

Polymerization
Quarterly, 2014
Volume 4, Number 1
Pages 4-15
ISSN: 2252-0449

Nanoclay Mechanism of Action on Thermal Stability of Polymer Nanocomposites

Alireza Karimi Zarji*, and Mitra Tavakkoli Ardakani

Polymer Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Yazd, Yazd, Iran

Received: 3 December 2012, Accepted: 13 April 2014

Abstract

It is often disputed if nanoclay enhances the thermal properties of polymer nanocomposites. Scientists all over the world have reported different and some times contradictory results concerning this issue. There are papers suggested that nanoclay is a factor in improving the thermal properties, while there are other reports on its reducing effect on thermal resistance. It seems that nanoclay has two opposite actions. The barrier effect which should improve the thermal stability of a blend by char formation and the promoter effect which may encourage the degradation process and reduce the thermal stability of the system. Therefore it is important to focus on this subject in order to study the conditions affecting thermal stability of nanocomposites and the mechanism by which nanoclays improve the thermal properties of a blend.

Key Words

**nanoclay,
thermal properties,
nanocomposite,
char formation,
thermal degradation**

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: alirezakarimi@stu.yazd.ac.ir

بسیار ش

فصلنامه علمی - ترویجی

سال چهارم، شماره ۱

صفحه ۱۵-۴، ۱۳۹۳

ISSN: 2252-0449

بررسی سازوکار اثرگذاری نانوخاک رس بر پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری

علیرضا کریمی زارچی، میترا توکلی اردکانی

یزد، دانشگاه یزد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر

دریافت: ۱۳۹۱/۹/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۳/۱/۲۴

در این مقاله سعی شده است تا به این پرسش پاسخ داده شود، آیا در همه حال با افزودن نانوخاک رس به ماتریس‌های پلیمری پایداری گرمایی نانوکامپوزیت بهتر می‌شود یا خیر؟ در این زمینه، تاکنون دانشمندان سراسر جهان نتایج متفاوت و گاهی متضادی را گزارش کرده‌اند. بعضی استفاده از نانوخاک رس را عاملی برای بهبود خواص گرمایی نانوکامپوزیت می‌دانند. اما، عده‌ای افت خواص گرمایی را با وجود نانوخاک رس مشاهده کرده‌اند. در واقع به نظر می‌رسد، نانوخاک رس دو اثر متضاد بر خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌ها دارد، به طوری که با سازوکار تشکیل زغال و اثر ممانعتی باعث بهبود پایداری گرمایی می‌شود. از طرف دیگر، تسریع فرایند تخریب گرمایی پلیمر، باعث افت خواص گرمایی می‌شود. بنابراین لازم است تا به طور ویژه به این موضوع پرداخته شود و نقش عوامل مختلف اثرگذار بر پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها و همچنین چگونگی تاثیر نانوخاک رس بر خواص گرمایی آمیزه بررسی شود.

چکیده



علیرضا کریمی زارچی



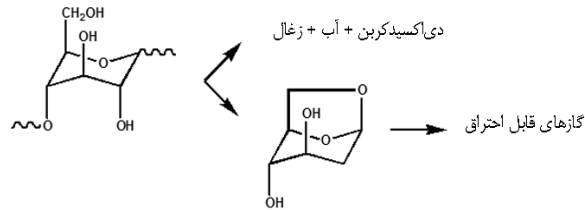
میترا توکلی اردکانی

واژگان کلیدی

نانوخاک رس،
خواص گرمایی،
نانوکامپوزیت،
تشکیل زغال،
تخریب گرمایی پلیمر

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

alirezakarimi@stu.yazd.ac.ir



شکل ۱- تخریب گرمایی سلولوز به زغال یا گازهای قابل احتراق [۱۵].

آلی موجود در نانوخاک رس، نقش مهمی را در به تاخیر انداختن سوختن ماده و تولید گرما ایفا می‌کند، زیرا باعث تسریع در تشکیل زغال پایدار می‌شود [۱۳، ۱۴].

نقش زغال در تجزیه گرمایی

زغال که در حین فرایند تجزیه گرمایی تولید می‌شود، می‌تواند نقش‌های گوناگونی را در ایجاد خواص ضدآتش ایفا کند. تشکیل زغال فرایندی در تجزیه گرمایی پلیمر بسیار مهم است، زیرا با تولید زغال، دسترسی شعله به سوخت کاهش می‌یابد. نمونه‌ای از این فرایند را می‌توان در سلولوز مشاهده کرد که در نتیجه واکنش‌های هیدروژن زدایی، آب، دی‌اکسید کربن و زغال تولید می‌شود (شکل ۱). در ضمن، فرایندی دیگر که در آن لووگلوکسان (levoglucosan) به دست می‌آید، در نهایت منجر به تولید گازهای فرار می‌شود [۱۵].

از طرفی، زغال تشکیل شده روی سطح پلیمر در نقش لایه‌ای محافظ برای لایه زیرین خود عمل می‌کند و اثر زیادی در جلوگیری از ادامه احتراق دارد. عمدتاً لایه زغال متشکل از کربن بی‌شکل است که در نهایت تبدیل به گرافیت می‌شود. مقدار گرافیتی شدن روی احتراق زغال اثرگذار است. اگر علاوه بر کربن، زغال حاوی عناصر معدنی نیز باشد، بهبود خواص گرمایی را نتیجه می‌دهد.

ارتباط بین شبکه‌ای شدن و تشکیل زغال

آنچه مسلم است هر پلیمری که شبکه‌ای شده باشد، در مقایسه با پلیمر غیرشبکه‌ای، ذاتاً مقاومت بیشتری در برابر احتراق از خود نشان می‌دهد. اما نکته مهم‌تر این است که مقاومت یک پلیمر در برابر احتراق، با تعداد اتصالات عرضی و مقدار استحکام آنها ارتباط دارد. به عنوان نمونه می‌توان گفت، تجزیه کopolymer شبکه‌ای شده متیل متاکریلات که با پلیمر شدن رادیکالی دی‌متاکریلات با متیل متاکریلات ایجاد می‌شود، در همان دمایی اتفاق می‌افتد که هموپلیمر پلی‌متیل متاکریلات تجزیه می‌شود. علت این است که

از سال ۱۹۳۰ تا به امروز، انواع مختلفی از مواد معدنی طبیعی برای رسیدن به اهداف گوناگون که عمدتاً کاهش قیمت محصول نهایی بوده است، استفاده شده‌اند. اما مشکل موجود این است که پرکننده‌های رایج و سنتی مانند کلسیم کربنات، تالک، میکا، سیلیکا، دوده، آلومینا، منیزیم هیدروکسید و ... باید به مقدار زیادی به ماتریس پلیمری اضافه شوند تا اثربخشی مطلوب را داشته باشند. این امر موجب افت خواص مکانیکی محصول نهایی می‌شود. به منظور رفع این‌گونه مشکلات، در چند دهه گذشته سعی شده تا از پرکننده‌هایی در اندازه نانو استفاده شود. به این نوع مواد نانوکامپوزیت گفته می‌شود که در اثر وجود نانوذرات، بهبود چشمگیری در خواص آنها مشاهده شده است. از جمله:

- بهبود خواص مکانیکی مثل استحکام، مدول و پایداری ابعادی،
- کاهش نفوذپذیری در برابر گاز، آب و هیدروکربن‌ها،
- رسانایی الکتریکی و گرمایی بیشتر،
- بهبود پایداری گرمایی،
- بهبود خواص ضدآتش،
- بهبود مقاومت شیمیایی و
- ظاهر بهتر.

از بین انواع مختلف مواد نانو، نانوخاک رس معدنی، نانولوله‌های کربنی و نانوذرات سیلیکا بیشتر از بقیه استفاده شده‌اند [۷-۱]. اما اخیراً، نانوکامپوزیت‌های پلیمری با توجه به برتری‌های چشمگیر نسبت به فرمول‌بندی‌های سنتی، تبدیل به یکی از مهم‌ترین مواد استفاده شده در زمینه ضدآتش کردن پلیمرها شده‌اند. به طوری که برخی از پژوهشگران معتقدند، ذرات نانو می‌توانند باعث بهبود پایداری گرمایی پلیمرها شوند [۸-۱۲].

مقدار پایداری گرمایی مواد آلی موجود در نانوخاک رس، از نکات مهم در تهیه نانوکامپوزیت است. در واقع، در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی سیلیکات لایه‌ای، نیازمند دماهای زیاد است. حال اگر دمای فرایند از پایداری گرمایی نانوخاک رس بیشتر شود، تخریب و تجزیه نانوخاک رس را موجب می‌شود که در ادامه باعث تغییر سطح مشترک بین پرکننده و پلیمر و در نتیجه تغییر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت نیز می‌شود. افزون بر این، رفتار گرمایی نانوکامپوزیت، تحت تاثیر سازوکار تجزیه گرمایی مولکول‌های آلی و نیز مواد حاصل است. در حقیقت، در حین احتراق یک نانوکامپوزیت پلیمری حاوی سیلیکات لایه‌ای، علاوه بر اثر ممانعتی که لایه‌های سیلیکات در سطح نمونه ایجاد می‌کنند، با تشکیل مکان‌های اسیدی قدرتمند در حین تجزیه گرمایی مواد

طرح یک چالش

اما سوالی که در اینجا مطرح می شود این است که آیا استفاده از نانوخاک رس در ماتریس پلیمری، خواص گرمایی را همواره و در همه حال بهبود می دهد؟

در باره اثر نانوخاک رس بر پایداری گرمایی پلیمر، مطالبی متفاوت و گاه متضادی بیان شده است. بعضی از دانشمندان معتقدند، نانوذرات اثری بر پایداری گرمایی ندارند و برخی بر این باورند که آنها اثر کمی دارند. بعضی حتی مدعی شده اند که تخریب گرمایی با وجود نانوذرات، سرعت می یابد. بنابراین سوال اصلی این است که اثر واقعی نانوذرات بر پایداری گرمایی پلیمر چیست؟ نانوخاک رس، از جمله مونت موریلونیت، رایج ترین نانوخاک رس به کار رفته در پلیمرهاست. پژوهشگران متعددی اظهار داشته اند که نانوخاک رس آثار متفاوتی بر نحوه تجزیه گرمایی و پایداری گرمایی پلیمر دارد. به عنوان مثال، می توان به تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت بر پایه اتیلن وینیل استات (EVA) اشاره کرد.

به طور کلی، تجزیه گرمایی اتیلن وینیل استات در دو مرحله انجام می شود. در مرحله اول، استیک اسید حذف شده و در ادامه پلیمر باقی مانده که عمدتاً پلی اتیلن غیر اشباع است، تجزیه می شود (شکل ۲) [۱۷].

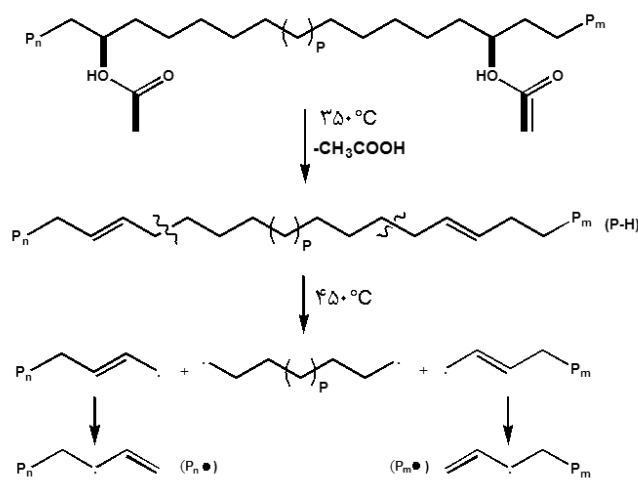
شایان ذکر است که در بعضی مواقع در اثر استفاده از نانوخاک رس، مرحله اول تسریع می شود. علت این امر، وجود گروه های هیدروکسیل بر لبه های صفحات نانوخاک رس است (شکل ۳). همچنین، نانوخاک رس بر مسیر تجزیه گرمایی پلیمر نیز اثرگذار است. نتایج حاصل از آزمون گرموزن سنجی (TGA) نشان می دهد که در اثر اضافه شدن نانوخاک رس به اتیلن وینیل استات، محصولات

ساختار ماده با وجود شبکه ای بودن، دارای اتصالات عرضی ضعیفی است که به راحتی با گرما دیدن شکسته می شوند.

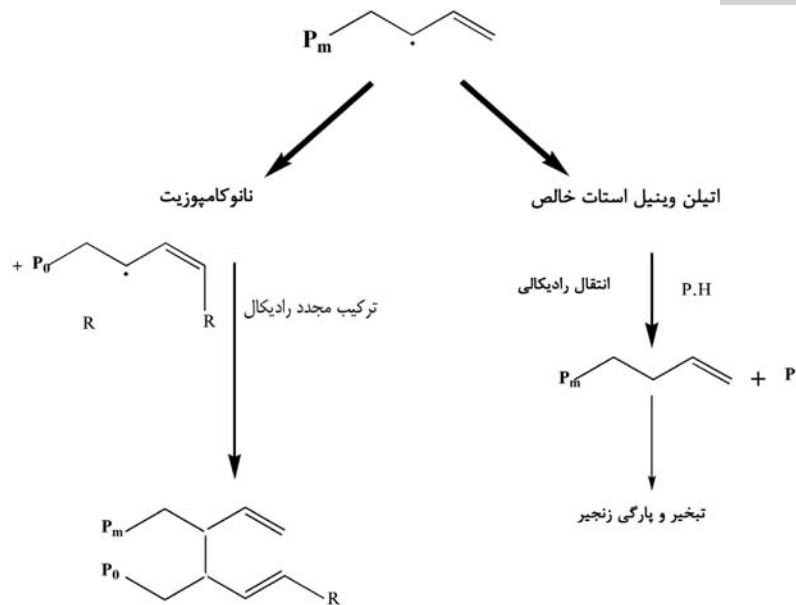
تشکیل زغال

وقتی پلیمری تشکیل زغال داده باشد، دمای لایه زیرین زغال در تماس با پلیمر، در حدود دمای پلیمر در حال سوختن است. اما، سطح بالایی زغال که در معرض شعله قرار دارد، دمایی تا حد 1500°C نیز می تواند داشته باشد. بنابراین، شیمی احتراق و خواص ضدآتش پلیمرها با تشکیل زغال در ارتباط است. مراحل تشکیل زغال به ترتیب زیر است [۱۶]:

- شبکه ای شدن،
 - آروماتیک دار شدن،
 - ذوب حلقه های آروماتیک،
 - تشکیل زغال و
 - گرافیتی شدن.
- از نقطه نظر فرایندهای شیمیایی که در حین تجزیه گرمایی پلیمر اتفاق می افتد، پلیمرها را می توان به سه دسته تقسیم کرد:
- پلیمرهایی که پس از گسستن زنجیر، بخار می شوند و مقدار زغال چندانی تولید نمی کنند (پلی اتیلن، پلی پروپیلن)،
 - پلیمرهایی که تحت واکنش های خالی شدن زنجیر (chain stripping)، مقدار متوسطی زغال تولید می کنند (پلی وینیل کلرید) و
 - پلیمرهایی که دارای حلقه های آروماتیک هستند و همزمان با واکنش های گسستن زنجیر، نیز شبکه ای می شوند و می توانند مقدار زیادی زغال تولید کنند (پلی آمیدهای آروماتیک، پلی استر و پلی کربنات).



شکل ۲- تخریب گرمایی اتیلن وینیل استات [۱۷].



شکل ۳- واکنش‌های ترکیب مجدد رادیکال برای نانوکامپوزیت اتیلن وینیل استات [۱۷].

به علت کلوخه‌ای شدن نانوخاک رس در آمیزه پلیمری، تغییر و بهبودی در مرحله اول تجزیه گرمایی اتیلن وینیل استات حاصل نمی‌شود. همچنین، مطالعات انجام شده روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWNTs) و منیزیم هیدروکسید به عنوان پرکننده ضدآتش نشان داده است، نمونه‌های حاوی ۲٪ وزنی نانولوله کربنی چنددیواره، دمای تجزیه گرمایی بیشتری در مقایسه با ماتریس خالص نشان می‌دهد. علت این امر، تعداد زیاد نانولوله‌های کربنی متصل به هم است که به عنوان مانعی در مسیر انتقال مواد حاصل از احتراق عمل می‌کنند. همچنین، تشکیل لایه زغالی پایدار را تسریع می‌کنند. افزایش بیشتر درصد نانولوله‌های کربنی در کامپوزیت باعث افزایش پایداری گرمایی نمی‌شود [۲۴-۲۱].

اگر از منظری دیگر به این قضیه پرداخته شود می‌توان گفت، در حالتی که مسیرهای متعددی برای تجزیه گرمایی اتیلن وینیل استات موجود باشد، وجود نانوخاک رس باعث می‌شود تخریب گرمایی در یکی از این مسیرها نسبت به دیگری بیشتر و بهتر انجام شود.

این مسئله منجر به تولید محصولات متفاوت نیز می‌شود. بنابراین، در اینجا لازم است به ارتباط بین مسیر تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت پلیمری و خواص بازدارنده آتش پرداخته شود و نحوه اثرگذاری نانوخاک رس در تغییر مسیر تخریب گرمایی و نتایج حاصل از این تغییر بررسی شود.

حاصل از احتراق، هم از لحاظ کمی و هم کیفی تغییر کرده‌اند. بدین ترتیب که محصولات ناشی از مرحله دوم تجزیه گرمایی افزون بر اینکه از نظر کمی تغییر پیدا کرده‌اند، محصولات جدیدی نیز پدید آمده است. در واقع، اگر نانوکامپوزیت اتیلن وینیل استات با اتیلن وینیل استات خالص مقایسه شود، می‌توان گفت که به علت محدود شدن رادیکال‌ها به وسیله نانوخاک رس، واکنش‌های ترکیب مجدد رادیکالی محتمل تر می‌شوند.

درباره ماتریس اتیلن وینیل استات باید این نکته را در نظر داشت که اگر نانوخاک رس استفاده شده، مونت موریلونیت اصلاح شده با مواد آلی (OMMT) باشد، به علت اثری که نوع و ذرات نانو در سرعت بخشیدن به مرحله اول و دوم تخریب اتیلن وینیل استات دارد، در نهایت این پلیمر سریع‌تر تجزیه می‌شود [۱۸]. در ضمن، نانوذرات هیدروکسیدهای دولایه (LDH) نیز می‌توانند بر تجزیه گرمایی اتیلن وینیل استات اثرگذار باشند [۱۹،۲۰]. طبق تحقیقات انجام شده، تمام نانوکامپوزیت‌های برپایه اتیلن وینیل استات حاوی هیدروکسیدهای دولایه، در مقایسه با اتیلن وینیل استات خالص، پایداری گرمایی بهتری از خود نشان دادند. به طوری که با افزایش مقدار هیدروکسیدهای دولایه، دمای تجزیه گرمایی نیز بیشتر می‌شود. علت این امر افزایش تولید زغال است که مقاومت گرمایی پلیمر را بیشتر می‌کند. در باره درصد و مقدار استفاده از هیدروکسیدهای دولایه می‌توان گفت، استفاده تا ۳٪ وزنی مشکلی ایجاد نمی‌شود. اما اگر از درصدهای بیشتری استفاده شود،

جدول ۱- نتایج مربوط به کاهش سرعت تولید گرما در نانوکامپوزیت‌های پلیمری [۲۵].

کاهش سرعت تولید گرما (%)	تغییر تجزیه گرمایی با وجود نانوخاک رس	مسیر تجزیه گرمایی پلیمر خالص	پلیمر
۷۰ - ۵۰	گسستن زنجیر تصادفی، آمینواسیدی شدن درون مولکولی	گسستن زنجیر تصادفی، آمینواسیدی شدن برون مولکولی	پلی آمید ۶
۷۰ - ۴۰	ترکیب مجدد رادیکالی، گسستن تصادفی زنجیر	گسستن زنجیر-بتا	پلی استیرن
۷۰ - ۵۰	جذب هیدروژن، گسستن تصادفی زنجیر	خالی شدن زنجیر، تسهیم نامتناسب	اتیلن وینیل استات
۴۰ - ۲۰	گسستن تصادفی زنجیر، ترکیب مجدد رادیکالی، جذب هیدروژن	گسستن زنجیر بتا، تسهیم نامتناسب	پلی اتیلن
۵۰ - ۲۰	گسستن تصادفی زنجیر	گسستن زنجیر بتا، تسهیم نامتناسب	پلی پروپیلن
کمتر از ۱۰	بدون تغییر	حلقوی شدن، گسستن تصادفی زنجیر	پلی آکریلونیتریل
۳۰ - ۱۰	بدون تغییر	گسستن زنجیر بتا	پلی متیل متاکریلات

ارتباط میان مسیر تجزیه گرمایی و خواص بازدارندگی آتش نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانوخاک رس

در جدول ۱، خلاصه‌ای از تغییرات در مسیر تجزیه گرمایی پلیمرها و مقدار پیک سرعت آزادسازی گرما (peak heat release rate, PHRR) که پارامتری مهم در تعیین پایداری گرمایی و کیفیت خواص ضدآتش پلیمرهاست، ارائه شده است. در واقع، هرچه مقدار سرعت گرمای تولیدی کمتر باشد، پلیمر از پایداری گرمایی بیشتری برخوردار است [۲۵].

برای مقایسه اثر نانوخاک رس بر کاهش مقدار گرمای آزاد شده، پلیمرها را به سه دسته تقسیم می‌کنند: پلیمرهای با سرعت آزادسازی گرمای زیاد، متوسط و کم. همان‌طور که از جدول ۱ نیز برمی‌آید، کاهش سرعت آزادسازی گرما مستقیماً به مسیر تجزیه گرمایی پلیمر وابسته است که در اثر وجود نانوخاک رس تغییر می‌کند.

پلی آمید ۶، اتیلن وینیل استات و پلی استیرن، کاهش زیادی، در حدود ۶۰٪، در مقدار گرمای تولیدی نشان می‌دهند. به طوری که برای پلی آمید ۶، افزایش قابل توجهی در برهم‌کنش‌های بین مولکولی و اسیدی-آمینی شدن درون زنجیری، اتفاق می‌افتد. برای اتیلن وینیل استات، جذب هیدروژن و برای پلی استیرن، ترکیب مجدد رادیکالی انجام می‌شود. این در حالی است که پلیمرهایی مثل

پلی اتیلن و پلی پروپیلن، به دلیل کاهش برهم‌کنش‌های بین مولکولی سرعت آزادسازی گرمای متوسطی دارند. همچنین، برای برخی از پلیمرها مثل پلی متیل متاکریلات و پلی آکریلونیتریل، در اثر استفاده از نانوخاک رس تغییری در مسیر تجزیه گرمایی به وجود نیامده و به تبع آن، تغییر آن‌چنانی هم در سرعت آزادسازی گرما ایجاد نشده است. در واقع، ایده‌ای که در باره نقش نانوخاک رس در کاهش مقدار سرعت آزادسازی گرما وجود دارد، تشکیل یک لایه محافظ روی سطح پلیمر است که جلوی انتقال جرم را می‌گیرد. این مانع زنجیرهای پلیمری را محدود می‌کند و باعث می‌شود تا فرایند تجزیه گرمایی در یک شرایط ابرگرم انجام شود. در نتیجه، واکنش‌های ترکیب مجدد رادیکالی و به دنبال آن، گسستن زنجیر شدیدی رخ می‌دهد. البته برای پلیمرهایی مثل پلی متیل متاکریلات و پلی آکریلونیتریل، قضیه تا حدود زیادی متفاوت است.

برای پلی آکریلونیتریل مشاهده شده است که در اثر سوختن، مقدار زیادی زغال سخت و غیرفرار تولید می‌شود. علت این مسئله، واکنش‌های حلقوی شدن گروه‌های نیتریل مجاور است. در نتیجه افزودن نانوخاک رس، تغییری در مسیر تجزیه گرمایی پلی آکریلونیتریل به وجود نمی‌آید، زیرا این پلیمر مقدار زیادی زغال را ایجاد می‌کند. در اثر استفاده از نانوخاک رس، گسستن زنجیر شدیدی می‌تواند در پلی متیل متاکریلات رخ دهد. اما، بازهم

جدول ۲- نتایج مربوط به پلیمرها و انرژی پایدارسازی رادیکالی [۲۵].

پلیمر	انرژی گسستن پیوند C-C (kJ/mol)	انرژی گسستن پیوند C-H (kJ/mol)	انرژی پایدارسازی رادیکالی (kJ/mol)
پلی اتیلن	۳۷۷	۴۱۵	۲۴
پلی متیل متاکریلات	۳۵۰	۴۰۰	۳۹
پلی پروپیلن	۳۷۲	۳۹۶	۴۳
اتیلن وینیل استات	۳۲۰	۳۵۷	۸۲
پلی استیرن	۳۱۲	۳۵۷	۸۲

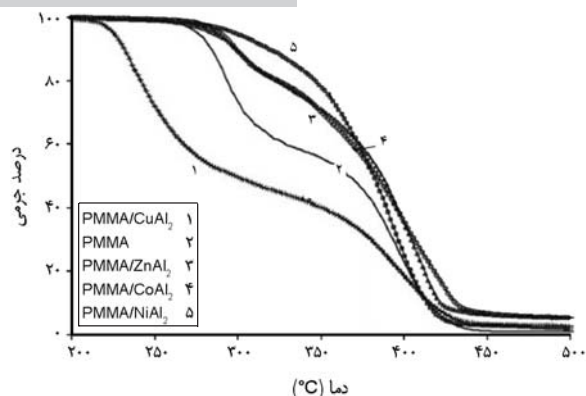
تغییری در نوع محصولات تولیدی ایجاد نمی‌شود، زیرا رادیکال‌ها از پایداری نسبی برخوردارند. برای پلیمرهایی که از راه رادیکالی تجزیه می‌شوند، تجزیه شدن پلیمر با گرما دیدن تحت یک مسیر اضافی، به پایداری رادیکال‌های تولیدی وابسته است. رادیکال‌های پلی استیرن و اتیلن وینیل استات پایدارترین رادیکال‌ها هستند و نانوکامپوزیتی که از این مواد ساخته می‌شود، کاهش زیادی در مقدار سرعت آزادسازی گرما نشان می‌دهند. در واقع، این رادیکال‌ها می‌توانند از راه واکنش‌های انتقال، به رادیکال‌های پایدارتری تبدیل شوند. به منظور بررسی بیشتر موضوع می‌توان از جدول ۲ نیز کمک گرفت. این جدول انرژی‌های شکست پیوند و انرژی پایدارسازی رادیکال‌های تولیدی را نشان می‌دهد.

در جدول ۲، هر قدر که انرژی پایدارسازی رادیکال بیشتر باشد، رادیکال پایدارتر است [۲۶، ۲۷]. رادیکال‌های پلیمری که تولید می‌شوند، ممکن است تحت مجموعه‌ای از واکنش‌های ثانویه از قبیل تسهیم نامتناسب گسستن زنجیر بتا، جذب هیدروژن، انتقال یا ترکیب مجدد رادیکالی قرار گیرند. با توجه به داده‌های جدول‌های ۱ و ۲، رادیکال‌های آللی در اتیلن وینیل استات و رادیکال‌های استیریل در پلی استیرن، از پایدارترین رادیکال‌ها هستند که باعث کاهش چشم‌گیری در مقدار سرعت آزادسازی گرما با وجود نانوخاک رس می‌شود. در حقیقت اگر رادیکالی پایداری نسبی مناسبی داشته باشد، این فرصت را برای انجام واکنش‌های ثانویه خواهد داشت. این دقیقاً همان کاری است که ذرات نانوخاک رس انجام می‌دهند. آنها با ایجاد اثر ممانعتی اجازه نمی‌دهند که محصولات حاصل از احتراق و تجزیه پلیمر راهی به بیرون یابند. در نتیجه، رادیکال‌ها این شانس را پیدا می‌کنند تا تحت واکنش‌های

دو اثر رقابتی نانو نانوخاک رس

می‌توان گفت، نانوخاک رس دو اثر رقابتی در پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارد. اثر سدگری (barrier effect) که نقش مانع را برای انتقال جرم و گرما دارد و پایداری گرمایی را افزایش می‌دهد و اثر پیش‌برنده (promoter effect)، که باعث تجزیه سریع‌تر و بیشتر پلیمر و در نتیجه کاهش پایداری گرمایی آن می‌شود. علل افزایش پایداری گرمایی با توجه به خواص متفاوت نانوذرات موارد زیر است:

- سطح تماس زیاد،
- بهبود خواص ممانعتی با توجه به مشارکت نانوخاک رس در کاهش تحرکات مولکولی زنجیر پلیمر،
- نفوذپذیری کم و کاهش سرعت تولید مواد فرار،
- تشکیل لایه زغال کربنی روی سطح پلیمر که می‌تواند در نقش



شکل ۴- منحنی گرماوزن‌سنجی پلی‌متیل متاکریلات خالص و نانوکامپوزیت‌ها در نیتروژن [۲۸].

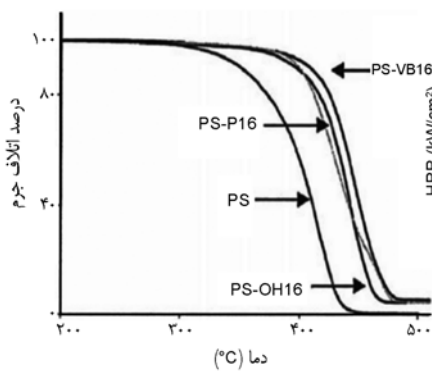
- پراکنش نانوذرات،
- فرایند اصلاح سطح نانوذرات و
- شرایط محیطی.

نوع نانوماده

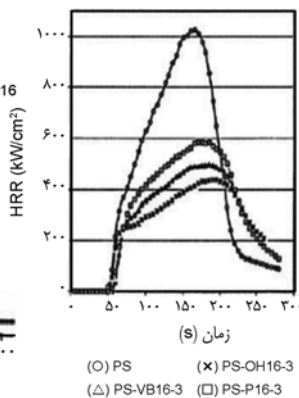
به عنوان مثال، اگر در یک نانوکامپوزیت پلیمری، ماتریس پلی‌متیل متاکریلات انتخاب و انواع مختلفی از نانوهایدروکسیدهای دولایه (CoAl_2 و NiAl_2 ، ZnAl_2) به آن اضافه شود، همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، پایداری گرمایی متفاوتی بر حسب نوع نانوافزودنی ایجاد می‌شود. این قضیه در باره تمام انواع نانوخاک رس برقرار است [۲۸].

نوع ماتریس

برای نشان دادن وابستگی گرمایی نانوکامپوزیت پلیمری به نوع ماتریس، اگر مونت‌موریلونیت به عنوان نانوخاک رس ثابت



(ب)



(الف)

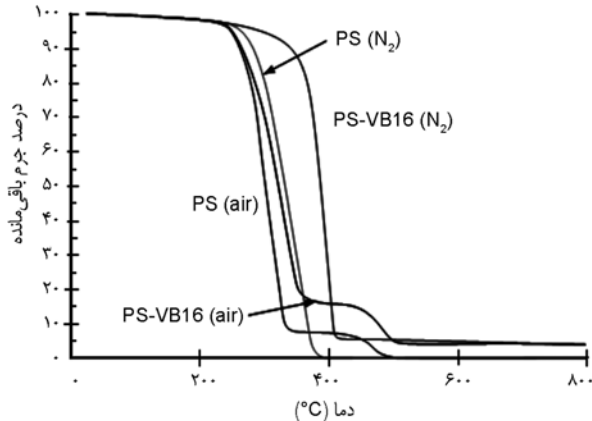
شکل ۵- منحنی: (الف) گرماوزن‌سنجی و (ب) گرماسنجی مخروطی (CCA) پلی‌استیرن خالص و نانوکامپوزیت پلی‌استیرن [۲۷].

یک محافظ برای مواد زیرین خود باشد و
 - جذب گازهای تولیدی به وسیله صفحات نانوخاک رس.
 با اضافه کردن درصد کمی نانوخاک رس به ماتریس پلیمری، پراکنش به خوبی اتفاق می‌افتد و اثر سدگری، غالب می‌شود. اما اگر درصد نانوخاک رس افزایش یابد، اثر پیش‌برنده غالب می‌شود. بدین ترتیب، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد. علت پدید آمدن اثر پیش‌برنده و افت خواص گرمایی موارد زیر است:
 - وجود گروه‌های هیدروکسیل روی لبه‌های نانوخاک رس که می‌تواند تخریب گرمایی پلیمر را تسریع کند.
 - وجود مکان‌های فعال کاتالیزوری که روی تجزیه گرمایی پلیمر اثرگذار است.

- در اثر تخریب نانوخاک رس، سیلیکات پروتون‌دار شده ایجاد می‌شود که به نوبه خود تجزیه پلیمر را تسریع می‌کند.
 اما، اثر نانوخاک رس روی خواص گرمایی پلیمرها به عوامل دیگری مانند نوع مواد اصلاح‌کننده به کار رفته در نانوخاک رس یا به کیفیت پراکنش نانوخاک رس در ماتریس پلیمری (بین لایه‌ای شدن یا ورقه‌ای شدن) نیز بستگی دارد. به طوری که ترکیبات کاتیونی که برای اصلاح نانوخاک رس به کار می‌رود، اثری منفی بر تخریب گرمایی دارد. از طرف دیگر، ساختار ورقه‌ای با توجه به پراکنش بهتر، خواص گرمایی بهتری را نتیجه می‌دهد. بنابراین لازم است، عوامل موثر بر پایداری گرمایی نانوکامپوزیت را بررسی کرد.

عوامل اثرگذار بر پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری

- نوع نانوذرات،
- نوع ماتریس،
- درصد نانوذرات،



شکل ۸- نمودار گرماوزن‌سنجی پلی‌استیرن و نانوکامپوزیت‌ها در شرایط پیرولیزی و گرما اکسایشی [۳۰].

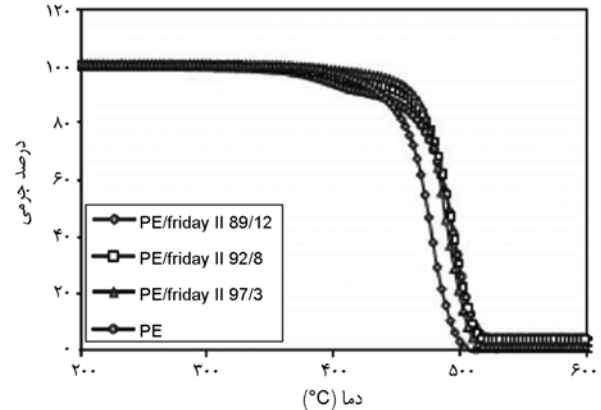
متفاوت رسم شده است [۲۹]. در واقع، نانوخاک رس با اصلاح کننده‌های سطحی متفاوت باعث ایجاد پایداری گرمایی متفاوتی در نانوکامپوزیت پلیمری می‌شود.

شرایط محیطی

محیط اکسایشی یا پیرولیزی نیز نقش مهمی در پایداری گرمایی نانوکامپوزیت پلیمری ایفا می‌کند. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، برای نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌استیرن در محیط پیرولیزی (فاقد اکسیژن)، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت در مقایسه با پلی‌استیرن خالص 50°C بیشتر شده است. اما، در محیط اکسایشی تجزیه پلیمر خالص و نانوکامپوزیت در دمایی تقریباً مشابه انجام می‌شود، با این تفاوت که از لحاظ تشکیل زغال، پلی‌استیرن خالص فقط ۵٪ و نانوکامپوزیت ۱۵٪ زغال تولید می‌کند [۳۰].

درصد نانوخاک رس

یکی دیگر از پارامترهای اثرگذار بر پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری مقدار استفاده از نانوخاک رس است. اگر از درصدهای کم نانوخاک رس استفاده شود، افزایش چشم‌گیری در بهبود پایداری گرمایی مشاهده می‌شود. اما در حالت استفاده بیشتر از نانوخاک رس ممکن است خواص افت کند. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، دمای شروع تجزیه گرمایی بر حسب تابعی از درصد نانوخاک رس برای نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌استیرن داده شده است. مشاهده می‌شود، در درصدهای مختلف نانوخاک رس دمای تجزیه گرمایی و به تبع آن پایداری گرمایی متفاوتی هم در نانوکامپوزیت به وجود آمده است [۳۱].

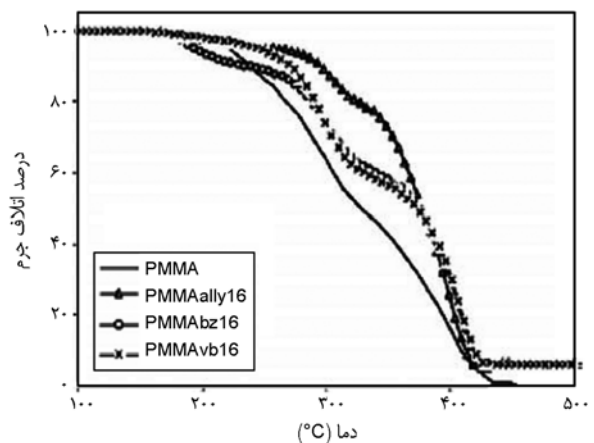


شکل ۶- منحنی گرماوزن‌سنجی پلی‌اتیلن خالص و کامپوزیت پلی‌اتیلن [۲۷].

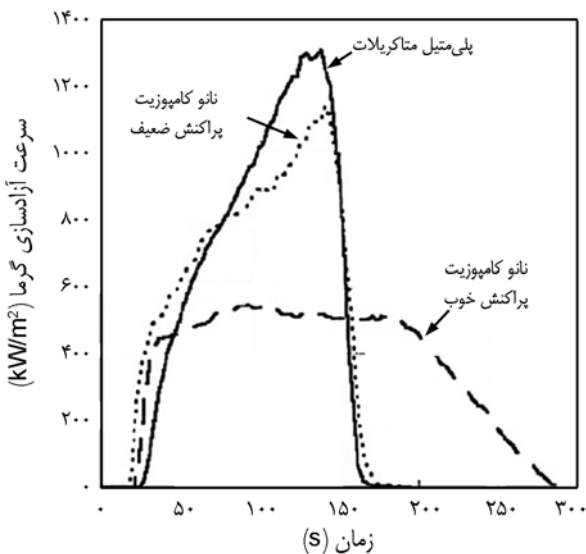
فرض شود، همان‌طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود، برای نانوکامپوزیت حاوی پلی‌استیرن با ۳٪ نانوخاک رس دمای شروع تجزیه گرمایی (T_{onset}) به مقدار 50°C افزایش می‌یابد. اما در نانوکامپوزیت‌های حاوی پلی‌اولفین، بهبود کمتری در پایداری گرمایی مشاهده می‌شود. به عنوان مثال، برای ماتریس پلی‌اتیلن افزایش کمتری در پایداری گرمایی حاصل می‌شود یا برای نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌آمید ۶، تغییری در منحنی تجزیه گرماوزنی دیده نمی‌شود (شکل ۶) [۲۷].

اصلاح سطح نانوخاک رس

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، منحنی تجزیه گرماوزنی برای ماتریس پلی‌متیل متاکریلات با مقدار یکسانی مونت موریلونیت به عنوان نانوافزودنی، اما با اصلاح‌کننده‌های سطح



شکل ۷- منحنی گرماوزن‌سنجی پلی‌متیل متاکریلات خالص و نانوکامپوزیت‌ها در ۵٪ نانوخاک رس [۲۹].

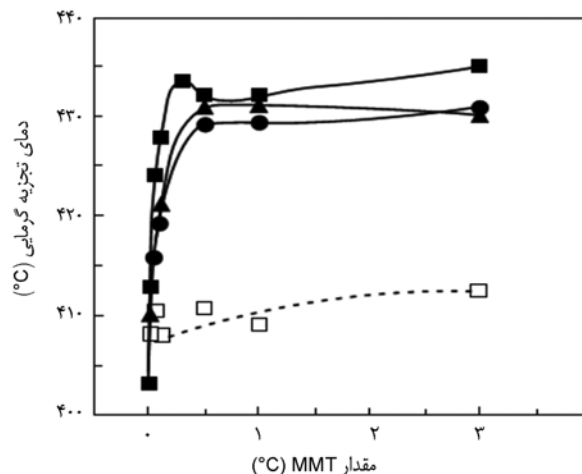


شکل ۱۰- اثر کیفیت پراکنش نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره بر مقدار سرعت آزادسازی گرمای پلی‌متیل متاکریلات [۳۲].

مونت‌موریلونیت، در بقیه نانوکامپوزیت‌ها در اثر اضافه کردن نانوخاک رس پایداری گرمایی پلیمر افزایش می‌یابد. البته در این زمینه باید به درصد استفاده از نانوخاک رس نیز اشاره کرد. در اکثر مواقع بهبود پایداری گرمایی فقط در مقدار کم نانوخاک رس (۴ تا ۵٪) ممکن است و اگر درصد آن از این حد بیشتر شود، پایداری گرمایی به شدت کاهش می‌یابد. علت این است که در غلظت‌های بیشتر، نانوذرات تشکیل کلوخه می‌دهند، در نتیجه سطح تماس بین پلیمر و نانوذرات کمتر می‌شود. در این حالت به جای یک نانوکامپوزیت، میکروکامپوزیت تشکیل می‌شود که مقدار اثر بخشی نانوذرات را کاهش می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در سال‌های گذشته استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمری با توجه به خواص منحصر به فرد آنها در مقایسه با میکروکامپوزیت‌ها و سایر مواد پلیمری رونق زیادی پیدا کرده است. علت استقبال گسترده از افزودنی‌های نانو در ماتریس پلیمری این است که برای رسیدن به خواص مطلوب گرمایی، باید از درصد زیادی از پرکننده‌ها استفاده شود. به عنوان مثال، باید بیش از ۶۰٪ از هیدروکسیدهای فلزی معدنی از جمله منیزیم هیدروکسید یا آلومینیم هیدروکسید در ترکیب یک کامپوزیت به کار روند تا بتوان به خواص استاندارد گرمایی دست یافت. اما، درصد زیاد به کار رفته مستقیماً



شکل ۹- دمای تجزیه گرمایی بر حسب تابعی از درصد مونت‌موریلونیت در نانوکامپوزیت برپایه پلی‌استیرن [۳۱].

پراکنش نانوذرات

افزون بر عوامل گفته شده، مقدار پراکنش نانوذرات نیز بر خواص گرمایی نانوکامپوزیت اثرگذار است. همان‌طور که در شکل ۱۰ دیده می‌شود، برای ماتریس پلی‌متیل متاکریلات با وجود نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWNT)، پراکنش‌های متفاوتی رسم شده است. در این نمودار، که به داده‌های آزمون گرماسنج مخروطی (CCA) مربوط است، مقدار گرمای آزاد شده برای پراکنش‌های بهتر، کمتر است. این موضوع، بهبود خواص گرمایی و ضدآتش را نتیجه می‌دهد. روند مشابهی در باره نانوخاک رس نیز وجود دارد [۳۲].

سایر نانوافزودنی‌ها

بحث اثر پیش‌برنده در نانوخاک رس مربوط به مونت‌موریلونیت است. بدین معنی که برای سایر انواع نانوخاک رس مثل هیدروکسیدهای دولایه تا به حال اثر پیش‌برنده در تجزیه گرمایی پلیمر مشاهده نشده است. علت این است که در مقایسه با مونت‌موریلونیت، هیدروکسیدهای دولایه خیلی راحت‌تر می‌توانند در ماتریس پلیمری پراکنش پیدا کنند. بر اساس محاسباتی که به کمک آزمون تجزیه گرمایی انجام شده، مشخص شده است که افزودن نانوخاک رس به ماتریس پلیمری به غیر از تغییر در دمای تجزیه گرمایی، باعث تغییرات عمده‌ای در سازوکار تخریب گرمایی پلیمر و به دنبال آن، تشکیل محصولاتی متفاوت هم از لحاظ کمی و هم از لحاظ کیفی می‌شود.

آنچه از مطالب بالا نتیجه می‌شود این است که به استثنای

موثر باشند، از جمله: نوع نانوذرات، نوع ماتریس، درصد به کارگیری نانوذرات، فرایند تصحیح سطح نانوذرات و محیط واکنش. بر طبق آنچه در مقالات پیشین گزارش شده است، چنانچه هر یک از این پارامترها به درستی انتخاب نشوند، در بعضی مواقع نانوکامپوزیت دچار افت پایداری گرمایی نیز خواهد شد. به طوری که برخی از دانشمندان به دو اثر رقابتی سدگری و پیش‌برنده برای اثرگذاری نانوخاک رس بر پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری اشاره کرده‌اند. بر حسب اینکه کدام یک از این دو اثر رقابتی بتواند بر دیگری غالب شود، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت معین می‌شود.

مراجع

- Pavlidou S., and Papaspyrides C.D., A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119-1198, 2008.
- Alexandre M. and Dubois P., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1-63, 2000.
- LeBaron P.C., Wang Z., and Pinnavaia T.J., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: An Overview, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11-29, 1999.
- Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., and Chan S.H., Polymer Nanocomposites Based on Functionalized Carbon Nanotubes, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 837-867, 2010.
- Sinha Ray S. and Okamoto M., Polymer/layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
- Paul D. and Robeson L., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 3187-3204, 2008.
- Zou H., Wu S., and Shen J., Polymer/silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications, *Chem. Rev.*, **108**, 3893-3957, 2008.
- Kiliaris P. and Papaspyrides C., Polymer/layered Silicate (Clay) Nanocomposites: An Overview of Flame Retardancy, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 902-958, 2010.
- Morgan A.B. and Wilkie C.A., *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Wiley-Interscience, New York, 57-62, 2007.
- Pandey J.K., Ranganatha R.K., Pratheep K.A., and Singh R.P., An Overview on the Degradability of Polymer Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **88**, 234-250, 2005.
- Leszczynska A., Njuguna J., Pielichowski K., and Banerji J.R., Polymer/montmorillonite Nanocomposites with Improved Thermal Properties: Part I. Factors Influencing Thermal Stability and Mechanisms of Thermal Stability Improvement, *Thermochimica Acta*, **453**, 75-96, 2007.
- Leszczynska A., Njuguna J., Pielichowski K., and Banerji J.R., Polymer/montmorillonite Nanocomposites with Improved Thermal Properties: Part II. Thermal Stability of Montmorillonite Nanocomposites Based on Different Polymeric Matrixes, *Thermochimica Acta*, **454**, 1-22, 2007.
- Zanetti M., Camino G., and Mülhaupt R., Combustion behaviour of EVA/fluorohectorite nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **74**, 413-417, 2001.
- Camino G., Tartaglione G., Frache A., Manfredi C., and Costa G., Thermal and Combustion Behaviour of Layered Silicate-epoxy Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **90**, 354-362, 2005.
- Barker R.H. and Hendrix J.E., *Flame Retardancy of Cotton and Other Naturally Occurring Cellulosic Polymers*, Marcel Dekker, New York, 65-78, 1979.
- Grand A.F. and Wilkie C.A., *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, CRC, New York, 80-93, 2000.
- Costache M.C., Jiang D.D., and Wilkie C.A., Thermal Degradation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Nanocomposites, *Polymer*, **46**, 6947-6958, 2005.
- Szep A., Szabo A., Toth N., Anna P., and Marosi G., Role of

- Montmorillonite in Flame Retardancy of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 593-599, 2006.
19. Zhang M., Ding P., Du L., and Qu B., Structural Characterization and Related Properties of EVA/ZnAl-LDH Nanocomposites Prepared by Melt and Solution Intercalation, *Mater. Chem. Phys.*, **109**, 206-211, 2008.
 20. Zhang G., Ding P., Zhang M., and Qu B., Synergistic Effects of Layered Double Hydroxide with Hyperfine Magnesium Hydroxide in Halogen-free Flame Retardant EVA/HFMH/LDH Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 1715-1720, 2007.
 21. Ye L., Wu Q., and Qu B., Synergistic Effects and Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes with Magnesium Hydroxide in Halogen-free Flame Retardant EVA/MH/MWNT Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 751-756, 2009.
 22. George J.J., Sengupta R., and Bhowmick A.K., Influence of Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes on the Properties of Ethylene Vinyl Acetate Nanocomposites, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 1913-1921, 2008.
 23. Lee K.Y. and Kim K.Y., γ -Ray Irradiation Effect and Degradation Behaviors of a Carbon Nanotube and Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 1290-1299, 2008.
 24. Zhang Y., Hu Y., Song L., Wu J., and Fang S., Influence of Fe-MMT on the Fire Retarding Behavior and Mechanical Property of (Ethylene-vinyl Acetate Copolymer/Magnesium Hydroxide) Composite, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 960-966, 2008.
 25. Jang B.N., Costache M., and Wilkie C.A., The Relationship Between Thermal Degradation Behavior of Polymer and the Fire Retardancy of Polymer/clay Nanocomposites, *Polymer*, **46**, 10678-10687, 2005.
 26. Fossey J.L.D. and Sorba J., *Free Radicals in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 31-38, 1995.
 27. Jin Z., Morgan A.B., Lamelas Frank J., and Wilki C.A., Fire Properties of Polystyrene-clay Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **13**, 3774-3780, 2001.
 28. Nshuti M., Wang C., Hossenlopp D., Wilki J.M., and Charles A., Aluminum-containing Layered Double Hydroxides: The Thermal, Mechanical, and Fire Properties of (nano) Composites of Poly(methyl methacrylate), *J. Mater. Chem.*, **18**, 3091-3102, 2008.
 29. Wang J., Du J., Zhu J., and Wilki C.A., An XPS Study of the Thermal Degradation and Flame Retardant Mechanism of Polystyrene-clay Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 249-252, 2002.
 30. Bourbigot S., Gilman J.W., and Wilkie C.A., Kinetic Analysis of the Thermal Degradation of Polystyrene-montmorillonite Nanocomposite, *Polym. Degrad. Stabil.*, **84**, 483-492, 2004.
 31. Wang J., Zhang S., Xie L., and Wen C., Approaches to the Flame Retardancy of Polymers. I: Electron-Beam Pre-Irradiation and Grafting of Acrylic Monomers onto EVA Copolymers, *J. Fire Sci.*, **15**, 68-87, 1997.
 32. Kashiwagi T., Du F., Douglas J.F., Winey K.L., Harris R.H., and Shields J.R., Nanoparticle Networks Reduce the Flammability of Polymer Nanocomposites, *Nature Mater.*, **4**, 928-933, 2005.