نسبت به مخلوط ۲ درصد وزنی دارد. در مخلوط حاوی ۶ درصد وزنی خاک رس اصلاح شده، ساختارهای شیمیایی بیشتری تشکیل شده که وقتی این ساختارها تخریب می شوند، گرانروی مخلوط کاهش می یابد. وقتی که دوباره همان چرخه تنش به مخلوط اعمال می شود، زمان بیشتری برای رسیدن گرانروی به حالت اولیه مورد نیاز است.

اثر سرعت برش بر گرانروی

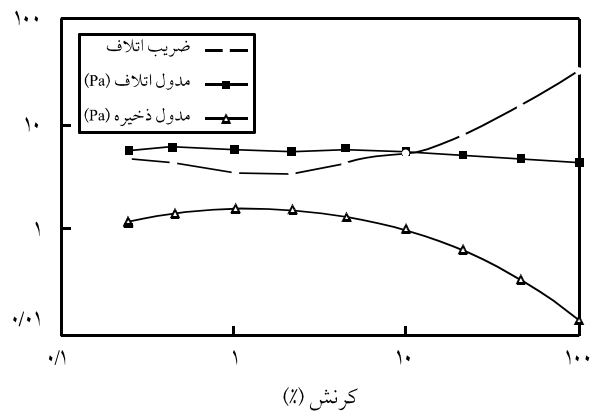
در شکل ۸ تغییرات گرانروی ترکیب با درصد های وزنی مختلف خاک رس اصلاح شده بر حسب سرعت برش و بسامد نشان داده شده است. همین طور بر اساس نظریه قانون توان (معادله (۲)) ضریب n تقریب زده شده است و در شکل برای هر نمودار به دست آمده است:

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

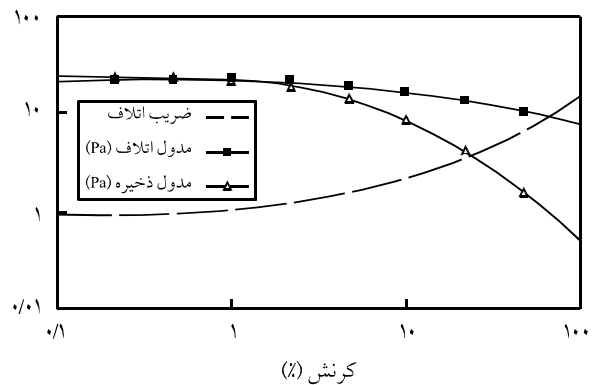
با توجه به این شکل می توان گفت که پلی ال PTMEG بدون خاک رس اصلاح شده به شکل سیالی نیوتنی عمل می کند. با افزایش مقدار خاک رس، گرانروی در سرعت برشی کم افزایش می یابد، همچنین با افزایش مقدار خاک رس رفتار رقیق شدن برشی (shear thinning) شدیدتر می شود (شیب گرانروی با سرعت برش زیاد می شود).



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۶- نمودار تغییرات مدول ذخیره، مدول اتلاف و ضریب اتلاف بر حسب کرنش برشی در محلول PTMEG دارای مقادیر مختلف خاک رس اصلاح شده کلویزیت ۳۰B: (الف) بدون خاک رس، (ب) ۲ درصد وزنی و (ج) ۶ درصد وزنی.

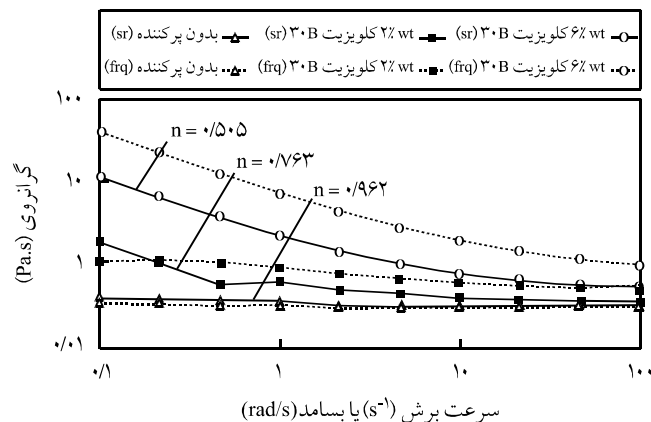
واسطه از هم گسیختگی اتصالات شبکه است. شیب نمودارهای گرانیوی - سرعت برش و گرانیوی - بسامد با یکدیگر برابرند و این موضوع نشان دهنده یکسان بودن ساختارهاست. اما، کمتر بودن گرانیوی هنگام اعمال برش نشان دهنده از میان رفتن و تخریب ساختارها در این حالت است. به همین دلیل در غلظت های کم خاک رس، اختلاف این دو گرانیوی کمتر مشهود است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، نحوه پراکنش خاک رس اصلاح شده در پلیمر PTMEG برای سه نوع خاک رس کلویزیت ۱۰A، ۳۰A و ۳۰B در سه مقیاس نانو، میکرو و ماکرو بررسی شد. بر اساس نتایج خاک رس کلویزیت ۳۰B به شکل کامپوزیت با پلی ال PTMEG بهترین ساختار را نسبت به دو خاک رس دیگر ایجاد می کند. افزایش مقدار این پرکننده از ۲ به ۶ درصد وزنی سبب تقویت ساختار می شود. نتایج رئومتر، تفرق پرتو X و مشاهدات ظاهری، صحت این مطلب را تأیید می کنند.

مراجع

- Burgentzle D., Duchet J., Gerard J.F. and Fillon B., Solvent-based Nanocomposite Coatings, I. Dispersion of Organophilic Montmorillonite in Organic Solvents, *J. Colloid Interface Sci.*, **278**, 26-39, 2004.
- Lan T. and Pinnavaia T.J., Clay-reinforced Epoxy Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **6**, 2216-2219, 1994.
- Sinha Ray S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
- Gilman J.W., Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-silicate (Clay) Nanocomposites, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31-49, 1999.
- Alexandre M. and Dubios P., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1-63, 2000.
- Wang Z. and Pinnavaia T.J., Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane, *Chem. Mater.*, **10**, 3769-3771, 1998.



شکل ۸- نمودار تغییرات گرانیوی بر حسب سرعت برش (sr) و بسامد (frq) به طور هم زمان برای محلول PTMEG خالص و با ۲ و ۶ درصد وزنی خاک رس اصلاح شده کلویزیت ۳۰B.

همان طور که نشان داده شد ضریب n قانون توان با افزایش مقدار خاک رس کاهش می یابد. کاهش گرانیوی با افزایش تنش برشی به