

مروری بر پلیمرهای معدنی دوستدار محیط زیست و کاربرد آن‌ها در دنیای امروزه

اعظم موسوی کاشی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران



a-mosavi@srbiau.ac.ir

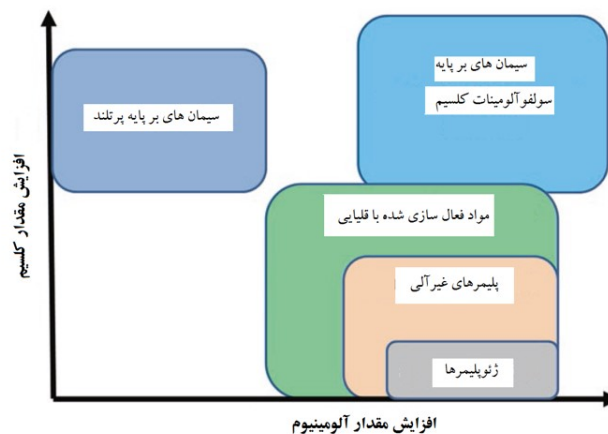
دکتر اعظم موسوی کاشانی، نویسنده‌ی مسئول مقاله، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

چکیده: اغلب کامپوزیت‌های مقاوم به حرارت از مواد سرامیکی تهیه می‌شوند. پلیمرهای معدنی با نام ژئوپلیمر با ترکیب شیمیایی آلومینوسیلیکات قلیایی و دمای گیرش کم، نقشی قابل مقایسه با اتصال دهنده‌های سیمانی باز می‌کنند و از طرفی دارای مزیت کاهش گازهای گلخانه‌ای CO₂ می‌باشند. بسته به انتخاب مواد اولیه و شرایط فرایند، ژئوپلیمرها دارای خصوصیات و مشخصات متنوعی از جمله استحکام فشاری زیاد، انقباض کم، سرعت‌های گیرش سریع یا آهسته، مقاومت به اسید، مقاومت به آتش و هدایت حرارتی کم می‌باشند. کامپوزیت‌های زمینه ژئوپلیمری با تقویت کننده‌های الیافی و ذره‌ای به روش آسان و در دماهای کم تهیه و با افزایش استحکام مکانیکی و چقرمگی برای کاربردهای خاص با تحمل دمایی زیاد استفاده می‌شوند. همچنین ژئوپلیمرها به خوبی به فلزات متصل شده و می‌توانند به عنوان پوشش‌های دیرگداز و چسبنده کارایی فلزات را افزایش دهند. از دیگر قابلیت‌های این مواد می‌توان به تهیه مواد ساختمانی مانند بتون، کپسوله کردن ضایعات سمی، عایق‌های حرارتی و صوتی و... اشاره نمود.

کلمات کلیدی: پلیمرهای معدنی، ژئوپلیمر، آلومینوسیلیکات قلیایی، مقاوم به حرارت.

۱- مقدمه

پلیمرهای معدنی با نام ژئوپلیمر، موادی غیرآلی از ترکیبات آلومینوسیلیکاتی^۱ هستند که با قلیایی‌ها فعال سازی می‌شوند، به طوری که مواد اولیه آلومینیومی و سیلیکونی آن‌ها در محلول قلیایی حل می‌شود. خصوصیات ساختاری و خواص ژئوپلیمرها با تغییر نسبت مولی Si به Al، نوع و غلظت کاتیون فلزی، درصد آب و شرایط پروراندن^۲ تغییر می‌کند. در شکل ۱ دیده می‌شود که ژئوپلیمرها قسمتی از خانواده مواد سیمانی و فعال سازی شده با قلیایی‌ها می‌باشند [۱].



شکل ۱- نمایش رابطه شیمیایی ژئوپلیمرها با سیمان پرتلند و سایر سیمان‌ها

مواد سیمانی اصولاً بر پایه ژل سیلیکات کلسیم هیدراته (CSH) است، Si در رنجیرهای تک بعدی قرار داشته و جانشینی Al به جای Si و Mg به جای Ca وجود دارد. کار اولیه انجام شده توسط

¹ Aluminosilicate Inorganic Polymers (AIP)

² Curing

پوردون در سال ۱۹۴۰ با استفاده از محلول‌های هیدروکسید سدیم برای فعال سازی سرباره‌های کوره بلند، منجر به تولید مواد سیمانی مناسب برای تولید بتون گردید [۲].

کارهای بعدی نشان داد که ژل ژئوپلیمر دارای ساختار سه بعدی از آلومینوسیلیکات قلیایی می‌باشد. در تعریف مشخصات ژئوپلیمر می‌توان گفت که ترکیب ژل، آلومینوسیلیکاتی قلیایی است که ساختار سه بعدی آن با اتصال سیلیکون و آلومینیوم از طریق چهاروجهی‌های گروه‌های سیلیکات و آلومینات که به حل شدن در آب نسبتاً مقاوم هستند تشکیل شده است. قرارگیری آلومینیوم سه ظرفیتی به جای سیلیکون چهار ظرفیتی در واحدهای ساختاری چهار وجهی، موجب کمبود یک بار الکتریکی می‌شود که توازن بار الکتریکی توسط کاتیون‌های فلز قلیایی معمولاً سدیم و پتاسیم برقرار می‌شود. ژئوپلیمر را می‌توان به صورت کامپوزیتی متشکل از مواد اولیه مانند (متاکائولن، نرمه خاکستر^۱ و سرباره کوره بلند)، محصولات جامد واکنش و حفره در نظر گرفت بطوریکه در بعضی حفرات، محلول آبی قلیایی وجود دارد. حجم حفره حدود ۱-۴۰ درصد و محصول جامد واکنش به صورت آمورف و پلیمر غیر آلی می‌باشد. به عبارتی ژئوپلیمرها مواد غیر آلی بر پایه پلیمره شدن مواد اولیه سیلیکونی و آلومینیومی با ساختار چهاروجهی در مایع بسیار قلیایی در حضور کاتیون‌های فلز قلیایی می‌باشند. مواد ژئوپلیمری از نظر ساختاری اصولاً آمورف هستند و به عنوان بایندهای سیمانی برای ملات‌ها و بتون در صنعت ساختمان سازی با پایداری بهتر از بایندهای سیمان پرتلند عمل می‌کنند. این پایداری از نظر شیمیایی و حرارتی می‌باشد. همچنین این مواد به عنوان بایندهای غیر فعال سازی فلزات سمی سنگین به عنوان مثال ضایعات سوخت هسته‌ای و سایر ضایعات سمی و همچنین برای ساخت کامپوزیت‌های قابل استفاده در دماهای بالا مورد بررسی گسترده قرار گرفته‌اند. در قسمت ۳ به طور مفصل در مورد کاربردهای پلیمرهای معدنی توضیح داده خواهد شد. از دیگر موارد مهم و قابل توجه در مواد ژئوپلیمری، استفاده از مواد صنعتی ضایعاتی^۲ (به جا مانده) که در نتیجه تولید مواد صنعتی ایجاد می‌شوند می‌توان اشاره نمود. بسیاری از مواد به جا مانده در تولید مواد صنعتی در طبیعت جمع آوری و نگهداری می‌شوند که می‌تواند باعث آلودگی محیط زیست و آلوده شدن آب‌ها در اثر بارندگی‌های شدید و جاری شدن مواد فرعی در طبیعت و آلودگی خاک و آب شود. از طرفی استفاده مناسب از ضایعات صنعتی مانند نرمه خاکستر و سرباره کوره بلند محدود به مکان و مقدار تولید این مواد در هر کشور می‌شود. این مواد به عنوان مواد سیمانی برای کاهش سهم سیمان پرتلند در تولید بتون قابل استفاده هستند [۱ و ۳-۶]. در اغلب کشورهای جهان سوم تولید نرمه خاکستر و سرباره کوره بلند محدود است، بنابراین استفاده از رس‌ها برای تولید بایندهای سیمانی مناسب می‌باشد. استفاده از خاکسترهای آتشفشانی نیز مواد خام مفیدی برای تولید ژئوپلیمرها در دسترس قرار می‌دهد. مواد اولیه ژئوپلیمری از رس آب زدایی شده که متاکائولن^۳ خوانده می‌شود و همچنین رنج وسیعی از ضایعات صنعتی و کشاورزی مانند نرمه خاکستر، سرباره‌های فولاد و آلومینیوم و محلول‌های به جا مانده از عملیات‌های شیمیایی بروی فلزات، سیلیکا فیوم، خاکسترهای پوسته برنج و شیشه‌های خرد شده تشکیل می‌شود. کاهش تمایل به استفاده از منابع طبیعی و کاهش تولید دی‌اکسید کربن در فرایند تولید سیمان نیز از اهمیت مواد ژئوپلیمری می‌باشد. تولید سیمان در جهان در سال ۲۰۱۱، ۳/۴ بیلیون تن برآورد شده است که معادل با انتشار مقدار زیادی گاز گلخانه‌ای CO₂ است. صنعت سیمان مسئول ایجاد ۵-۸ درصد کل مقدار CO₂ ایجاد شده توسط بشر در جهان می‌باشد. بنابراین استفاده از مواد ژئوپلیمری نقش مهمی در کاهش مقدار CO₂ بازی خواهد کرد.

مواد اولیه لازم برای تولید پلیمرهای معدنی بایستی مقادیر قابل توجهی از آلومینیوم و سیلیکون در شکل آمورف برای تسهیل انحلال پذیری در محلول قلیایی داشته باشد تا ژئوپلیمر مورد نظر حاصل شود. به عنوان مثال مطابق واکنش ۱ کائولن با فرمول شیمیایی (Al₂Si₂O₅(OH)₄) با حرارت دهی در دمای حدود ۷۵۰ °C در کوره با اتمسفر هوا به متاکائولن (Al₂Si₂O₇) تبدیل و آب ساختاری از سیستم خارج می‌شود و ساختار کریستالی رس به شکل آمورف درآمده و افزایش واکنش‌پذیری با محلول سیلیکات قلیایی را به دنبال خواهد داشت.



در مرحله سوم در پلیمریزه شدن، واکنش تراکم^۴ بین Al و اولیگومرهای^۵ Si انجام می‌گیرد. واحدهای چهار وجهی SiO₄ و AlO₄

¹ Fly ash

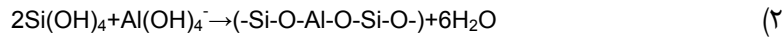
² By-products

³ Metakaolin

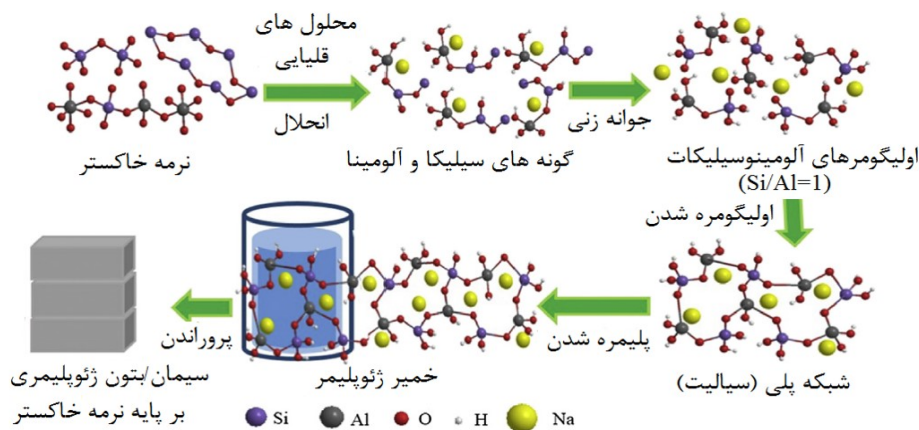
⁴ Polycondensation

⁵ Oligomer

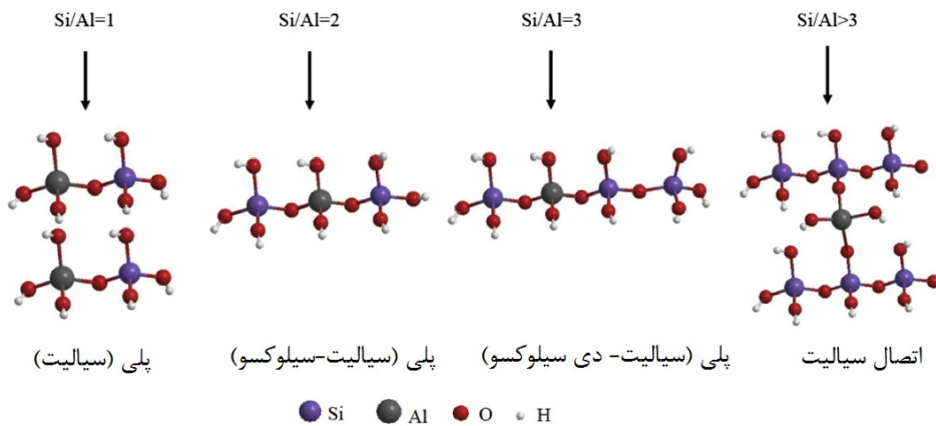
با انحلال متاکاتولن در محلول قلیایی آزاد می‌شوند و از طریق به اشتراک گذاشتن اکسیژن ساختار شکل می‌گیرد. یون‌های قلیایی مثبت مانند Na^+ و K^+ برای تامین کمبود بار یون‌های Al^{+3} می‌باشند. فرایند تراکم تراهدرال‌های SiO_4 و AlO_4^- طبق واکنش ۲ انجام می‌گیرد.



یون قلیایی به سمت متاکاتولن آمورف حمله می‌کند تا با قرار گیری در نزدیک زنجیره پلیمری، بار AlO_4^- را خنثی نماید. به عبارتی وقتی ذرات آلومینوسیلیکاتی در معرض محلول قلیایی قرار می‌گیرند، سیلیکون و آلومینیوم از ذرات بیرون کشیده شده و وارد محلول می‌شوند تا ژل غنی از آن‌ها حاصل شود. غلظت عناصر خارج شده از ذرات سرانجام به حالت تعادل رسیده و شروع به پلیمریزه شدن به اولیگومرها می‌کند. با تغییر نسبت Si به Al گونه‌های مختلف اولیگومرهای Si حاصل می‌شود. چرخه اولیگومرها نیز به طور همزمان دپلیمره و تبدیل به عوامل تشکیل دهنده خود می‌شود تا اینکه در نقطه مشخصی اولیگومرهای تشکیل شده بزرگ و به حد کافی پایدار می‌شوند و مقابل دپلیمره شدن مقاومت می‌کنند. اولیگومرها شروع به اتصال به یکدیگر و تشکیل ساختارهای پلیمری سه بعدی (تراکم) می‌کنند که در این حالت ماده سخت می‌شود. در نهایت زنجیره پلیمری شده به صورت پلیمر غیر آلی و سخت رسوب می‌کند. در شکل ۲ شماتیک فرایند تشکیل سیمان/بتون ژئوپلیمری از نرمه خاکستر دیده می‌شود [۱، ۳، ۷، ۸]. بسته به نسبت مولی Si/Al، زنجیره‌های آلومینوسیلیکاتی مختلفی از جمله پلی (سیالیت) $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ (Si/Al=1)، پلی (سیالیت-سیلوکسو) $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ (Si/Al=2)، پلی (سیالیت-دی سیلوکسو) $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ (Si/Al=3) و پلی (سیالیت-مولتی سیلوکسو) (Si/Al>3) در اولیگومرهای آلومینوسیلیکاتی تشکیل می‌شود که در نهایت به تشکیل ژئوپلیمر منجر می‌شود. در شکل ۳ زنجیره‌های مختلف قابل مشاهده می‌باشد [۸].



شکل ۲- اولیگومرهای مختلف Si با تغییر نسبت Si/Al

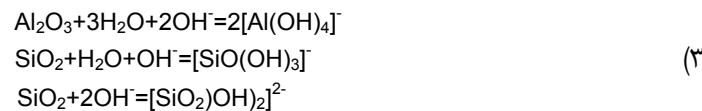


شکل ۳- زنجیره‌های آلومینوسیلیکاتی مختلف بسته به نسبت مولی Si/Al

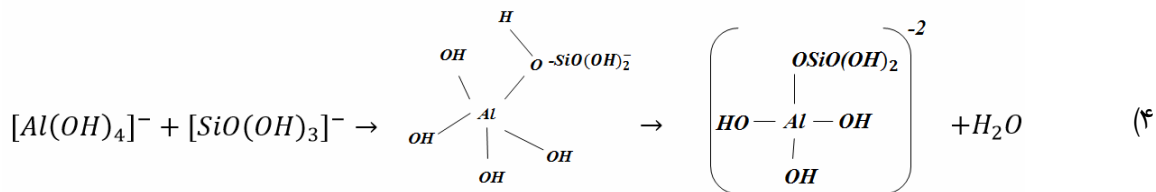
محصول نهایی، پلیمر سه بعدی آلومینوسیلیکاتی است که معمولاً آمورف است و کریستاله شدن آن یعنی تبدیل شدن آن به ساختار ژئولیت در دماهای بالا انجام می‌گیرد. انجام این فرایند در دمای اتاق بیشتر از ۱۵ ساعت لازم دارد، در دمای ۵۰°C در حدود ۴ ساعت و در دمای ۸۵°C در حدود ۱/۵ ساعت طول می‌کشد. فرایند تراکم نیاز به قالب‌های آب‌بندی شده دارد که تا تکمیل پلیمریزه شدن ژئوپلیمر، تبخیر آب از مخلوط متوقف شود. در مرحله آخر رسوب ذرات نانومتری ژئوپلیمر به صورت ژل پلیمری غیر آلی اتفاق می‌افتد [۳،۱].

۲- شیمی ژئوپلیمرها

همانطور که گفته شد هیدرولیز گونه‌های Si^{+4} و Al^{+3} حل شده و تراکم سیلیکات‌ها و آلومینات‌های حاصل منجر به تشکیل ژئوپلیمر می‌شود. متاکائولن ماده‌ای است که توسط گروه‌های تحقیقاتی بسیاری انتخاب می‌شود. متاکائولن با محلول سیلیکات سدیم قلیایی در دماهای کمتر از ۱۰۰°C برای تشکیل ژئوپلیمر آمورف واکنش می‌دهد. رهبر نتیجه‌گیری نمود که مونومرهای سیلیکات و آلومینات به صورت اتفاقی به هم متصل می‌شوند اما این محدودیت وجود دارد که هر Al مرکزی باید به ۴ گروه SiO_4 متصل شود بنابراین اتصالات Al-O-Al وجود ندارد. نسبت سیلیکون به آلومینیوم در ژئوپلیمر نمی‌تواند با تغییر در مخلوط واکنش تحت تاثیر قرار بگیرد و باید استوکیومتری منحصر به فرد داشته باشد. توجه شود که SiO_2 اضافی می‌تواند پلیمرهای سیلیکاتی محلول در آب بدهد که حل شده و از بین می‌رود. اما این پلیمرها در نسبت استوکیومتری ۱ به ۱ گیر می‌افتند. او همچنین اشاره نمود که کمتر از ۵ درصد وزنی آب کل در مخلوط واکنش به صورت شیمیایی به Si-OH تبدیل می‌شود [۹]. مرحله اول مکانیزم پلیمر شدن ژئوپلیمر، انحلال متاکائولن و ایجاد یون‌های آلومینات و حداقل تا حدی یون‌های سیلیکات می‌باشد. پر پایه روش بار جزئی^۱ نتایج محاسبه شده نشان می‌دهد که $[Al(OH)_4]^-$ اصلی‌ترین گونه Al در شرایط قلیایی می‌باشد در حالیکه ساختارهای سیلیکاتی اصلی $[SiO(OH)_3]^-$ و $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ هستند و نسبت غلظت $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ به $[SiO(OH)_3]^-$ با قلیایی افزایش می‌یابد. معادله ۳ ساختارهای تشکیل شده را نشان می‌دهد [۱].



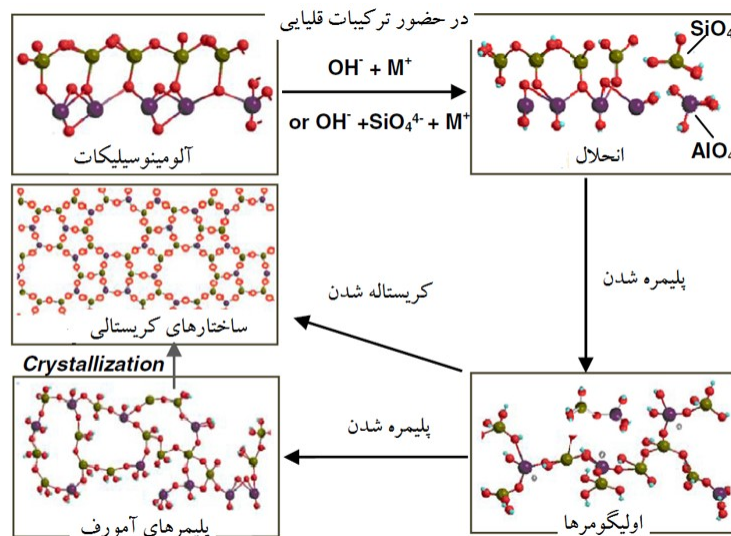
این معادلات پیشنهاد می‌دهد که H_2O و OH^- در طی انحلال مصرف می‌شوند. گیرش و سخت شدن ژئوپلیمرها در نتیجه تراکم بین گونه‌های آلومینات و سیلیکات می‌باشد و این واکنش بسیار سریع‌تر از واکنش بین گونه‌های سیلیکاتی می‌باشد. معادله ۴ نشان می‌دهد که مولکول آب در طی واکنش تراکم آزاد می‌شود.



آلومینات با هر یک از گونه‌های سیلیکاتی نشان داده شده در معادله ۳ می‌تواند واکنش دهد. تراکم بین $[Al(OH)_4]^-$ و $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ تمایل به تشکیل اولیگومرهای کوچک مانند دیمرها و تریمرها دارد در حالی که چگالش با $[SiO(OH)_3]^-$ اولیگومرهای بزرگتر و پلیمرها را تشکیل می‌دهد. بنابراین تشکیل ژئوپلیمر بستگی به غلظت $[SiO(OH)_3]^-$ دارد که با مقدار قلیایی کمتر مطلوب می‌شود. انحلال متاکائولن در محلول‌های هیدروکسید سدیم ۲، ۵ و ۸ مولار نشان داده که قلیایی بیشتر منجر به مقادیر بیشتر Al و Si حل شده می‌شود و واکنش‌های تراکم در مقدار بهینه قلیایی اتفاق می‌افتد. در مولاریته کم سرعت انحلال برای تولید محصول کافی و برای اینکه تراکم اتفاق بیفتد بسیار کم می‌باشد. از طرفی اگر قلیایی بسیار زیاد باشد بیشتر سیلیکات

¹ Partial charge method (PCM)

به صورت $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ که برای فرایند تراکم مناسب نیست وجود خواهد داشت [۱]. بنابراین حضور سیلیکات محلول به تنهایی برای ایجاد مواد سخت شونده از نظر شیمیایی کافی نیست. کامپوزیت‌های دارای باند سیلیکاتی گروهی از مواد هستند که با خارج شدن آب از دوغاب‌های سیلیکاتی شکل گرفته اما در تماس با آب دوباره حل می‌شوند. در حالیکه حلالیت آلومینوسیلیکات‌های قلیایی بسیار کم می‌باشد. وقتی محلول‌های پایدار سیلیکات و آلومینات در تماس قرار می‌گیرند محلول آلومینوسیلیکاتی برای تشکیل ژئوپلیمر یا زئولیت، ژل شده یا رسوب می‌دهد. بنابراین در دوغاب‌های آلومینوسیلیکات قلیایی حضور Al برای سخت شوندگی شیمیایی غیر برگشت پذیر، لازم می‌باشد [۱۰]. علاوه بر نسبت Si/Al یا نوع کاتیون قلیایی یکی از مهمترین پارامترهای تاثیرگذار بروی فرایند تراکم مربوط به نوع ماده اولیه می‌باشد. به عنوان مثال ژئوپلیمر حاصل از سرباره کوره بلند با مقدار قابل توجهی کلسیم دارای خصوصیات متفاوتی از ژئوپلیمر حاصل از نرمه خاکستر حاصل از احتراق زغال با کلسیم کم می‌باشد. متاکاؤلن به عنوان یک منابع آلومینوسیلیکاتی ارزان با خلوص خوب و واکنش پذیری زیاد بسیار مورد توجه می‌باشد. کاهش خصوصیات مکانیکی در نسبت‌های Si/Al بزرگتر از ۲ دیده می‌شود. نسبت مولی Si به قلیایی کنترل کننده ماهیت و مقدار گونه‌های سیلیکاتی می‌باشد. وقتی این نسبت کاهش می‌یابد محلول شامل دپلیمره شدن گونه‌های سیلیکاتی می‌شود و تعداد اتم‌های اکسیژن غیر پل زن افزایش می‌یابد. یاو و همکارانش به مطالعه تاثیر نوع قلیایی (NaOH , KOH , Na_2SiO_3 , K_2SiO_3) و غلظت آن‌ها پرداختند و مدل شماتیکی از فرایند ژئوپلیمره شدن ارائه دادند بعدها با مطالعات کالری متری و ریزساختاری انجام شده توسط ژنگ و بدست آوردن اطلاعات بیشتر مدل آن‌ها به روز شد (شکل ۴). ژئوپلیمره شدن متاکاؤلن با انحلال ذرات آن و شروع فرایند پلیمره شدن گونه‌های آلومینا و سیلیکات حل شده و ایجاد اتصالات Al-O-Si (اولیگومرها) همراه می‌باشد. پلیمره شدن بیشتر، ژل‌های آمورف بزرگتر یا ساختارهای کریستالی ایجاد می‌کند. ژل‌های آمورف به عنوان ماده اولیه زئولیت‌ها هستند که به راحتی در دمای بالا به زئولیت تبدیل می‌شوند. واکنش ژئوپلیمری شدن وابسته به ۱- خصوصیات متاکاؤلن (ترکیب مینرالوژیکی، تاریخچه حرارتی، اندازه ذرات و سطح ویژه)، ۲- نوع ماده فعال کننده و مقدار آن و ۳- شرایط واکنش می‌باشد [۱۱].



شکل ۴- مدل شماتیک فرایند ژئوپلیمری شدن، M^+ نشان دهنده کاتیون‌های قلیایی، SiO_4^{4-} نشان دهنده سیلیکات حل شده

۳- کاربرد ژئوپلیمرها

با افزودن ذرات یا الیاف به عنوان فاز تقویت کننده در طی فرایندهای اختلاط و شکل دهی، کامپوزیت‌های ژئوپلیمری بدست می‌آید که دارای خواص مکانیکی بهتری می‌باشد. سنگ ریزه، الیاف طبیعی، ذرات آلومینوسیلیکاتی، الیاف کربنی و غیر کربنی مانند سیلیکون کارباید و آلومینا جهت افزایش استحکام ژئوپلیمرها به صورت‌های مختلفی استفاده می‌شوند. همان طور که قبلا اشاره شد ژئوپلیمرها در مقایسه با سیمان پرتلند معمولی دارای کاربردهایی مانند بتون و ملات بوده و همچنین کاربردهای دما

بالای بهتری نسبت به سیمان پرتلند معمولی نشان می‌دهد. سیمان پرتلند معمولی در برابر آتش و حرارت دارای مقاومت کم با اتلاف سریع استحکام در دماهای بیشتر از 450°C می‌باشد. سازنده بتون‌های دما بالا با ایجاد تخلخل کمتر و کاهش به هم پیوستگی تخلخل‌ها در این نوع بتون‌ها در مورد بهتر شدن شرایط خرد شدن آن‌ها تلاش می‌کنند. خرد شدن به علت فشار ایجاد شده در اثر آب/بخار اسیر شده در تخلخل‌ها می‌باشد که اگر این فشار بیشتر از استحکام کششی سیمان پرتلند معمولی باشد قطعات مواد از بدنه اصلی به بیرون پرتاب می‌شوند. استفاده از فایبرها برای ایجاد مسیرهایی که خروج آب را آسان کند بسیار لازم می‌باشد. ژئوپلیمرها معمولاً اینگونه رفتار خرد شدن را نشان نمی‌دهند. ژئوپلیمرهای بر پایه نرمه خاکستر دارای تخلخل‌های بهم پیوسته کوچک می‌باشند که خروج آب به سطح را راحتتر می‌کند. در طی حرارت‌دهی حجم تخلخل پر از آب افزایش یافته تا از آب خالی شود. در دماهای بالاتر ذوب شدن مواد آمورف واکنش نکرده از ذرات نرمه خاکستر، درون خود تخلخل‌های اضافی ایجاد می‌کنند. این تخلخل‌های اضافی کل تخلخل‌های بهم پیوسته ژئوپلیمر را افزایش می‌دهد [۱۱ و ۱۲]. کونگ دریافت که ژئوپلیمر بر پایه نرمه خاکستر دارای میکروتخلخل‌های کوچکتر از $1/25$ نانومتر می‌باشد. با حرارت دهی تا 800°C او معتقد بود که این نوع میکروتخلخل‌ها فرار آب از داخل نمونه را آسان می‌کند و موجب کاهش آسیب رسیدن به نمونه می‌شود [۱۳]. باخارو نتیجه گرفت که ژئوپلیمرهای بر پایه نرمه خاکستر بعد از حرارت دهی تا 800°C ، ۲۶ درصد افزایش حجمی تخلخل دارد و در دمای 1000°C ، در مقایسه با نمونه حرارت دهی نشده ۲۹ درصد می‌شود. متوسط اندازه تخلخل از $37/6$ نانومتر (حرارت دهی نشده) به 121 نانومتر (حرارت دهی شده در 800°C) و 1835 نانومتر (حرارت دهی شده در 1000°C) می‌رسد. افزایش حجم تخلخل بهم پیوسته در ژئوپلیمر در مقایسه با سیمان پرتلند معمولی در طی حرارت دهی در دمای بالا انتقال آب از طریق بایندر را به طور مشخص افزایش داده و خرد شدن قطعات را کاهش می‌دهد. این ویژگی به همراه مقاومت حرارتی ذاتی، انتشار دود و گاز سمی بسیار کم، نشان دهنده این امر است که ژئوپلیمرهای بر پایه نرمه خاکستر دارای مقاومت به آتش برجسته و قابل توجهی می‌باشند [۱۴]. استفاده از ژئوپلیمرها به عنوان محصولات ساختمانی مقاوم به حرارت به جای مواد آلی برای در و پنجره و درهای مقاوم به آتش در آسانسورها مناسب نشان داده شده است. به طور مشابه جایگزین کردن بتون با استحکام بالا با بتون‌های بر پایه ژئوپلیمرها به دلیل خصوصیات مکانیکی بهتر در دماهای بالاتر و کاهش خرد شونده‌گی به دلیل سیستم تخلخلی بهم پیوسته در ژئوپلیمرها مقاومت به آتش فوق العاده ایجاد می‌کند. این جایگزینی ضریب اطمینان ساختاری ساختمان‌ها و آسترهای تونل در طی و بعد از قرارگیری در آتش را افزایش می‌دهد. از طرفی استفاده از کامپوزیت‌های زمینه پلیمری و فیبرهای آلی که در اثر حرارت تجزیه شده و گرما، دود و گازهای قابل احتراق ایجاد می‌کنند در شرایط حساس کاری انتخاب مناسبی نمی‌باشند. گازهای ایجاد شده از این مواد شامل مخلوط بخارهای غیر قابل اشتعال و بخارهای قابل اشتعال هستند. دمایی که در آن تجزیه اتفاق می‌افتد بستگی به ماهیت شیمیایی پلیمر و اتمسفر آتش دارد، اما معمولاً برای اغلب مواد پلیمری و فیبرهای آلی استفاده شده در این کامپوزیت‌ها دمای تجزیه بین 300 تا 500°C می‌باشد. گازهای حاصل از تجزیه کامپوزیت به سمت آتش رفته و بخارهای قابل اشتعال با اکسیژن برای تولید رادیکال‌های بسیار فعال H° و OH° واکنش می‌دهند. این رادیکال‌ها نقش مهمی در واکنش‌های زنجیری دارند که منجر به تجزیه و سوختن پلیمرها و سایر سوخت‌های آلی می‌گردد. گرمای آزاد شده منجر به افزایش دما در ناحیه احتراق شعله شده و سرعت تجزیه کامپوزیت را تسریع می‌کند. بسیاری از سیستم‌های پلیمری مانند پلی‌استرها، وینیل‌استرها و اپوکسی‌ها مقدار بسیاری گازهای قابل اشتعال آزاد می‌کنند که منجر به افزایش آتش می‌شود و فرایند احتراق تا وقتی که اکسیژن وجود دارد ادامه می‌یابد. از جمله کارایی‌های عالی مواد ژئوپلیمری می‌توان به کاربردهای نظامی مانند عایق حرارتی برای آگروز، باند فرود هواپیماهای عمود پرواز^۱، صفحات مقاوم به گازهای گرم و پرسرعت خارج شده از آگروز موتور جت در فرودگاه، وسایل نقلیه زره پوش، آگروز موتور توربین نیروی دریایی، ترکیبات مقاوم به آتش در کاربردهای دریایی، مکان ذخیره سازی مهمات، خاکریزهای مقاوم به آتش برای ذخیره سوخت اشاره نمود. ارتش ایالات متحده همواره در استفاده از تکنولوژی‌های نو و سرویس‌دهی‌های بهتر پیشگام بوده است. به همین منظور برای زیر ساخت باندهای فرود هواپیماهای عمود پرواز به جای آسفالت از بتون‌های خاصی که تحمل دمایی بیشتری دارد استفاده می‌کند. هوای خروجی از آگروز این نوع هواپیماها

¹ VTOL

دارای دمای 700°C می‌باشد و موجب افزایش دمای زمین باند تا 450°C می‌شود. هواپیماهای جدید F35B دارای دمای آگزوز 205°C بیشتر و افزایش دمای باند پرواز آن‌ها حداقل 900°C می‌باشد. توانایی مقاومت در دماهای بالا همراه با مقاومت ذاتی در برابر آتش، بازار بزرگ نظامی برای این نوع محصولات گشوده است. در کاربردهای شهری از این مواد برای ساخت کفپوش‌های مقاوم از نظر شیمیایی در فاضلاب‌های مختلف، پوشش‌های مقاوم به حرارت برای فولاد، چوب و ساختارهایی از سیمان پرتلند، آسترهای تونل، صفحات مقاوم به خراش و لکه قابل استفاده در منازل، در ساخت آسانسورهای ساختمان‌های بلند، کف ریل آهن و همچنین لوله‌های فاضلاب بهره برد. از کاربردهای ژئوپلیمرها در معادن نیز می‌توان به اهمیت این مواد از نظر مقاومت به آتش و خوردگی شیمیایی در فرایندهای معادن کاری، آستر تونل‌ها و پر کردن حفرات اشاره نمود. در زمینه مدیریت پسماندهای سمی می‌توان از مواد ژئوپلیمری برای کپسوله کردن مواد سمی استفاده نمود، برای تصفیه آب هم از مواد ژئوپلیمری استفاده می‌شود. استفاده از ژئوپلیمرهای تقویت شده با پارچه‌های بافته شده بر پایه فیبرهای کربنی، بازالت و شیشه برای کاربردهای هواپیما و غلبه بر مشکلات فایبرهای آلی مانند اشتعال پذیری و انتشار دود، گسترش یافته است. لیون برای اداره هوانوردی فدرال آمریکا در مورد مقایسه پلیمرهای آلی با ژئوپلیمرهای پتاسیمی (با نسبت سیلیکون به آلومینیوم ۳۲) به صورت کامپوزیت‌های با فیبر کربنی تحقیقاتی انجام داد و نتیجه گرفت که سیستم ژئوپلیمری در هر دسته بندی خواص بهتری نشان می‌دهد [۴]. تحقیق بروی ژئوپلیمرهای فومی برای کاربرد در ساختمان، خودرو و عایق‌های حرارتی صنعتی نشان دهنده قابلیت استفاده گسترده این مواد می‌باشد. کاربردهای لیست شده از این فوم‌ها برای عایق‌های حرارتی و صوتی در کارخانه و تجهیزات، ساختمان‌ها و وسایل حمل و نقل، صدا خفه کن و پایه‌های کاتالیستی و فیلترها انجام شده و پوشش‌ها بر پایه ژئوپلیمرها نیز گزارش شده است. قطعات فولادی پوشش داده شده با فرمول‌های مختلف قادر به تحمل عملیات حرارتی از مشعل گاز بدون ترک بودند. ژئوپلیمرهای مناسب برای پوشش‌دهی فولاد، سیمان پرتلند معمولی و چوب برای افزایش مقاومت به آتش و محافظت در برابر خوردگی مناسب می‌باشد. مدری با استفاده از ژئوپلیمر بر پایه متاکائولن فعال شده با سیلیکات پتاسیم و هیدروکسید پتاسیم به عنوان باینر ذرات سیلیکون کارباید استفاده نمود. این سیستم‌ها می‌توانند توسط قلمو اعمال شده و در دمای 80°C پرورانه شوند. چسبندگی خوب به پایه همراه با انقباض کم با قرار گیری در دمای 1000°C مشاهده شده است [۱]. از دیگر کاربردهای پلیمرهای معدنی می‌توان به خصوصیات زیست فعال آن‌ها اشاره نمود. هنگامی که استفاده از این مواد در زمینه‌های زیستی مطرح باشد، لازم است که سایر عناصر مانند کلسیم و فسفر به داخل ساختار وارد شوند. واحدهای فسفر در ساختار پلیمر غیر آلی به صورت AlPO_4 می‌باشد. این محصول در دمای محیط سخت شده و تمام خصوصیات ژئوپلیمر را نشان می‌دهد. زیست فعالی مواد کاشتنی^۱ معمولاً با رسوب لایه کلسیمی بروی سطح ژئوپلیمر و تشکیل لایه هیدروکسی آپاتیت همراه می‌باشد. قرار دادن ژئوپلیمر حاوی یون کلسیم در مایع مشابه بدن^۲ موجب تشکیل لایه آپاتیت می‌شود. یون‌های کلسیم به عنوان مکان جوانه زنی برای رسوب آپاتیت عمل می‌کنند [۱۵].

۴- نتیجه گیری

ژئوپلیمرهای به عنوان ترکیبات ارزان، سبک، مقاوم به حرارت و دوستدار محیط زیست دارای کاربردهای فراوانی می‌باشند. در تهیه این مواد بر خلاف اغلب ترکیبات سرامیکی نیاز به دماهای زیاد نمی‌باشد و بر خلاف ترکیبات پلیمری دمای کاری بالایی دارند. ترکیبات ژئوپلیمری به تنهایی و یا به صورت کامپوزیت در زمینه‌های مختلف از جمله ساختمان سازی، خودرو سازی، هوا-فضا، معدن، سکوی نفتی و تکنولوژی زیستی و... کاربرد دارند.

مراجع

- [1] L.Vickers, A. V. Riessen and W. D. A. Rickard, "Fire-Resistant Geopolymers", (Springer, 2015).
- [2] A. O. Purdon, "The action of alkalis on blast furnace slag", J.Soc.Chem.Ind. 59:191-202(1940).
- [3] V.Barbosa, K.Mackenzie and C.Thaumaturgo, "Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers", Int.J.Inorg.Mater. 2:309-317(2000).

¹ Implant

² Simulated Body Fluid (SBF)

- [4] R. E. Lyon, P.N.Balaguru, M.Foden, U.Sorathia, J.Davidovits and D.Davidovits, "Fire resistant aluminosilicate composites", *Fire & Mater.* 21:67-73(1997).
- [5] P. N. Lemougna, K. J. D. Mackenzie and U.F.ChinjeMelo, "Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers for structural and refractory applications from volcanic ash)", *Ceram.Int.* 37:3011-3018(2011).
- [6] P. K. Mehta and H.Meryman,"Tools for reducing carbon emissions due to cement consumption", *Struc.Mag.* January:11-15(2009).
- [7] H. Xu and J. S. J. vanDeventer, "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals", *Int.J.Proc.* 59:247-266(2000).
- [8] X. Y. Zhuang, L. Chen, S. Komarneni, C. H. Zhou, D. S. Tong, H. M. Yang, W. H. Yu and H. Wang, "Fly ash-based geopolymer:clean production, properties and applications", *J.Clean.Prod.* 125:253-267(2016).
- [9] H. Rahier, B. vanMele, M. Biesemans, J. Wastiels and X. Wu, "Low temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part I low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound", *J.Mate.Sci.* 31:71-79(1996).
- [10] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo and J. S. J. vanDeventer, "Geopolymer technology:the current state of the art", *J.Mater.Sci.* 42:2917-2933(2007).
- [11] Z. H. Zhang, H. J. Zhu, C. H. Zhou and H. Wang, "Geopolymer from kaolin in China: An overview", *Appl.Clay.Sci.* 119:31-41(2016).
- [12] J. Davidovits, "30 Years of successes and failures in geopolymer applications", *Geopolymer Conference.October28-29,Melbourne,Australia(2002).*
- [13] D. L. Y. Kong and J. G. Sanjayan, "Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar, and concrete", *Cem.Concr.Res.* 40:334-339(2010).
- [14] T. Bakharev, "Thermal behavior of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing", *Cem.Concr.Res.* 36:1134-1147(2006).
- [15] S. Pangdaeng, V. Sata, J. B. Aguiar, F. Pacheco-Torgal, J. Chindapasirt and P. Chindapasirt, "Bioactivity enhancement of calcined kaolin geopolymer with CaCl_2 treatment", *Sci.Asia.*42:407-414(2016).