

نانوفیلتراسیون و کاربردهای آن

. گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی

چکیده :

نانوفیلتراسیون، فرآیند نوینی است که امروزه به علت عمل نمودن در اختلاف فشار نسبتاً پایین، بازیابی خوب، میزان دفع مناسب و هزینه های عملیاتی و سرمایه گذاری مطلوب، جایگاه ویژه ای در زمینه جداسازی پیدا نموده است. استفاده از غشاهای باردار در این فرآیند، کاربردهای آن را بیشتر نموده است. به طوری که امروزه از این فرآیند در زمینه تصفیه آب و پساب، صنایع غذایی، داروسازی و پزشکی می توان استفاده نمود و کاربردهای آن در حال گسترش است. ضمناً این فرآیند، جایگزین مناسبی برای فرآیندهای اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، الکترودیالیز، تبادل یونی، آهک زنی و آهک - سودازنی می باشد.

مقدمه :

در اوایل دهه ۱۹۵۰ میلادی، پروفسور Yuster در دانشگاه UCLA پی برد که اگر محولی از نمک در مجاورت هوا یا هر سطح آب زدا قرار گیرد. بر طبق معادله گیبس، لایه ای از آب خالص در فصل مشترک تشکیل می شود که ضخامت آن در حدود ۳ الی ۴ آنگسترم می باشد. بعداً پروفسور Sourirajan ضمن کار در آزمایشگاه وی به این نتیجه رسید که اگر به جای مجاور نمودن هوا با محلول نمک، فاز آب زدای دیگری مانند یک سطح پلاستیکی مجاور شود، بر طبق معادله گیبس، هنوز هم لایه ای از آب خالص بایستی در فصل مشترک محلول و سطح جامد وجود داشته باشد. حال اگر یک حفره

بسیار ریز (پرز) روی سطح جامد وجود داشته باشد، می توان آب خالص را با فشار بدون آن هدایت نموده و در طرف دیگر سطح جامد، آن را جمع آوری نمود. بنابراین اگر سطح یک فیلم پلاستیکی، متخلخل فرض شده و آب با فشار از داخل آن رد شود، می توان آب خالص تهیه نمود. البته مقدار آب، بسیار کم می باشد ولی به هر حال جداسازی صورت گرفته است [۱]. بعداً دو دانشمند به نام های Reid و Breton در دانشگاه فلوریدا دریافتند که استات سلولز نسبت به محلول های الکترولیتی آب دریا، نیمه تراوا است. بعد از آنها، دانشمندان دیگری در این زمینه کار کردند که تحقیقات آنها منجر به تهیه غشاهای کاربردی چند لایه و نامتقارن [۲] و باردار [۳] شد و فرآیندها، غشاهای در شکل های هندسی مختلفی تهیه شدند تا حداقل فضا را اشغال نمایند طوری که آنها در چهار مدول لوله ای حلزونی، الیافت تو خالی و قاب و صفحه ای ارایه شدند [۴].

نیاز به یک فرآیند غشایی با اختلاف فشارهای نسبتاً کم و در عین حال میزان دفع مناسب باعث ارایه فرآیند نوین نانوفیلتراسیون شد. دلیل انتخاب این نام برای این فرآیند این است که اندازه حفرات غشاهای مورد استفاده در این فرآیند در حدود نانومتر است [۵] مطالب این مقاله عمدتاً به معرفی این فرآیند و کاربردهای آن اختصاص دارد و در آخر مقاله نیز تحقیقات در رابطه با کاربردهای بررسی شده ارایه می شوند.

مقایسه نانوفیلتراسیون با دیگر فرآیندهای غشایی

نانوفیلتراسیون یا همان اسمز معکوس فشار پایین، فرآیند غشایی جدیدی است که خواص جداسازی آن بین فرآیندهای اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون می باشد. به همین علت به آن اسمز معکوس غیر متراکم یا شل نیز می گویند [۶] زیرا با توجه به

جدول ۱ و شکل ۱، اختلاف فشار عملیاتی، اندازه حفرات غشا مکانیزم جداسازی و اندازه ذرات جدا شونده توسط این فرآیند نزدیک به این دو فرآیند می باشد. البته باید توجه داشت که غلظت املاح موجود در خوراک برای این فرآیند باید کمتر از فرآیند اسمز معکوس باشد و همچنین غلظت درشت مولکول های موجود در خوراک برای این فرآیند باید کمتر از اولترافیلتراسیون باشد.

در این فرآیند به وسیله اعمال اختلاف فشاری در دو طرف یک غشا بعضی مواد خوراک ورودی به غشا از آن عبور می نمایند و جداسازی صورت می گیرد. به علت عمل نمودن در فشار پایین و بازیابی بالاتر، هزینه های عملیاتی و نگهداری این فرآیند خیلی پایین تر از فرآیندهای مشابه دیگر است. همچنین، چون که هزینه پمپ لوله و مخازن کاهش چشمگیری در فشارهای پایین دارد، سرمایه گذاری کمتری نیاز دارد. [۵].

غشاهای نانوفیلتراسیون

غشاهای نانوفیلتراسیون معمولاً از یک لایه بسیار نازک و متراکم و یک لایه محافظ تشکیل شده اند. لایه نازک و متراکم عمل جداسازی را انجام میدهد و لایه محافظ باعث حفاظت غشا در مقابل فشار سیستم می شود. ضخامت لایه نازک و مقدار تخلخل آن، مقدار شار عبوری را کنترل می کند. غشاهای نانوفیلتراسیون معمولاً در دو نوع باردار و غیر باردار موجود هستند. توان رقابت فرآیند نانوفیلتراسیون در برابر دیگر فرآیندها وقتی بارزتر می شود که از غشاهای نانوفیلتراسیون باردار در این فرآیند استفاده شود [۱۰]. جنس غشاهای نانوفیلتراسیون غیر باردار معمولاً از پلیمرهایی نظیر استات سلولز و پلی آمید می باشد. جنس غشاهای نانوفیلتراسیون باردار به نوع این غشاها بستگی

دارد. این غشاها در سه نوع باردار منفی، باردار مثبت و دو قطبی موجود هستند. غشاهای دارای بار منفی معمولاً از پوسته‌ای متشکل از مواد پلیمری دارای گروه‌های اسید سولفونیک مثل پلی اترسولفون سولفوناته و یک لایه نگهدارنده از جنس پلی سولفون ساخته می‌شوند. برای تهیه غشاهای دارای بار مثبت معمولاً از مواد پلیمری چهارتایی بسیار رایج است. غشاهای دو قطبی معمولاً به وسیله جذب سطحی مواد پلیمری دارای گروه‌های آمینی بر روی غشاهای دارای بار منفی تهیه می‌شوند. البته این غشاها را از طریق جذب سطحی مواد پلیمری دارای گروه‌های اسید سولفونیک بر روی غشاهای دارای بار مثبت نیز می‌توان تهیه نمود. هر چند که غشاهای نانوفیلتراسیون دو قطبی در حد بسیار کمی فقط به صورت آزمایشگاهی ساخته شده‌اند. غشاهای نانوفیلتراسیون دارای بار مثبت یا منفی به ترتیب کاتیون‌ها و آنیون‌ها را دفع و جدا می‌نمایند و غشاهای نانوفیلتراسیون دو قطبی هم آنیون‌ها و هم کاتیون‌ها را دفع و جدا می‌نمایند [۱۱]. برای درک بهتر ساختمان یک غشا نانوفیلتراسیون به ویژه نوع باردار آن، تصاویر سطح رویه فعال و مقطع یک غشا نانوفیلتراسیون دو قطبی، گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی دانشگاه در شکل‌های ۲ و ۳ ارائه شده‌اند. نقاط سیاه در شکل ۲، حفرات غشا هستند. قسمت بالایی شکل ۳، رویه فعال و قسمت زیر آن لایه نگهدارنده می‌باشد [۸].

کاربردهای کلی نانوفیلتراسیون

فرآیند نوین نانوفیلتراسیون به دلیل مشابهت با فرآیندهای اسمز معکوس، اولترافیلتراسیون و الکترودیالیز، به طور مناسبی جایگزین این فرآیندها در خیلی از

کاربردهایشان می تواند شود که خیلی از این موارد جایگزینی تا کنون تحقق یافته است و موارد باقیمانده و کاربردهای جدید نیز در مرحله تحقیق می باشند. به هر حال می توان گفت که یکی از کاربردهای مهم این فرآیند در زمینه شیرین سازی آب و سختی گیری از آن و تهیه آب فوق خالص برای صنعت نیمه هادی ها، دیگ های بخار و صنایع داروسازی می باشد. همچنین از این فرآیند در تصفیه پساب های صنعتی مثلا در صنایع شیمیایی، نفت و پتروشیمی، کاغذ سازی، لبنیاتی، نساجی و آب فلزکاری استفاده می شود. از این فرآیند در صنایع غذایی برای تغلیظ و املاح زدایی مثلا برای آب میوه ها و آب پنیر استفاده می شود. ضمنا این فرآیند برای پروتئین گیری به طور مثال از آب پنیر و پلاسمای خون مناسب است. [۷ و ۱۲-۱۵]

کاربردهای بررسی شده

برای بررسی کاربرد نانوفیلتراسیون در سختی گیری از آب، طرحی در رابطه با مدل سازی، شبیه سازی، به دست آوردن داده های آزمایشی و مقایسه این داده ها با نتایج حاصل از شبیه سازی کامپیوتری اجرا شد که در آن طرح، علاوه بر بررسی تاثیر غلظت خوراک، اختلاف فشار عملیاتی و پارامترهای غشا بر شار حجمی و میزان دفع حاصل از فرایند نانوفیلتراسیون، اثر pH خوراک و افزودن پلی الکترولیک به خوراک نیز بررسی شد که نتایج آن در سال های اخیر انتشار یافته است [۱۶]. مهم ترین نتیجه این طرح این است که نانوفیلتراسیون جایگزین مناسبی برای فرآیندهای تبادل یونی، آهک زنی و آهک - سودازنی در زمینه سختی گیری از آب می باشد.

در طرح مشابه دیگری، کاربرد نانوفیلتراسیون در املاح زدایی و پروتئین گیری از پلاسمای خون و تهیه آب فوق خالص برای صنایع الکترونیک و داروسازی و هم چنین برای استفاده در دیگ های بخار صنایع بررسی شد. طرح اولی برای استفاده مناسب از خون موجود در کشتارگاه ها بسیار مطلوب است و طرح دومی نیز در صورت صنعتی شدن، مشکل خیلی از صنایع را رفع می نماید [۱۸].

نتیجه گیری

برای این که فرآیند نوین نانوفیلتراسیون از جایگاه مناسبی در زمینه جداسازی برخوردار شود باید تحقیقات زیادی در این زمینه صورت گیرد. ساخت غشاهای باردار مناسب برای این فرآیند یکی از زمینه های مهم تحقیقاتی است. زیرا کارآیی جداسازی و به کارگیری بیشتر این فرایند در جداسازی ها وابستگی زیادی به وجود غشاهای باردار مناسب دارد. ضمناً باید پژوهش های مناسبی در زمینه جایگزینی این فرآیند به جای فرایندهای جداسازی دیگر مثل اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و الکترودیالیز در خیلی از کاربردهای آنها در امر جداسازی صورت گیرد. هم چنین از طریق تحقیقات جدید، کاربردهای دیگری برای این فرآیند می توان کشف نمود. برای ارایه یک برنامه تحقیقاتی مناسب در این زمینه ها ، استفاده از تجربیات کسب شده در بخش کاربردهای بررسی شده این مقاله پیشنهاد می شود.

آتش گیری نانو کامپوزیت های پلیمر - خاک رس

راضی صحراییان - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر دانشگاه تربیت مدرس

لزوم طرح بحث

تطابق با استانداردهای جدید کشورهای پیشرو موضوعی است که همواره توسط این گروه از کشورها به کشورهای پیرو، دیکته می شود. در کشورهای پیشرو صنعتی، قوانین استاندارد همواره رو به بهبود است. در این کشورها هر از مدتی با توجه به جدیدترین نتایج به دست آمده توسط متخصصین، استانداردها دستخوش تغییر می شوند و دیگر کشورها در مراودات تجاری خود با آنها ناچار خواهند بود این استانداردها را رعایت نمایند. به این ترتیب، کشورهای دیگر را مجبور می کنند که نتایج تحقیقات آنها را خریداری نمایند. برای مثال به مطلب زیر توجه کنید: چندی پیش در جراید اعلام شد، بنا به تصمیم جدید اتحادیه اروپا، هواپیماهایی که مجهز به سیستم جدید ناوبری (مطابق با استاندارد جدید پرواز) نباشند اجازه پرواز به فراز آسمان اروپا را ندارند، در آن زمان در کشور ما فقط تعداد معدودی از این هواپیماها وجود داشت. اخیرا هم توسط اتحادیه مزبور اعلام شد ورود کامیون های فاقد استانداردهای جدید زیست محیطی به خاک اروپا ممنوع است در پی این اعلام خودروسازان ایرانی هم به ناچار استانداردهای خود با شرایط جدید تطبیق دادند.

با توجه به این مطلب و این که امروزه حجم وسیعی از کالاهای مصرفی جامعه ما را پلیمرهایی تشکیل می دهند که به راحتی می سوزند یا گاهی در مقابل شعله فاجعه می آفرینند، لزوم تحقیق در خصوص مواد دیر گداز احساس می شود. از طرفی در

کشورهای صنعتی، مدتی است تلاش گسترده ای بر روی ساخت موادی با ایمنی بیشتر در برابر شعله آغاز شده است و راین زمینه به نتایج مطلوبی هم رسیده اند. مدتی است که P.C.Nc ها به عنوان موادی مناسب و با خواص خوب در تاخیر شعله وری توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. از طرفی به نظر می رسد استاندارد ساخت مربوط به پلیمرهای مورد استفاده در صنایع خودروسازی، صنایع الکترونیک و میکروالکترونیک، صنایع نظامی و تجهیزات حفاظتی و حتی لوازم خانگی (به خصوص لوازم آشپزخانه) مستعد تغییر به سوی مواد دیگر گداز هستند بنابراین با توجه به این که P.C.Nc ها می توانند بهترین جایگزین برای این دسته از مواد پلیمری باشند در می یابیم که مطالعه بر روی رفتار آتش گیری P.C.Nc ها بسیار حایز اهمیت است.

برای مطالعه خواص بهینه پلیمرهای تاخیر دهنده آتش، عوامل زیادی علاوه بر رفتار آتش گیری، باید مورد توجه واقع شوند که برخی از آنها عبارتند از :

- هزینه پایین برای محصول نهایی برای ما مشخص می کند که مواد تاخیر دهنده آتش نیز باید ارزان قیمت باشند این عامل ما را در انتخاب مواد افزودنی محدود می نمایند.

- مواد افزودنی باید به آسانی با پلیمر فرآیند شوند.

- هیچکدام از مواد افزودنی باید نباید سایر خواص کاربری پلیمر را تحت تاثیر قرار دهد .

- زباله های مواد مصرفی و هم چنین مواد بازیافتی آن، نباید مشکل زیست محیطی ایجاد کند.

قبل از شروع بحث به چند مثال زیر که ما را در خصوص دستیابی به نتیجه مطلوب

امیداور می کند توجه کنید :

- خواص مکانیکی N6.L.S.Nc که فقط حاوی پنج درصد وزنی سیلیکات است بهبود فوق العاده ای را نسبت به N6 خالص از خود نشان می دهد. این Nc دارای ۴۰٪ مقاومت کشش بیشتر، ۶۸٪ مدول کشش بیشتر، ۶۰٪ مقاومت انعطاف بیشتر و ۱۲۶٪ مدول انعطاف بیشتر از پلیمر اصلی می باشد. دمای تغییر شکل گرمایی آن نیز ۶۵ درجه سانتی گراد به ۱۵۲ درجه سانتی گراد افزایش یافته و در عوض همه این ها فقط ۱۰٪ از مقاومت ضربه آن کاسته شده است. برخی P.C.Nc ها پایداری حرارتی بیشتری را از خود نشان می دهند که اهمیت ویژه ای برای بهبود عملکرد در برابر آتش گیری دارد، این مواد همچنین نفوذپذیری کمتر در برابر گاز، مقاومت بیشتر در برابر حلال، و خواص فیزیکی بهتری نیز از خود نشان می دهند.

- بر اساس گزارش Wang & Pinnavaia خواص مکانیکی epoxy-L-S.Nc که با آمین های حلقوی فراوری شده باشد، بیش از ۴۰٪ (در مدول کشش و مقاومت کشش) افزایش نشان می دهد، همچنین کرنش شکست بسیار بیشتر، نفوذپذیری کمتر در برابر گاز و مقاومت بیشتر در برابر حلال نیز از دیگر خواص آن می باشد. در نهایت این که P.C.Nc های مورد نظر اغلب پایداری حرارتی بیشتر و آتش گیری کمتر نیز داشته اند.

لیست علائم در متن مقاله به شرح زیر است :

عبارت ها
علائم

P.C.Nc	نانوکامپوزیت پلیمر - خاک رس
Nc	نانوکامپوزیت
PP	پلی پروپیلن
PPgMA	پلی پروپیلن پیوند شده با انیدریدمالیک
PS	پلی استایرن
N6	نایلون 6
PMMA	پلی متیل متاکریلات
PDMS	پلی دی متیل سیلوکسان
Pi	پلی آیمید
PBT	پلی بوتادین ترفتالات
HRR	سرعت آزاد سازی گرما
MLR	سرعت افت جرمی
MMT	مونت موری مونیت
FH	فلروهکتوریت

چکیده

مطالعات مداوم ما بر روی مکانیزم کاهش آتش گیری P.L.S.Nc ها نتایجی در خصوص PPgMA و P.C.Nc با استفاده از MMT و FH به دست داده است. از روش کالریمتر مخروطی برای اندازه گیری سرعت از ساده سازی حرارت و دیگر خواص آتش گیری Nc ها در شرایط کاملا کنترل شده استفاده شده است. P.L.S.Nc ها و باقیمانده های حاصل از احتراق آنها به استفاده از روش های TEM و XRD مورد مطالعه قرار گرفته اند. ما به شواهدی در خصوص مکانیزم مشترک کاهش آتش گیری دست یافتیم، همچنین دریافتیم که نوع سیلیکات لایه ای، نحوه توزیع و چگونگی فراوری، بر کاهش آتش گیری تاثیر دارند.

مقدمه

بسیاری از جنبه های مکانیزم بهبود خواص P.L.S.Nc ها هنوز مشخص نیست. به منظور درک چگونگی تاثیر خواص ساختاری این نوع از مواد پیشرفته بر خواص آتش گیری آنها، اقدام به انجام تعدادی آزمایش نانومورفولوژی بر روی PS.L.S.Nc و PP.L.S.Nc کرده ایم. این دو نوع پلیمر در بسیاری از کالاهای مصرفی (که بایستی حاوی تاخیر دهنده شعله باشند) کاربرد فراوان دارند. این موضوع که آتش گیری پلیمرها کاهش یابد، به تنهایی و بدون در نظر گرفتن تغییرات در خواص فیزیکی، اهمیت چندانی ندارد. روند مورد علاقه ما کاهش آتش گیری به همراه افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی Nc ها می باشد.

نانوکامپوزیت ها :

ساخت P.L.S.Nc ها برای اولین بار در سال ۱۹۶۱ گزارش شده است، هنگامی که Blumstein پلیمریزه شدن مونومرهای وینیل را درون ماده معدنی montmorillonite (MMT) گزارش کرد. اخیراً روش های جدیدتری برای تهیه این مواد توسط دیگر گروه ها ارایه شده است. کلیات این روش در شکل ۱ نشان داده شده است.

این روش، پخش سیلیکات لایه ای (مثلاً MMT یا سیلیکات لایه ای سنتزی) را در مقیاس مولکولی درون پلیمر امکان پذیر می سازد. به طور مثال از طریق افزودن سیلیکات مورد نظر به محیط واکنش پلیمریزاسیون (روش در محل) و یا جذب به درون پلیمر (اختلاط با حلال) یا به درون مذاب پلیمر (اختلاط با مذاب) قابل انجام است. به علاوه روسی نیز جهت تهیه سیلیکات لایه ای از طریق پلیمریزه کردن سیلیکات در حضور پلیمر ابداع گشته است.

دو اصطلاح Intercalated (Int.) & Delaminated (Del.) برای توصیف دو دسته عمومی نانومورفولوژی مورد استفاده قرار می گیرد. ساختار Int. ساختار چند لایه، منظم و خودساخته است که زنجیرهای طولانی پلیمر به درون فضای آزاد دو تا سه نانومتری بین لایه های سیلیکات (که به طور موازی و مجزا قرار دارند) نفوذ کرده اند (شکل ۲) ساختار Del. هنگامی حاصل می شود که لایه های مجزای سیلیکات نزدیک هم نبوده و امکان اندرکنش با کاتیون های لایه های مجاور وجود نداشته باشد.

در حالت Del. فضای بین لایه ای در حدود شعاع ژیراسیون می باشد، لذا می توان چنین تصور نمود که سیلیکات درون فاز آلی توزیع شده است. در ساختار Del. لایه های سیلیکات از نظم کمتری برخوردارند. در یک ماتریس پلیمری هر دو ساختار به طور هم

زمان امکان حضور دارند. چنین نانومورفولوژی مخلوط برای کامپوزیت های بر پایه سیلیکات های SMECTIC و مواد معدنی رسی بسیار متداول است.

اندازه گیری های XRD برای بررسی این ریز ساختارها قابل استفاده است. اگر پیک های انکسار در ناحیه مربوط به زاویه کم مشاهده گردند، این پیک ها نشانگر فضای d (فضای اساسی) در Nc های منظم Int. و Del هستند. اما اگر Nc ها نامنظم باشند. در روش XRD هیچ پیکی مشاهده نخواهد شد، چرا که ثبت مشخصات ساختاری لایه ها از بین رفته و یا فضای d بزرگتر از ده نانومتر شده، و یا هر دو دلیل با هم اتفاق افتاده است. لذا بررسی XRD مواد Nc محدود است، چرا که یک سیلیکات لایه ای Int. و یا Del ممکن است نامنظم باشد. در این موارد استفاده از روش ترکیبی XRD و TEM ساختار مواد را با دقت بیشتری مشخص می نماید.

پایداری حرارتی

Blumstein اولین کسی بود که بهبود پایداری حرارتی را برای یک P.L.S.Nc که از PMMA & MMT تشکیل شده بود را گزارش کرد. Blumstein نشان داد که این ماده در شرایط حرارتی بالای دمای تخریب PMMA خالص، مقاوم است. این Nc با روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد MMA که Int. شده، در درون ماده معدنی به دست آمده است. آنالیز TGA نشان می دهد که دمای تجزیه PMMA که با MMT سدیمی (Na+) واکنش داده باشد (با فرمولاسیون خطی یا غیر خطی)، ۵۰ - ۴۰ درجه سانتی گراد بالاتر است. وی چنین استدلال کرد که پایداری حرارتی P MMA-Nc نه تن ها ناشی از

ساختار متفاوت آن است بلکه در یک حالت کلی تر، به محدودتر شدن جنبش گرمایی PMMA در بین لایه ها نیز مرتبط است.

اولین اشاره به خواص تاخیر دهندگی شعله توسط این دسته از مواد رد سال ۱۹۷۶ هنگام ساخت N 6.L.S.Nc آشکار شد. اما تا همین اواخر ارزیابی های جدی بر روی خواص آتش گیری این مواد آغاز نشده بود.

ما PDMS.L.S.Nc را با روش Int. مذاب تهیه کردیم و مشاهده کردیم که ماده به دست آمده (که دارای ساختار Del. نسبت به الاستومتر PDMS خالص ۱۴۰ درجه سانتی گراد مقاوم تر است (دیرتر تجزیه می شود) در مورد بهبود خواص مربوط به ممانعت از نفوذ که در سایر P.Nc ها وجود دارد، در اینجا افزایش پایداری حرارتی باعث تاخیر در نفوذ محصولات فرار حاصل از تجزیه به درون ساختار Nc گردید.

پس از تهیه Pi.L.S.Nc با روش مشابه، داده های TGA برای بسیاری از Pi.L.S.Nc ها نشان دهنده افزایش پایداری حرارتی و هم چنین افزایش در دمای تجزیه بود. در هنگام سوزانیدن Pi.L.S.Nc و پلی کاپرولاکتون - Nc یک رفتار آتش گیری خود اطفای گرایانه را شاهد بودیم.

در اینجا ما مطالعات مربوط به مکانیزم کاهش آتش گیری Pi.L.S.Nc ها و آخرین نتایج پیوند PP با انیدریدمالیک (PPgMA) و PS.L.S.Nc را با استفاده از MMT و fluorohectorite ارایه می کنیم. روش کالریمتر مخروطی برای اندازه گیری سرعت آزاد سازی حرارت (HRR) و دیگر خواص آتش گیری Nc ها در شرایط کاملاً کنترل شده احتراق استفاده شده است. هر دو ماده P.L.S.Nc ها و محصولات احتراق آنها با دو روش TEM و XRD بررسی شده اند. ما شواهدی دال بر کاهش آتش گیری با مکانیزم

مشترک را به دست آورده ایم. هم چنین دریافته ایم که نوع سیلیکات لایه ای شده ، میزان توزیع و نحوه فراوری بر میزان کاهش آتش گیری موثر است.

بخش آزمایشات

تهیه PS.L.S.Nc :

این ماده به یکی از سه روش زیر قابل تهیه است .

الف - افزودن به حلال :

مخلوط حلال PS - تولین (PS = ۳-۱۰ درصد وزنی و 100000 g/mol = ρ) و سیلیکات لایه ای فراوری شده با مواد آلی (به سه درصد وزنی نسبت به PS) به مدت پنج دقیقه تحت امواج اولتراسون قرار گرفت تا یک مخلوط یکنواخت حاصل گردد. سپس حلال به مدت چند ساعت در دمای محیط تبخیر گردد تا یک ژل بسیار ویسکوز به دست آید. این ژل درون خلا و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، به مدت ۵-۲ ساعت قرار داده شد تا باقیمانده حلال نیز تبخیر گردد.

ب - افزودن به مذاب ساکن :

پودر خشک PS و سیلیکات لایه ای خشک فراوری شده با مواد آلی، با هم مخلوط شده و در یک هاون کوچک آسیاب گردیدند. مخلوط پودری در دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۶-۲ ساعت در خلا حرارت داد شد. این موارد در طی فرآیند I.n.t مذاب به طور ناقص هم زده شدند.

پ - افزودن به مذاب اکستروژن :

پودر خشک PS و سیلیکات لایه ای خشک فراوری شده با مواد آلی را که از قبل با هم مخلوط کرده ایم، به وسیله یک مینی اکسترودر، تحت اتمسفر نیترو ژن، در دمای ۱۷۰- ۱۵۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۴-۲ دقیقه مخلوط و اکستروود شدند.

تهیه PPgMA.L.S.Nc :

این ماده در شرایط آزمایشگاه ساخته شده و از آن یک دیسک با مشخصات ۷/۳۵ cm قطر و با ضخامت ۰/۳۷cm تهیه شد تا در آزمایشات کالریمتر مخروطی مورد استفاده قرار گیرد.

اندازه گیری های XRD :

داده های XRD توسط یک انکسارسنج اندازه گیری شده است. برای این کار نمونه های پودر شده زغال تا اندازه زیر ۴۰ میکرومتر آسیاب گردیده بود.

آزمایشات TEM :

تصاویر TEM ناحیه روشن از PPgMA.L.S.Nc و محصولات احتراق حاصل از آن توسط دستگاه فیلیپس مدل 400T در ۱۲۰ کیلووات و دوز پایین تهیه گردید. نمونه های PPgMA در شرایط فوق العاده سرد (در دمای ۱۱۰- درجه سانتی گراد) توسط چاقوی الماسه، ورقه ورقه شد، تا مقاطعی به ضخامت اسمی ۷۰ نانومتر حاصل شود. محصولات

احتراق به قطعات کوچک شکسته شد و توسط رزین اپوکسی پوشش داده شد و در دمای اتاق در فاصله زمانی شب تا صبح فراوری گردید. لایه های فوق العاده نازکی در دمای اتاق با چاقوی الماسه ۴۵ درجه تهیه گردید، این مقاطع به صورت خشک به شبکه های مسی با حفره های ۲۰۰ مش انتقال داده شد. تضاد نوری بین فاز پلیمری و سیلیکات لایه ای برای تصویربرداری کفایت می کرد و بنابراین نیازی به رنگ آمیزی مقاطع با یک فلز سنگین قبل از تصویر برداری نبود.

مشاهده مستقیم ساختار PS.Nc توسط TEM ناحیه روشن بر روی فیلم های N c با ضخامت ۱/۵ - ۰/۵ میکرومتر و تحت کرنش، به وسیله دستگاه JEOL-1200EX در ۱۲۰ کیلوولت انجام گردید. مواد بر پایه PS-fluorohectorite که به شکل میل های هستند، توسط چاقوی الماسه برش داده شدند تا مقاطعی به ضخامت ۵۰ نانومتر به دست آید. این مواد روی شبکه مسی نگهداری می شوند. مواد بر پایه MMT به روش قالب گیری چرخشی مستقیماً روی شبکه مسی قرار می گیرند. در اینجا نیز تضاد نوری بین فاز حاوی سیلیکون و پلیمر برای تصویربرداری کفایت می کرد و بنابراین نیازی به رنگ آمیزی نبود.

اندازه گیری های آتش گیری :

ارزیابی ها توسط کالریمتر مخروطی انجام گرفت. این آزمایشات تحت شار حرارتی ۳۵ کیلووات بر متر مربع و در یک هیتر مخروطی انجام می گرفت. داده های به دست آمده در این عملیات که شامل سرعت افت جرمی، حداکثر سرعت آزاد سازی گرما و سطح ویژه اظفا (SEA) می باشند و در شار حرارتی فوق الذکر به دست آمده اند، با خطای %

۱۰ تکرار پذیر بودند. داده های مربوط به حرارت احتراق و مونوکسیدکربن با خطای ۱۵٪ ± تکرار پذیر بودند. خطای دید (عدم قطعیت در مشاهده) باعث عدم قطعیت در نتایج کالریمتری شده است. داده های مربوط به کالریمتر مخروطی که در اینجا ارائه شده است. متوسط دو یا سه نمونه است که تکرار شده اند. خطاهای مورد نظر نیز در نمودار مربوط به کالریمتر مخروطی ارائه شده است.

بررسی نتایج :

کالریمتر مخروطی یکی از موثرترین روش های برای بررسی رفتار آتش گیری مواد است. خواص مربوط به آتش گیری که توسط این کالریمتر اندازه گیری می شود. از قبیل، سرعت آزاد سازی گرما (HRR)، حداکثر سرعت آزاد سازی گرما، نسبت دود و مونوکسید کربن، برای ارزیابی ایمنی مواد در برابر آتش ضروری هستند. ما خواص آتش گیری انواع P.PL.S.Nc ها را در شرایطی شبیه شعله به وسیله کالریمتر مخروطی، تعیین نموده ایم. ما در ابتدا کاهش آتش گیری را برای N 6.L.S.Nc مشاهده کردیم. ادامه مطالعات و بررسی های بعدی برای P S.L.S.Nc ها و هم چنین برای PPgMA.L.S.Nc ها نشان از کاهش مشابه در آتش گیری از مواد داشت، هم چنان که P.Nc های گرما سخت حاصل از استرهای وینیل واپوکسی ها نیز همین نتایج را به دست دادند.

PP.L.S.Nc ها :

ما در این گزارش آخرین مطالعات خود را در مورد آتش‌گیری و خواص ساختمانی Nc های حاصل از PPgMA و PS و N6 را شرح می‌دهیم. ما PPgMA.L.S.Nc را با استفاده از PPgMA (حاوی ۰/۴٪ وزنی MA) قابل اختلاط با PP خالص و دی‌متیل بیس آمونیم MMT (چربی هیدروژنه) تهیه کردیم. محققین شرکت تویوتا نیز ساخت PP.L.S.Nc را گزارش کرده و خاص بهبود یافته آن را اعلام کرده‌اند. این مواد هم چنین از روش پخش سیلیکات در PPgMA هم قابل تهیه می‌باشد.

نمودار HRR برای PPgMA.Nc و PPgMA.HMT (حاوی ۲-۴ درصد وزنی سیلیکات تحت شار حرارتی ۳۵ کیلووات بر متر مربع در شکل ۳ نشان داده شده است. که نمونه ای برای تمامی Nc های جدول ۱ می‌باشد.

همان طوری که ملاحظه می‌شود منحنی HRR برای (PPgMA-MMT)Nc که حاوی ۴٪ سیلیکات می‌باشد، به میزان ۷۵٪ کم‌تر از منحنی HRR برای PPgMA خالص می‌باشد. مقایسه داده‌های مربوط به کالریمتر مخروطی در جدول ۱ برای Nc های PPgMA, PS, N6 مشخص می‌کند که حرارت ویژه احتراق (Hc)، سطح ویژه اطفال (SEA) که مقایسه‌ای از تولید دوده می‌باشد) و میزان تولید مونوکسیدکربن، تغییر نکرده است. این واقعیت بیان می‌دارد که علت بهبود خواص آتش‌گیری در این موارد، تفاوت در فرآیندهای تجزیه فاز متراکم است نه ناشی از تاثیر فاز گازی، برای مقایسه، خواص آتش‌گیری P S که با ماده دکابرمودی فنیل اکساید (DBDPO) و Sb2O3، دیرگداز گردیده، در جداول ۱ نشان داده شده است.

این داده‌ها نشان می‌دهد که برم در ابتدا در فاز گازی اثر می‌کند. این مطلب از روی حرارت احتراق کمتر و همچنین تولید مونوکسیدکربن بیشتر حاصل از احتراق ناقص

تایید می گردد. اولین مشخصه ای که نشان دهنده کاهش در منحنی HRR برای NCها می باشد، سرعت افت جرمی (MLR) در طی احتراق است، که بر طبق شکل ۴، به میزان قابل ملاحظه ای نسبت به مقادیر مربوط به پلیمرهای خالص، کاهش یافته است.

قبلا کاهش پیک HRR برای PPgMA.-MMT.Nc که به روش قالب گیری فشاری تهیه شده بود ۵۴٪ گزارش گردید. نمونه هایی که در اینجا ارائه شده، توسط یک مخلوط کن تهیه شده، و در آن ها ذرات سیلیکات لایه ای درون پلیمر مذاب تحت برش، پراکنده گردیده است. تصویر TEM برای PPgMA.-MMT.Nc (۴٪) نشان می دهد که PPgMA.Ncها دارای نانومورفولوژی ترکیبی هستند. در این شکل مشخص است که لایه های منفرد، دوتایی، سه تایی و چند تایی، به خوبی درون ماتریس پلیمر پراکنده شده اند.

به علاوه برخی ذرات چند لایه ای بزرگتر را می توان در ناحیه هایی که به وسیله TEM بزرگ شده اند نیز ملاحظه کرد (شکل ۶).

هم چنین برای این نمونه، یک پیک حاصل از XRD (برای حالتی که فضای d معادل ۳/۵ نانومتر است) نیز قابل مشاهده است. پیک HRR برای این PPgMA.Nc ترکیبی (حاوی Del. و Int.) به میزان ۷۵٪ کمتر بود.

تمامی سیستم های NC گرمانرم که ما آن را مورد آزمایش قرار دادیم. اساسا همان رفتاری را که در اندازه گیری های کالریمتر مخروطی مورد ارزیابی قرار گرفته بود را نشان می داد. به علاوه مقایسه باقیمانده های حاصل از احتراق در کالریمتر مخروطی، برای هر یک از NCهای جدول ۱، در شرایطی که حضور سیلیکات درون باقیمانده احتراق مورد توجه واقع شود، بهبود مختصری را در مورد میزان زغال حاصله به دست

می دهد. این داده ها حاکی از آن است که مکانیزم تاخیر دهندگی شعله، احتمالاً بسیار شبیه سیستم های مورد مطالعه است. در هر صورت دلیل آتش گبی کمتر، حبس درصد بالایی از سوخت در فاز متراکم نیست. برای بسیاری از NCها، دلایل کافی در خصوص مکانیزم متداول تاخیر شعله، از طریق آزمایشات TEM و XRD به دست می آید. تصاویر TEM برای مقطع زغال های ناشی از سوخته شدن -PPgMA- MMT.Nc(4%) در شکل ۷ نشان داده شده است.

در زغال N6.L.S.Nc، پس از احتراق یک ساختار سیلیکاتی - کربنی چند لایه مشاهده می شود، که در آن، آرایه های بزرگ این لایه ها را ورقه های سیلیکاتی تشکیل می دهند. در N6.L.S.Nc، نانومورفولوژی Del. در طی احتراق، تخریب شده و در آنالیز XRD یک پیک در $1/38\text{nm}$ را نشان می دهد (شکل ۸).

ظاهراً ساختار جدید NCهای موجود در باقیمانده های احتراق، عملکرد آنها (باقی مانده های احتراق) را به دلیل تقویت لایه های زغال کربنی، بهبود می بخشد. این امر مشابه بهبود خواص پلیمر خالص می باشد. این ساختار سیلیکاتی - کربنی چند لایه به عنوان یک عایق، و مانع انتقال جرم عالی عملی کرده، خروج محصولات فرار حاصل از تجزیه (ناشی از احتراق) را کند می نماید.

آنالیز باقیمانده های حاصل از احتراق دو نوع E poxy.Nc به روش XRD نشان می دهد که فضای بین لایه ای در هر دو نوع زغال برابر با $1/3\text{nm}$ است. در زغال ناشی از احتراق PPgMA.-MMT نیز ساختار سیلیکاتی - کربنی با تعداد لایه های محدود، مشاهده می شود، اما همان طوری که شکل ۷ نشان می دهد، لایه های مجزای سیلیکات در

سرتاسر لایه های کربنی پراکنده بوده و بنابراین هیچ پیکی در آنالیز XRD مشاهده نمی شود.

تاثیر ساختار، بر آتش گیری PS.L.S.Nc :

به منظور درک نحوه تاثیر ساختار PS.Nc بر خواص آتش گیری، تعدادی آزمایش نانومورفولوژی بر روی سیلیکات های با لایه PS (PS.L.S) ترتیب دادیم. برای این کار دو نوع سیلیکات را مورد استفاده قرار دادیم. این دو نوع سیلیکات لایه ای به صورت های مختلفی در PS پخش می شوند.

تصویر TEM (شکل ۹) از PS حاوی سیلیکات نوع اول، که از روش Int. مذاب ساکن به دست آمده است. نشان داد که این ماده یک N c کاملاً Int. است. تصویر TEM از نمونه PS حاوی سیلیکات نوع دوم، که از روش Int. مذاب ساکن به دست آمده است، نشان داده که این ماده شبیه PPgMA.Nc مشتمل بر هر دو نوع لایه های Int.MMT و Del.MMT می باشد (شکل ۱۰).

مطالعات TEM بر روی PS.Nc حاوی سیلیکات نوع دوم نشان داد که نوعاً ۲۵٪ از لایه های MMT به طور همگن در ماتریس PS پراکنده شده است (به صورت مجزا یا رگه های دو یا سه لایه ای)، در حالی که سیلیکات های دارای لایه آلی، تشکیل فرم تاکتوئید منظم Int. داده و حاوی تعداد زیادی لایه هیا موازی سیلیکات می باشد. متوجه شدیم که صفحات MMT با نسبت منظر کوتاهتر، پراکندگی بهتری دارند. یعنی به صورت رگه های منفرد یا دو سه لایه ای و صفحات با نسبت منظر بیشتر در تاکتوئیدهای Int یافت می شدند.

تفاوت دیگری که این P.S.Nc ها دارند این است که در گروه های هیدروکسیل آنها، FH یک سیلیکات منیزیوم لایه ای سنتزی، با فلویور جایگزین شده است. در این حالت فرمول واحد سولی آن به صورت $[Z+1..6[Lol . 6Mg4.4(Si8.0)O20F4]$ می باشد، که Z+ در اینجا همان کاتوین تبدالی است. نسبت منظر برای این ماده بالاست و از ۴۰۰۰/۱ تا ۵۰۰۰/۱ برای ورقه های FH با قطر ۵-۴ میکرومتر می باشد. این در حالی است که MMT یک می $[Si8.0)O20OHa]$ باشد، و نسبت منظر آن کمتر بوده و از ۱۰۰/۱ تا ۱۰۰۰/۱ برای صفحات MMT با قطر ۱-۰/۱ میکرومتر می باشد.

شکل ۱۱ داده های سرعت آزاد سازی گرما برای PS.Nc ها (FH&MMT) و دو نمونه کنترلی آن، PS خالص و PS مخلوط شده با MMT سدیمی را نشان می دهد که یک کامپوزیت پر شده معمولی و نامحلول است. به طور کاملاً تعجب آور متوجه شدیم که PS حاوی سیلیکات نوع اول و PS حاوی سیلیکات نوع دوم، رفتارهای کاملاً متفاوتی دارند. در محدوده دقت آزمایشات ما، PS حاوی سیلیکات نوع اول تاثیری بر پیک HRR ندارد، در حالی که پیک HRR حاصل از PS حاوی سیلیکات نوع دوم، ۶۰٪ کمتر از یک پیک برای PS خالص و PS مخلوط شده با MMT سدیمی را نشان می دهد. از آنجایی که این دو Nc دارای سیلیکات های لایه ای با فرمول های شیمیایی متفاوت، نسبت های منظر متفاوت و نانومورفولوژی های متفاوت هستند، لذا تعیین دلیل قطعی تفاوت زیاد در آتش گیری آنها مشکل است. این در حالی است که در سیستم Pi Pi.Nc که قبلاً بررسی شده است هر دوی Nc های FH و MMT پایداری حرارتی را افزایش داده اند (در آنجا از روش TGA استفاده شده است). این احتمال وجود دارد که فقط PS.Nc هایی که Del هستند دارای خاصیت آتش گیری کند هستند. در حالی که قبلاً ما دریافتیم که هر دوی

Nc های Int. اپوکسی و وینیل استر (همراه با MMT) کاهش در آتش گیری را نشان می دهند. فقدان اثر بخشی این Int PS-FH.Nc با نتایج حاصل از آزمایشات Showa & Denko که بر روی Nc های PBT, N6, N6,6 (حاوی سیلیکات لایه ای مشابه و میکای سنتزی فلوره [FSM]) انجام شده مطابقت دارد. میکای سنتزی فلوره دارای نسبت منظر بالا بوده و ترکیب شیمیایی آن مشابه FH است. نظر ما در مورد مکانیزم تاخیر شعله این Nc این است که زغال سیلیکاتی - کربنی با یک قابلیت بالایی در طی فرآیند احتراق، به سطح متصل می شود. این امر موجب جدا ماندن مواد لایه های پایین تر و کاهش افت جرمی محصولات ناشی از تجزیه می گردد. لایه های باقیمانده، در ادامه فرآیند احتراق پلیمر شکل گرفته و بنابراین لایه های سیلیکات به صورت زغال های چند لایه ای تجدید ساختار می یابند، که به وسیله TEM قابل مشاهده اند. ما کاهش آتش گیری MMT.Nc های Int. و Del. را مشاهده کردیم. ظاهراً FH.Nc های Int. موثر نیستند. احتمالاً نسبت منظر بزرگ در FH با این فرآیند شکل گیری مجدد تداخل می نماید. در هر صورت تفاوت بالقوه در واکنش دهندگی شیمیایی MMT در مقایسه با FH نیز به عنوان یک فاکتور مهم نباید از نظر دور نگه داشته شود.

شکل ۱۲ تاثیر شرایط فراوری را بر روی آتش گیری PS.Nc ها نشان می دهد. هرگاه PS.Nc حاوی سیلیکات نوع دوم با روش اختلاط مذاب در یک اسکرتوردر، در دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد و تحت خلا (یا تحت نینتروژن)، و یا به روش اختلاط با حلال (تولوین) تهیه شود، یک فرمولوژی ترکیبی شامل Int. و Del. به دست خواهد آمد که دارای آتش گیری کمتری است. اما اگر شرایط اکستروژن به صورتی باشد که درجه حرارت، بالا

بوده و هوا نیز حذف نشود (خلا نباشد)، Nc به دست آمده دارای بهبود در رفتار آتش گیری نیست.

چنان که داده های شکل ۱۲ برای PS حاوی سیلیکات نوع دوم که در درجه حرارت ۱۸۵ درجه سانتی گراد اکستروژن شده است این مطلب را نشان می دهد. علت این امر ممکن است تخریب پلیمر در طی فرآیند اکستروژن، به دلیل تخریب حرارتی مواد آلی حاضر در مخلوط باشد. این تخریب در مقابل مکانیزم تاخیر دهنده شعله عمل می نماید و موجب کاهش اثر محافظتی لایه های رسی بر P.Nc می شود. در حقیقت شاخص پراکندگی که از طریق دستگاه GPC به دست آمده (PDI ; Mw/Mn)، برای این نمونه برابر با ۲/۴ است، که افزایش قابل توجهی را نسبت به مقداری که به عنوان شاخص پراکندگی برای نمونه ناسازگار PS-NaMMT به دست آمده (PDI=1.8) از خود نشان می دهد. این حقیقت که MMT فراوری شده با مواد آلی، نسبت به NaMMT، تغییر بیشتری را در PDI ایجاد می کند (پس از اکستروژن در هوا و در ۱۸۵ درجه سانتی گراد). نشان می دهد که فراوری آلی می تواند نقش مهمی را در واکنش های تخریبی که منجر به پهن تر شدن شاخص پراکندگی می شوند، ایفا نماید.

خلاصه :

تمامی سیستم های N c که تا کنون گزارش شد، کاهش آتش گیری را نشان می دهند، پیک HRR برای Nc های PS , PPgMA و N6 از ۵۰ تا ۷۰ درصد کاهش را نشان می دهد. ما نشان دادیم که باری تاثیر گذاری MMT بر آتش گیری، MMT باید نانو دیسپرس شود. در هر حال لازم نیست که مخلوط رسی کاملاً Del. باشد تا بر آتش گیری اثر کند.

مشاهده کردیم که Int.PS-FH.Nc در کاهش آتش گیری PS بی تاثیر است، که احتمالاً به این دلیل است که نسبت منظر FluoroHectorite (FH) زیاد است، به هر حال تفاوت بالقوه در واکنش دهندگی شیمیایی FH به عنوان یک عامل مهم نباید از نظر دور نگه داشته شود. ما شواهدی را در خصوص بر هم کنش بین دمای بالای فراوری و MMT الکیل آمونیم دریافتیم که موجب افزایش PDI در PS-MMT.Nc در طی فراوری می گردد. دیدگاه ما در خصوص مکانیزم تاخیر دهندگی شعله در Nc های عمومی بدین صورت است که یک زغال سیلیکاتی - کربنی با عملکرد بالا در طی احتراق به سطح چسبیده و مواد لایه هیا زیرین را پوشش داده و از این طریق سرعت افت جرمی محصولات تجزیه را کاهش می دهد.

بسیاری از جنبه ها در خصوص بهبود خواص مکانیکی و آتش گیری مشاهده شده در P.L.S.Nc ها تا کنون روشن نشده است، هنگامی که این ابهامات بر طرف شود، Nc ها می توانند ضروریات لازم برای یک سیستم افزودنی موثر تاخیر دهنده شعله را برآورند، یعنی سیستمی که آتش گیری را کاهش می دهد در حالی که سایر خواص عملکردی محصول فرموله شده نهایی را بهبود می بخشد. این هدف ، به وسیله یک ماده افزودنی تاخیر دهنده شعله و یا ترکیبی از مواد افزودنی تاخیر دهنده شعله قابل دست یابی است. در حقیقت بسیاری از پتنت ها و مقالات، جهت بهبود موفقیت آمیز دو عامل آتش گیری و خواص مکانیکی بسیاری از سیستم های پلیمری، گزینه دوم را انتخاب نموده اند.

تهیه نانوکامپوزیت های آلی - معدنی از طریق

فرآیند سل - ژل : موادی جدید با کاربردهای متنوع

امیر ارشاد لنگرودی * محمد فرخ * محبوبه درودیان * پژوهشگاه پلیمر ایران

* پژوهشکده توسعه تکنولوژی

چکیده :

شبکه های هیبرید آلی - معدنی مواد جدید با کاربردهای متنوع اند. شیمی این فرآیندهای نقش مهمی در تهیه و درک رفتار این مواد دارد. فرآیند سل - ژل این امکان را فراهم می آورد که بتوانیم اجزا آلی و معدنی را در مقیاس های کمتر از میکرون و در حد نانومتر به هم متصل نماییم. بنابراین امکان تهیه مواد نانوکامپوزیت جدید فراهم می شود. به طور کلی هیبریدهای آلی - معدنی را می توان به حسب نحوه اتصال شبکه آلی - معدنی به پنج دسته کلی تقسیم کرد که پس از تشریح هر دسته، بحث روی کاربردهای پوشش دادن از طریق فرآیند سل - ژل متمرکز می شود و عواملی که روی چسبندگی و ضخامت پوشش موثرند بحث می گردد. از آنجا که خواص فیلم تا حد زیادی به میکرو ساختار آن نیز مربوط است انواع میکروساختارهای که در فرآیند پوشش دهی سل - ژل ایجاد می شوند همراه با مثال های آن در این مقاله مرور می شوند.

تهیه مواد نانوکامپوزیت آلی - معدنی از طریق فرآیند سل - ژل در یکی، دو دهه اخیر مورد توجه خاصی قرار گرفته است. این مواد همان طور که از نامگذاریشان مشهود است، مواد هیبریدی از ترکیبات آلی - معدنی می باشند که در آنها حداقل یکی از فازها اندازه اش از ۱۰۰ نانومتر کمتر است.

یک فاکتور کلیدی در فرآیندهای سل - ژل متصل کردن گروه های آلی به شبکه معدنی از طریق واکنش های هیدرولیز و کندانسسیون می باشد اضافه کردن گروه های آلی به شبکه معدنی به دو منظور اصلی می تواند صورت گیرد. آنها می توانند خواص شبکه نهایی را اصلاح کنند یا خود تشکیل شبکه دومی در شبکه معدنی بدهند. بنابراین مواد هیبریدی می توانند خواص خاص مواد آلی مثل قابلیت انعطاف ، مقاومت به ضربه و دمای پخت پایین را در تلفیق با خواص خوب سرامیک ها مثل استحکام مکانیکی، مقاومت شیمیایی، خراش و سایش دارا باشند. حضور ترکیبات آلی در شبکه مواد هیبریدی باعث می شود خواص رلکساسیون ترکیبات هیبریدی افزایش یافته در نتیجه دمای چگال شدن آن در مقایسه با مواد معدنی به شدت افت می کند. کاهش دمای چگال شدن کمتر از دمای تجزیه مواد آلی امکانات مختلفی را فراهم می آورد از جمله :

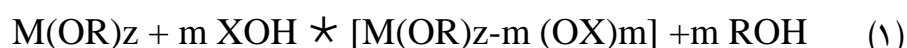
امکان تهیه مواد چند جزیی، امکان استفاده از مواد آلی با گروه های قابل پلیمریزه شدن و درهم کنش با شبکه هیبریدی و امکان کنترل ابعاد فازها در شبکه هیبریدی (با اندازه ذرات کمتر از ۵ نانومتر) این مواد می توانند به شکل های مختلف مثل فیلم های پوششی ، فیبرها و شکل های ریختگی ساخته شوند. ولی شاید مهم ترین کاربرد این مواد در پوشش ها باشد. عملیات پوشش دهی می تواند روی سطوح مختلف از جمله شیشه،

سرامیک، فلز و حتی مواد پلیمری مثل پلاستیک ها انجام شود. فرآیند پوشش دهی می تواند به منظور اصلاح خواص زمینه یا ایجاد یک خاصیت جدید مثل خواص اپتیکی، مغناطیسی، الکترونیکی یا شیمیایی در مقیاس کوچک یا بزرگ انجام شود.

در این مقاله ، ابتدا بحث با شیمی فرآیند سل - ژل با ذکر عوامل تاثیر گذار شروع می شود سپس انواع مواد هیبریدی آلی - معدنی دسته بندی می شوند در ادامه ، تشکیل فیلم های پوششی از طریق فرآیند سل - ژل و عوامل موثر بر چسبندگی مطرح می شوند در نهایت بحث با میکروستاختارهای متفاوتی که می تواند با این روش به دست آید و مثال هایی از کاربردهای صنعتی که می تواند داشته باشد خاتمه می یابد.

فرآیند سل - ژل

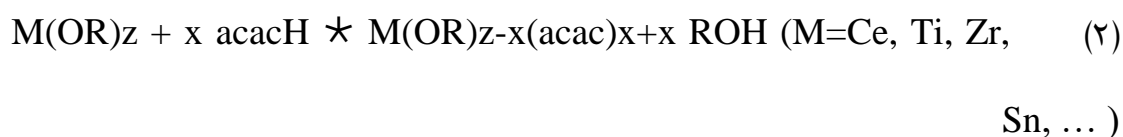
فرآیند سل - ژل راهی است که مواد از طریق رشد اکسی - پلیمرها در یک حلال مناسب پخش می شوند [۱ ، ۲]. فرآیند سل - ژل بر اساس واکنش های پلیمریزاسیون معدنی میباشد که در آن رابطه فلز - اکسی - پلیمرها از طریق فرآیند هیدرولیز و چگال شدن پیش موادی مثل آلکو اکسیدهای فلزی $M(OR)_Z$ که M می تواند سیلیسیم، تیتانیوم، زیر کونیم، آلومینیم، قلع، سزیم ... و OR یک گروه آلکوکسی و Z ظرفیت یا حالت اکسیداسیون فلز می باشد [۳ ، ۴]. واکنش های شیمیایی در بر گیرنده فرآیند سل - ژل را میتوان به صورت زیر خلاصه کرد :



که X می تواند با H (در حالت هیدرولیز) یا M (در حالت چگال شدن) و یا L (در حالت کمپلکس کننده، که L یک لیگاند آلی است) جایگزین شود. با توجه به این که سیلیکون

الکترون دوستی کمی دارد و در حالت کوردینانت چهار در آلکوکسیدهای Si(OR)_4 باقی می ماند. از اینرو آلکوکسیدهای سیلیکونی خیلی فعال نیستند و ژل شدن آن با افزودن آب به چندین روز در زمان نیاز دارد. در حالی که آلکواکسید فلزات غیر سیلیکونی شامل آلکوکسید فلزات انتقالی، لانتانیدها، آلومینیم و قلع خیلی فعال تر از سیلیکون می باشند و از این رو خیلی حساس به رطوبت اند و باید نگهداریشان در اتمسفر خشک انجام شود در غیر این صورت به محض وجود آب رسوب می کنند.

یک راه کنترل واکنش ها سل - ژل از طریق کمپلکس کردن آلکوکسیدهاست. فعالیت شیمیایی آلکوکسیدها فلزی غیر سیلیکونی می تواند با استفاده از لیگاندهای کمپلکس کننده قوی کنترل شود. بهترین این مواد β -دی کتون ها، لیگاندهای پلی هیدروکسیل شده مثل پلی ال ها و هم چنین α و β هیدروکسی اسیدها مثل استیل استن (acacH) می باشند که به سهولت با آلکوکسیدهای فلزات انتقالی به صورت زیر واکنش می کنند [۶-۴].



استیل استن (acacH) به عنوان یک لیگاند کلیت کننده نسبتاً قوی عمل میکند. بنابراین استیل استن اغلب در ادبیات سل - ژل به عنوان عامل پایدار کننده برای مواد تشکیل دهنده آلکوکسیدهای غیر سیلیکاتی شناخته می شود. برای مثال، واکنش های هیدرولیز و کندانسسیون آلکوکسیدهای اصلاح شده با استیل عمدتاً تحت تاثیر دو عامل اصلی هستند.

۱- نسبت هیدرولیز $h = \text{H}_2\text{O}/\text{M}$

۲- نسبت کمپلکس که با x نشان داده می شود و عبارتست از $[V-9acac/M]$.

لیگاندهای کمپلکس کننده قوی مثل اسیل استن منجر به قابلیت هیدولیز کم تر پیوندهای $M-acac$ می شوند و از واکنش چگال شدن نیز جلوگیری می کنند و زمینه را برای تشکیل ذرات کوچکتر فراهم می آورند. به طور کلی ، می توان گفت در فرآیند سل - ژل متغیرهای اصلی، نسبت هیدرولیز، نوع کاتالیست، ماهیت حلال و دما می باشند.

دسته بندی مواد هیبریدی آلی - معدنی

همانطور که ذکر شد در فرآیند سل - ژل امکان وارد کردن گروه های آلی در شبکه های معدنی وجود دارد، بنابراین در یک هیبرید آلی - معدنی، خواص نهایی نه تن ها به خواص تک تک اجزا، بلکه تابعی از مورفولوژی فاز مرکب و خواص فصل مشترک می باشد. به طور کلی، مواد هیبریدی حاصل از فرآیند سل - ژل را می توان به پنج دسته اصلی بر اساس ساختارها مولکولی آنها و ارتباط فازها تقسیم بندی کرد.

نوع ۱ - پلیمرها آلی در شبکه معدنی به طور فیزیکی گیر افتاده اند

در این نوع هیبریدها، واکنش های هیدرولیز و چگال شدن تشکیل شبکه معدنی را در حضور پلیمر آلی می دهند بدون این که پیونده کیووالانتهی بین دو فاز برقرار باشد.

برای مثال، بعضی از رنگ های آلی در شرایط محیط ناپایدارند یا مشکل به شکل های خاص با خواص مکانیکی مطلوب در می آیند. اگر چنین مواد آلی را در یک زمینه معدنی شفاف بتوان وارد کرد کاربردهای آنها می تواند چندین برابر افزایش یابد. در این رابطه Levy , Anvir و Reifeld پیشگامان وارد کردن رنگ های آلی در زمینه معدنی از طریق

فرآیند سل - ژل بودند [۱۰]. از نظر تیوری امکان مخلوط کردن هر ماده آلی قابل حل در محلول سل = ژل وجود دارد و ژل حاصل می تواند به شکل های فیلم، دیسک یا میله با خواص نوری، مکانیکی و شیمیایی قابل قبول ساخته شود.

نوع ۲ - وارد کردن پلیمر آلی در شبکه معدنی

بسیاری از سیلیکات های برای مثال زیولیت دارای تخلخل های مرتبط با اندازه کمتر از 100 \AA هستند. وارد کردن مواد مختلف در این تخلخل ها موضوع بسیاری از تحقیقات جالب بوده است [۱۱].

Elmer جزو اولین کسانی بود که الکل پلی فروفویل را در شیشه متخلخل وارد کرد و بعد از پیرولیز کردن آن توانست نانوکامپوزیت های با هدایت الکتریکی بالا درست کند [۱۲]. چون سیلیکات ها ذاتا مواد متخلخلی هستند می توان ارتباط، اندازه و توزیع اندازه این تخلخل ها را کنترل کرد.

بسیاری از نانو کامپوزیت ها شفاف با تغییر نوع ماده آلی تزریقی به این طریق تهیه شده اند [۱۳-۱۴]. برای مثال با وارد کردن پلی متیل متاکریلات (PMMA) در شبکه SiO_2 با قطر سوراخ متوسط 156 \AA ، نانوکامپوزیت های مختلفی با ۲۰ تا ۷۰ درصد حجمی PMMA ساخته شده اند شفافیت برخی از این نانوکامپوزیت های در محدوده نور مرئی حتی به ۹۹٪ هم میرسد. سرعت سایش نسبی برخی از این مواد در جدول ۱ نشان داده شده است .

ماده	سرعت سایش (سیکل / nm^3)
دیامونیت با چگالی ۹۹٪ Al_2O_3	۰/۰۰۴

۰/۰۱۲	شیشه sio2 تجارتي
۰/۰۲۳	شیشه سيليكاتي معمولي
۰/۰۹۲	كامپوزيت sio2 با ۶۳٪ پلي متيل متا اكريلات
۰/۳۴۹	پلي متيل متا اكريلات (PMMA)

جدول ۱- سرعت سايش چند مواد مختلف [۱۵]

از آنجا که چگالی شیشه sio2 و PMMA به ترتیب ۲/۲ و ۱/۲ gr/cm3 می باشد و سختی شیشه sio2 سی برابر PMMA است، لذا با تلفق این دو ماده می توان کامپوزیت ها مختلف با وزن سبک و شفافیت بالا و سختی های خیلی بالاتر از PMMA تهیه کرد. با اینحال بخاطر این که در کامپوزیت های PMMA-sio2، فاز sio2 به صورت پیوسته وجود دارد این نوع کامپوزیت ها معمولا شکننده هستند. یک راه حل برای رفع این مشکل پخش کردن پودر sic در ژل در حال تشکیل sio2 و تشکیل کامپوزیت متخلخل sio2-sic می باشد سپس PMMA در شبکه حاصل تزریق می شود و کامپوزیت سه فازی حاصل می تواند شکل پذیری قابل قبولی داشته باشد [۱۴].

نوع ۳ - تشکیل هم زمان فازهای آلی ، معدنی

جدا شدن ذرات و انقباض از عواملی هستند که شرکت دادن پلیمرهای پیش شکل گرفته را در فرآیند سل - ژل محدود میکند. یک راه حل برای این محدودیت، تشکیل هم زمان پلیمر آلی و زمینه معدنی است. تحت شرایط صحیح، پلیمر می تواند به طور سنتتیکی در زمینه معدنی گیر بیفتد قبل از این که جدا شدن فلز قابل توجهی اتفاق بیفتد. تحت این شرایط می توان کامپوزیت های آلی - معدنی تهیه کرد که حاوی پلیمرهای آلی بوده و در محلول

های سل - ژل معمول قابل حل نیستند. یک مثال برای این نوع مواد هیبریدی، کاربرد آنها در لنزهای چشم با قابلیت عبور اکسیژن و خیس شوندگی قابل قبول می باشد.

نوع ۴ - تشکیل پیوند شیمیایی بین فازهای آلی و معدنی

این نوع هیبریدها مانند هیبرید نوع ۳ می باشند با این تفاوت که بین دو فاز پیوند کووالانت وجود دارد. اگر ژل های SiO_2 که از آلکوکسیدهای چون تترا اتوکسی سیلان تشکیل می شوند را در نظر بگیریم معمولاً به صورت چهار ضلعی های SiO_4 هستند که با پیوند