

آشنایی با ژئوپلیمرها^۱: پلیمرهای معدنی آلومینوسیلیکاتی

امیر کمالو، حسین تورانیان، صدرا امامی

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

amirkamalloo@yahoo.com

چکیده: ژئوپلیمرها یا پلیمرهای معدنی آلومینوسیلیکاتی دسته جدیدی از مواد مهندسی هستند که به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد مورد توجه قرار گرفته اند. این مواد از طریق فعال سازی مواد آلومینوسیلیکاتی با محلول های سیلیکات قلیایی و هیدروکسید قلیایی و پروراندن در گستره دمایی محیط تا حداکثر زیر ۱۲۰ درجه سانتیگراد سنتز می شوند. بسته به دمای پروراندن ژئوپلیمرها دارای ساختار آمورف تا نیمه بلورین با اندازه نانو می باشند. از جمله خواص این مواد استحکام و مقاومت حرارتی بالا، مقاومت بالا در برابر حملات اسیدی نسبت به پلیمرهای آلی و سیمان های معدنی می باشد. در این مقاله به مرور اجمالی مکانیزم گیرش، ساختار، خواص و کاربردهای ژئوپلیمرها پرداخته می شود.

لغات کلیدی: ممبران، تیتانیا، تصفیه آب.

۱- مقدمه

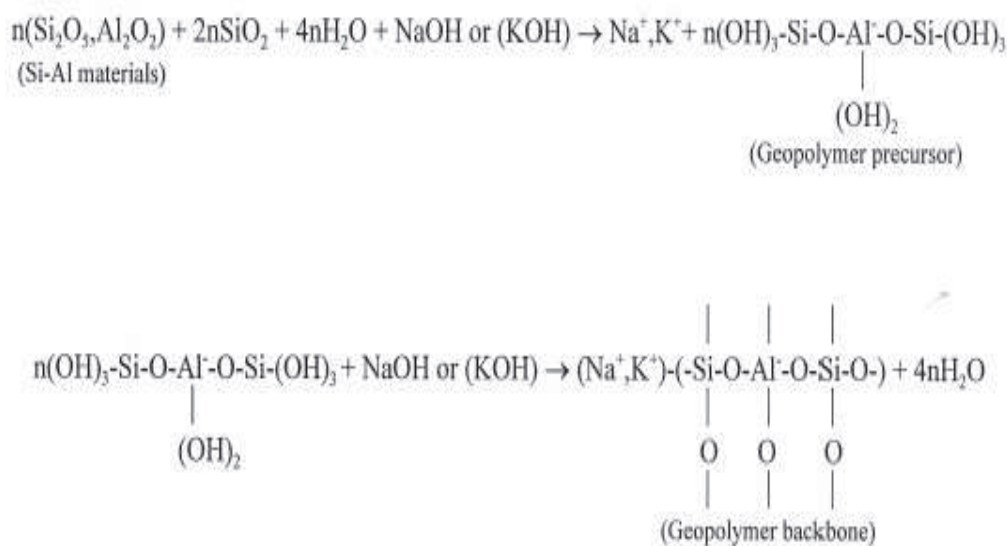
ژئوپلیمرها گروهی از پلیمرهای معدنی می باشند که عمدتاً ریز ساختاری آمورف یا نیمه بلورین در مقیاس نانو داشته و معمولاً در دمای محیط یا دماهای حداکثر زیر ۱۲۰ درجه سانتیگراد از طریق پلیمریزاسیون مونومرهای آلومینو سیلیکاتی در محلول های قلیایی تولید می شوند [1]. این مواد برای اولین بار توسط محقق فرانسوی پروفیسور Davidovits معرفی شدند [2]. منابع آلومینوسیلیکاتی مورد استفاده در سنتز ژئوپلیمرها شامل کائولین، متاکائولین، نرمه خاکستر^۲، سرباره های متالورژیکی و کانی های آلومینوسیلیکاتی می باشند. محلول های فعال کننده مورد استفاده معمولاً سیلیکات سدیم یا پتاسیم می باشند که می توان همراه با آن ها از هیدروکسید سدیم یا پتاسیم نیز استفاده نمود [2]. مزیت ژئوپلیمرها نسبت به پلیمرهای آلی مقاومت بالاتر در برابر حرارت و آتش می باشد. بنابراین از آن ها به عنوان جایگزین پلیمرهای آلی در مواردی که نیاز به مقاومت بالا در برابر آتش و حرارت باشد استفاده کرد [3]. مزیت ژئوپلیمرها نسبت به سیمان های معدنی استحکام فشاری و سرعت افزایش استحکام بالاتر و نیز مقاومت به خوردگی بالاتر می باشد [2]. در حقیقت ژئوپلیمرها یک جایگزین ارزان برای انواع سیمان و برخی از انواع پلاستیک ها می باشد، زیرا مواد مورد استفاده برای تولید آن ها نسبت به سیمان های مرسوم و پلیمرهای آلی ارزان تر بوده و به وفور یافت می شوند. همچنین محدوده دمایی تولید آن ها به مراتب پایین تر از سیمان های مرسوم و پلاستیک ها می باشد. به علاوه، به دلیل پایین بودن دمای تولید ژئوپلیمرها، از نشر آلاینده هایی نظیر CO₂ ناشی از کوره های پخت سیمان و آلاینده های ناشی از سوختن پلاستیک ها جلوگیری می شود.

۲- مکانیزم و واکنش های گیرش

ژئوپلیمریزاسیون شامل یک واکنش شیمیایی کلویدی میان مواد آلومینوسیلیکاتی و محلول های سیلیکات قلیایی در یک محیط قلیایی می باشد که در نتیجه آن زنجیره های پلیمری سه بعدی Si-O-Al-O در اندازه

¹ geopolymer
² fly ash

نانو ایجاد می شوند [۴]:



فرایند ژئوپلیمریزاسیون شامل مراحل حل شدن، نفوذ و جوانه زنی فاز ژل، پر چگالش^۳ و سخت شدن می باشد [5].

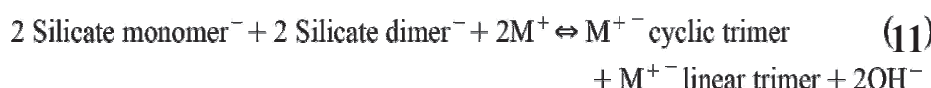
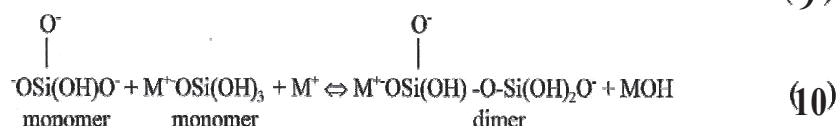
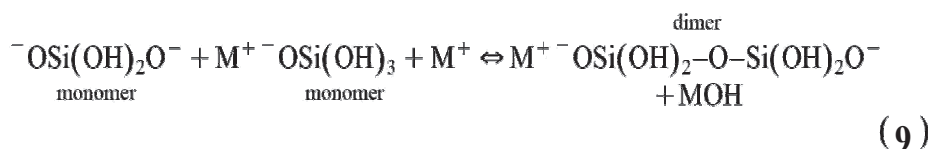
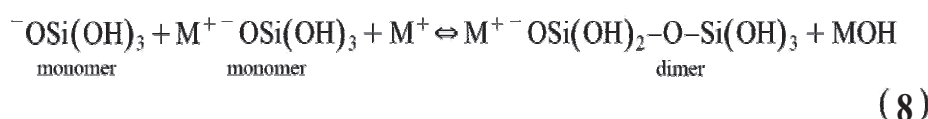
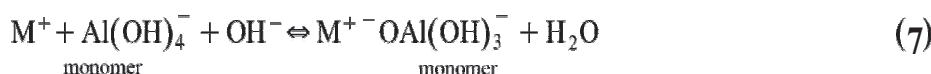
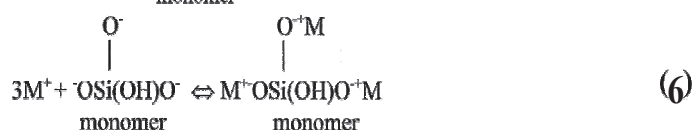
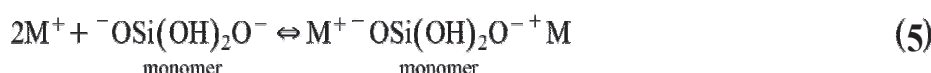
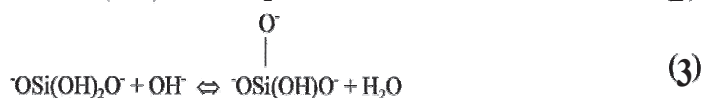
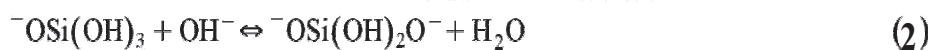
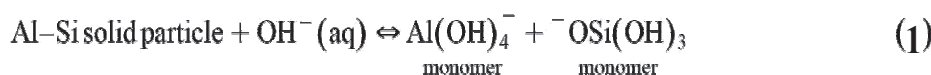
وقتی منبع آلومینوسیلیکاتی در تماس با محلول قلیایی قرار می گیرد، حل شدن و ایجاد گونه ها^۴ و کمپلکس های Al و Si شروع می شود. مقدار حل شدن به غلظت محلول قلیایی، کاتیون فلز قلیایی، سرعت هم زدن، مدت زمان حل شدن، ساختار و ترکیب منبع آلومینوسیلیکاتی بستگی دارد. در میان این عوامل، ویژگی های منبع آلومینوسیلیکاتی و غلظت محلول های قلیایی اهمیت بیشتری دارند. بعد از حل شدن ذرات آلومینوسیلیکاتی از سطحشان، جوانه زنی ژل آغاز می شود و کمپلکس های Al و Si به داخل فاز ژل نفوذ می کنند.

بدین ترتیب غلظت کمپلکس های Al و Si در سطح ذرات آلومینوسیلیکاتی کاهش یافته و بنابراین حل شدن Al و Si بیشتر می شود. حین مرحله نفوذ، زمان و شدت هم زدن عوامل مسلط می باشند. هر قدر زمان حل شدن طولانی تر و هم زدن شدیدتر باشد، حل شدن کمپلکس های Al و Si از سطح و شکست سد کینتیکی میان ذرات ماده اولیه و فاز ژل بیشتر شده و نفوذ کمپلکس های Al و Si شتاب می گیرد. از آنجا که انرژی فعال سازی شکل گیری یک اتصال Al-O-Si کمتر از شکل گیری اتصال Si-O-Si می باشد، پلیمریزاسیون میان کمپلکس های Al و Si نسبت به پلیمریزاسیون کمپلکس های Si ارجحیت دارد. بنابراین چگالش کمپلکس های Al و Si و حل شدن و نفوذ کمپلکس های Al و Si از منبع آلومینوسیلیکاتی به صورت هم زمان صورت می گیرد.

عوامل موثر بر مراحل چگالش، همانند فرایند سنتز ژئولیت ها، دما، pH و کاتیون ها می باشند. دمای بالاتر، pH بالاتر (یا غلظت بیشتر محلول قلیایی) و کاتیون فلز قلیایی با اندازه اتمی بزرگ تر چگالش را تسریع می کنند. در مرحله سخت شدن با وجود اینکه هیچ نوع تحرکی بین ذرات صورت نمی گیرد، ولی حل شدن و نفوذ میان سطح ذرات و فاز ژل می تواند رخ دهد [5].

واکنش های شیمیایی ممکن برای حل شدن کانی های آلومینوسیلیکاتی در شرایط قلیایی به صورت زیر می باشد [4]:

³ polycondensation
⁴ species



واکنش های (۱) تا (۳) واکنش های هیدراسیون شیمیایی^۵ می باشند، که طی آن ها آنیون های OH⁻ با سطح جامد منبع آلومینوسیلیکاتی واکنش کرده و تشکیل $\text{OSi}(\text{OH})_3^-$ ، $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ، اسید اورتو سیلیسیک دو ظرفیتی و سه ظرفیتی می دهد. واکنش های (۴) تا (۷) واکنش های الکترواستاتیکی فیزیکی^۶ هستند که در آن ها کاتیون فلز قلیایی M⁺ با محصولات واکنش آبکنش شیمیایی واکنش داده و دافعه الکتروستاتیکی کولمبی را متعادل می کنند. واکنش های (۸) تا (۱۱) واکنش های چگالش جفت کاتیون- آنیون^۷ هستند که بر مبنای جاذبه الکترواستاتیکی کولمبی بنا شده اند. در واکنش های (۷) تا (۱۱) کاتیون M⁺ با $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ و اسید اورتو سیلیسیک واکنش داده تا جفت یون های مونومر $\text{M}^+ \text{Al}(\text{OH})_4^-$ و یون های مونومر، دی مر، و تری مر سیلیکات تشکیل شوند که مقداره $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ و یون های اسید اورتو سیلیسیک آزاد را کاهش داده و

⁵ chemical hydration reaction

⁶ physical electrostatic reaction

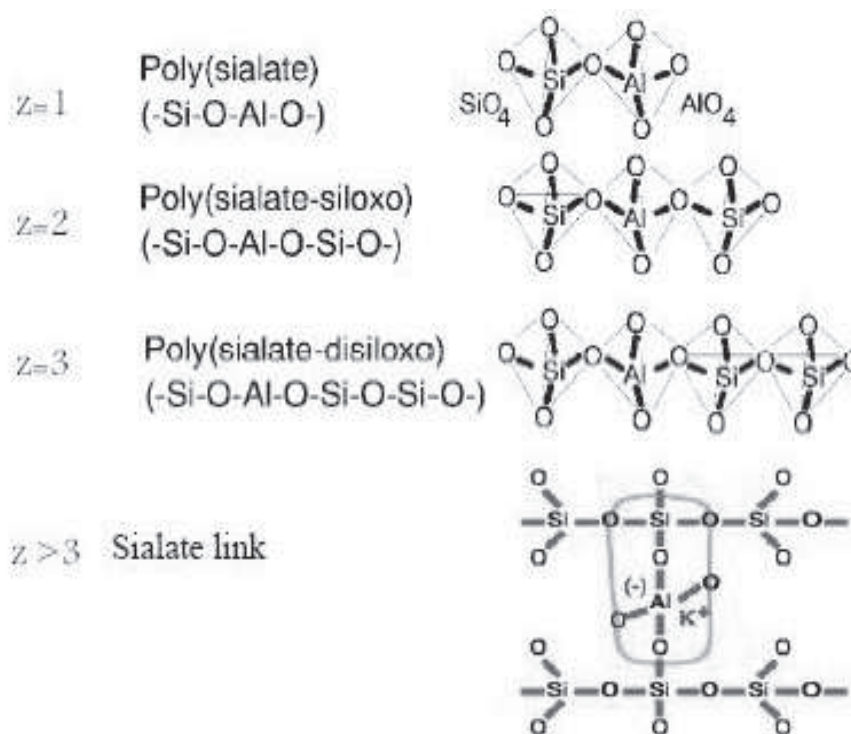
⁷ cation-anion pair condensation

باعث انتقال واکنش های (۱) تا (۳) به سمت راست می شود[4].

واکنش حل شدن (۱) با ثابت گرفتن اندازه ذرات تابع غلظت هیدروکسید قلیایی، ساختار و ویژگی های سطحی ماده اولیه جامد می باشد. افزایش غلظت محلول قلیایی باعث می شود تمام واکنش های (۱) تا (۷) به سمت راست میل کنند. اندازه کاتیون قلیایی بر واکنش های چگالش جفت یونی تاثیر گذار است. کاتیون های کوچک تر این واکنش ها را تشویق می کنند. بنابراین می توان انتظار داشت که Na^+ در واکنش های مذکور فعال تر از K^+ عمل کند، زیرا Na^+ کوچک تر از K^+ می باشد. بنابراین میزان حل شدن ماده اولیه جامد در حضور محلول NaOH بیشتر است[4].

۳- ساختار

فرمول شیمیایی کلی ژئوپلیمرها به صورت $M_n[-(SiO_2)_z-Al_2O_3]_n \cdot wH_2O$ پیشنهاد شده است. در این رابطه M کاتیون فلز قلیایی، n درجه چگالش، z عددی صحیح بین ۱ تا ۳، و مقدار آب ساختاری می باشد. به بخش داخل کروشه در رابطه فوق اصطلاحاً پلی سیالات (مخفف سیلیکن-اکسو-آلومینات)^۸ می گویند. زنجیره های پلی سیالات متشکل از پلیمر های زنجیری و حلقوی می باشند که در آن ها کاتیون های Si^{4+} و Al^{3+} در کوئوردیناسیون IV می باشند. به عبارت دیگر شبکه پلی سیالات متشکل از چهاروجهی های SiO_4 و AlO_4 می باشند که توسط به اشتراک گذاشتن تمام اکسیژن ها به هم متصل شده اند[2]. انواع واحدهای ساختاری الیگومری که در اثر تغییر Z به وجود می آیند عبارتند از[6]:

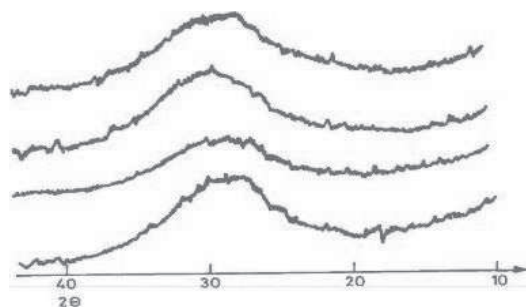


شکل ۱- اثر تغییر Z بر واحد های الیگومری

در ژئوپلیمرهای سنتز شده از مواد پزولانی (نظیر نرمه خاکستر یا سرباره) کاتیون های قلیایی خاکی، به ویژه Ca^{2+} نیز در زنجیره پلیمری وجود دارد.

بدون توجه به نوع منبع آلومینوسیلیکاتی، محلول فعال کننده و شرایط پروراندن، ژئوپلیمر تولید شده از نظر ساختاری آمورف تا نیمه بلورین می باشد. شکل ۲ الگوی پراش اشعه X ژئوپلیمرها را نشان می دهد[2].

⁸ polysialate(silicone-oxo-aluminate)



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس

همان طور که ملاحظه می شود، نقطه مشترک میان الگوی پراش ژئوپلیمرها وجود پیک برآمده^۹ پهن در 2θ حدود $27-29^\circ$ می باشد [2]. این پیک پهن عموماً به ژل آلومینوسیلیکاتی آمورف نسبت داده می شود [7]. میزان آمورف بودن ساختار به طور عمده تحت تاثیر شرایط سنتز قرار دارد. عموماً ژئوپلیمرهایی که پروراندن آن ها در دمای محیط انجام شود کاملاً آمورف هستند. با افزایش دمای پروراندن از میزان آمورف بودن ساختار کاسته شده و ماده نیمه بلورین می شود. در شرایط هیدروترمال در دمای 150°C سانتی گراد و فشار 20 kg/cm^2 ژئوپلیمر کاملاً متبلور شده و تبدیل به ژئولیت نوع A می شود [2]. این بدان معنی است که ژئوپلیمرها را می توان گونه آمورف ژئولیت ها در نظر گرفت (جدول ۱) [7].

جدول ۱- محصولات مختلف تولید شده در شرایط مختلف سنتز

مقدار آب	دما	
	پایین	بالا
کم	ژئوپلیمر	ژئوپلیمر یا ژئولیت
زیاد	ژل آلومینوسیلیکاتی	ژئولیت

با توجه به جدول مشخص است که شرایط سنتز ژئولیت ها شباهت زیادی به ژئوپلیمریزاسیون دارد، با این تفاوت که دما و مقدار آب معمولاً در سنتز ژئولیت ها بالاتر از ژئوپلیمریزاسیون می باشد [7]. پراش اشعه X فقط وجود نظم کوتاه برد^{۱۰} را در ژئوپلیمرها نشان می دهد و قادر به تعیین نوع ساختار نیمه بلورین در ژئوپلیمرهای سنتز شده در دماهای بالاتر از محیط نمی باشد. مطالعات پراش الکترونی نشان می دهد که با توجه به شرایط دمایی سنتز ژئوپلیمرها دارای ساختاری با درجات بالای تبلور در اندازه نانو تا ساختار کاملاً آمورف می باشند. مطالعات میکروسکوپی با میکروسکوپ های الکترونی با وضوح بالا^{۱۱} نشان می دهد که در ژئوپلیمرهای نیمه بلورین مناطقی با نظم کوتاه برد تا متوسط برد^{۱۲} وجود دارند که به سرعت در اثر تاثیر اشعه الکترونی آمورف می شوند. از روی این مطالعات نتیجه گرفته می شود که میزان بلورینگی^{۱۳} زیر محدوده آشکار سازی XRD می باشد. همین رفتار در مطالعه ژل های پایه^{۱۴} ژئولیت های آلومینوسیلیکاتی و برخی سیستم های غیر آلی دیگر مشاهده می شود. در هر مورد میزان بلورینگی در مقیاس طولی 5nm با استفاده از پراش الکترون (و نه XRD) به دست آمد. با توجه به این که محققین متعددی در تحقیق بر روی رشد ژئولیت ها از زمینه های ژلی با شکل گیری بلورک های نانو سازه درون ذرات ژل آمورف مواجه شده اند، گفته شده است که ژئوپلیمرهای نیمه بلورین متشکل از نانو بلور های ژئولیتی می باشند [7]. مطالعه ریزساختاری ژئوپلیمرها با TEM نشان می دهد که ساختار این مواد متشکل از ذرات نانو^{۱۵} می باشد

⁹ halo

¹⁰ short range order

¹¹ high resolution electron microscopy (HREM)

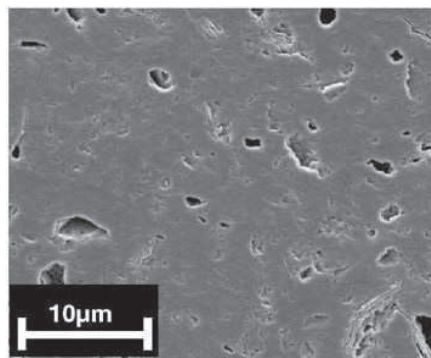
¹² midrange

¹³ crystallinity

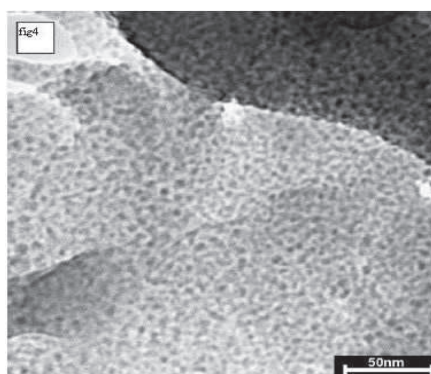
¹⁴ precursor

¹⁵ nanoparticulate

که توسط فاز پیوسته یا مناطقی با تخلخل های نانو سائز یا مخلوطی از آن ها احاطه شده است. در شکل های 3 و 4 به ترتیب تصاویر SEM و TEM نمونه ژئوپلیمری مشاهده می شود [8]. برای مطالعه زنجیره های پلیمری و تعیین نوع چند وجهی ها در ژئوپلیمرها، همانند پلیمرهای آلی از طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته حالت جامد (MAS-MMR) ^{16}O به ویژه با هسته های ^{29}Si و ^{27}Al استفاده می شود. در طیف سنجی NMR ژئوپلیمرها برای نشان دادن چند وجهی ها از علامت $Q^n(\text{mAl})$ استفاده می شود که در آن Q نشان دهنده پیوند Si-O-Si ، n عدد همسایگی مرکز سیلیکونی، و m تعداد همسایه های Al مراکز مذکور می باشند که به منظور تبیین اتصال چهاروجهی های سیلیس از طریق اکسیژن پل ساز به آلومینیم و سایر مراکز سیلیکونی استفاده می شود و $n \geq 0$ ، $m \geq 0$ [9].



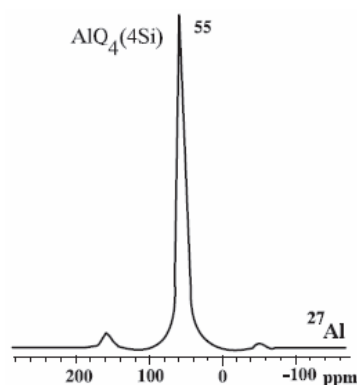
شکل ۳- تصویر SEM نمونه ژئوپلیمری



شکل ۴- تصویر TEM از همان نمونه

۳-۱- طیف سنجی ^{27}Al MAS-NMR

شکل ۵ طیف به دست آمده از طیف سنجی ^{27}Al MAS-NMR نمونه ژئوپلیمری را نشان می دهد [2].



شکل ۵- طیف ^{27}Al NMR

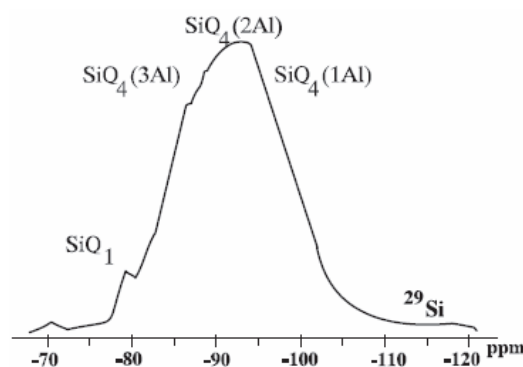
^{16}O -magic angle spinning nuclear magnetic resonance

مطابق شکل طیف ^{27}Al ژئوپلیمرها دارای انتقال شیمیایی در محدوده ۵۵ppm می باشند که نشان می دهد Al در واحدهای پلیمری به صورت $\text{AlQ}_4(4\text{Si})$ (چهاروجهی) می باشد. عدم وجود تشدیدهای دیگر و پیک بسیار باریک ۵۵ppm وجود هرگونه واحدهای ساختمانی با وزن مولکولی پایین نظیر دی مر و تری مرها را رد می کند. این موضوع نشان می دهد ژئوپلیمرها دارای اسکلت سه بعدی سیلیکو-آلمیناتی با واحدهای ساختمانی پلیمری می باشند [2].

۳-۲- طیف سنجی ^{29}Si MAS-NMR

طیف سنجی ^{27}Al MAS-NMR نمی تواند تفاوت میان انواع اسکلت های پیشنهادی برای ژئوپلیمرها با تغییر Z را تشخیص دهد.

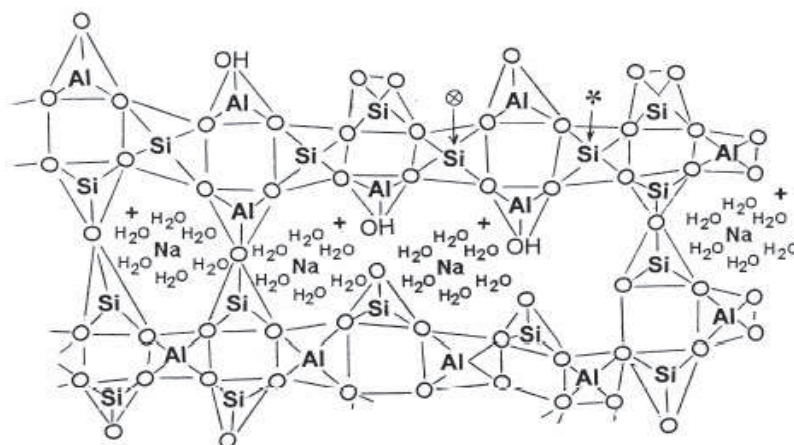
بدین منظور از طیف سنجی ^{29}Si MAS-NMR استفاده می شود. ^{29}Si NMR قادر به تشخیص چهاروجهی های SiO_4 با چگالی پیوند عرضی ^{17}O میان صفر تا چهار می باشد. غلظت نسبی آن ها را می توان از شدت پیک ها تعیین کرد [10]. در شکل ۶ طیف مشخصه ^{29}Si MAS-NMR ژئوپلیمرها نشان داده شده است [2].



شکل ۶- طیف ^{29}Si نمونه ژئوپلیمری

با استفاده از ترمودینامیک آماری می توان تعداد تقریبی چهاروجهی های SiO_4 و AlO_4 موجود در زنجیره پلیمری را محاسبه کرد [11].

در شکل ۷ مدل ساختاری شماتیک پیشنهاد شده برای ژئوپلیمرها نشان داده شده است. ساختار شامل چهاروجهی های حاوی Si و Al است که به طور تصادفی در طول زنجیره پلیمری توزیع شده اند که در اثر پیوند عرضی حفره هایی با اندازه کافی برای قرارگیری یون های فلز قلیایی در ساختار به وجود می آیند [12].



شکل ۷- مدل ساختاری شماتیک ژئوپلیمرها

¹⁷ cross-linked density

۴- ترکیب مواد اولیه و پروراندن

ترکیب پیشنهادی مورد استفاده در سنتز ژئوپلیمرها در جدول ۲ آورده شده است [8].

جدول ۲- یکی از ترکیب های پیشنهادی ژئوپلیمرها

نسبت های اکسیدی مولی	ترکیبات
3.3	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
0.3	Na ₂ O/SiO ₂
11	H ₂ O/Na ₂ O

اما تحقیقات نشان می دهد که ترکیب بهینه در نسبت های $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.3$ ، $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.25$ و $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=10$ به دست می آید. این مقدار سدیم به منظور ایجاد تعادل بار در ساختار کافی می باشد، بدون اینکه سدیم اضافی در سیستم ایجاد شود که با CO₂ واکنش داده و کربنات سدیم تشکیل شود که باعث مختل شدن فرایند گردد. مقدار آب نیز باید برای تسهیل فرایند مخلوط کردن کافی باشد ولی آب اضافی باعث رقیق شدن سیستم واکنش می گردد [12]. در فرایند ژئوپلیمریزاسیون تمام ماده اولیه در واکنش شرکت نمی کنند و مقداری به صورت واکنش نکرده باقی می ماند. برای کاهش مقدار ماده واکنش نکرده، سیلیس کلویدی به مخلوط واکنش اضافه می شود [13]. بعد از مخلوط کردن مواد اولیه و قالب گیری نوبت به پروراندن مخلوط می رسد. روش های مختلف پروراندن ژئوپلیمرها عبارتند از [8]:

۴-۱- پروراندن بدون اعمال فشار^{۱۸}

قالب را در دمای محیط یا داخل خشک کن در دماهای میان ۴۰ تا ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت زمان معلوم قرار می دهند. در خشک کن برای جلوگیری از تبخیر بیش از اندازه آب و ایجاد ترک های سطحی در نمونه باید از پوشش های پلاستیکی استفاده کرد و یا از روش پروراندن در بخار آب استفاده کرد. در این روش همواره تخلخل های ماکرو در ساختار وجود دارند که در اثر محبوس شدن هوا در مخلوط به وجود می آیند. برای حذف این تخلخل ها می توان قالب را تحت ارتعاش با فرکانس کم (از طریق میز ارتعاش)، امواج اولتراسونیک و یا خلاء قرار داد.

۴-۲- پرس گرم^{۱۹}

این روش معمولاً نیاز به افزودن پرکننده هایی برای افزایش ویسکوزیته مخلوط یا تقویت کننده هایی نظیر الیاف دارد. بنابراین از این روش بیشتر در ساخت کامپوزیت استفاده می شود. بعد از اضافه کردن افزودنی ها، نمونه را تحت پرس گرم در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و فشار حدود ۱۸Mpa به مدت ۲ ساعت قرار می دهند. از پرس ایزوستاتیک نیز می توان استفاده کرد.

۴-۳- اتوکلاو پر فشار

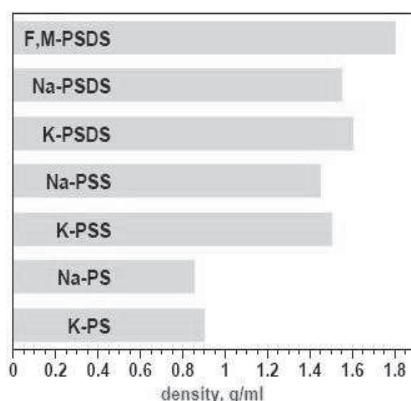
با استفاده از این روش می توان تخلخل های ماکرو را کاملاً حذف کرد.

۵- خواص

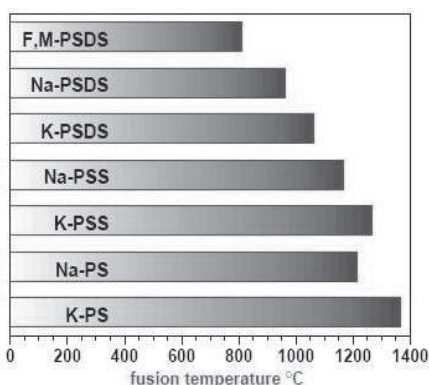
در شکل های ۸ و ۹ و جدول ۳ به ترتیب نقطه ذوب، چگالی و ضریب انبساط حرارتی برخی از ژئوپلیمرها نشان داده شده است [2]. از روی شکل ها مشخص می شود که هر سه عامل فوق تحت تاثیر نسبت Si/Al می باشند. برای مثال ضریب انبساط حرارتی ژئوپلیمرها با افزایش SiO₂ مولکولی فشرده شده در شبکه سه بعدی ژئوپلیمرها افزایش می یابد [2].

¹⁸ pressureless curing

¹⁹ warm pressing



شکل ۸- نقطه ذوب برخی ژئوپلیمرها



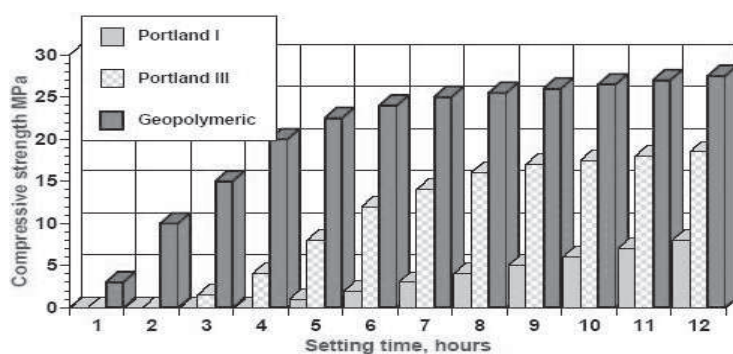
شکل ۹- چگالی برخی ژئوپلیمرها

توجه: منظور از PS پلی سیالات، PSS پلی سیالات سیلوکسو و PSDS پلی سیالات دی سیلوکسو و F,Na,K به ترتیب فلوئور سدیم و پتاسیم می باشد (رجوع به بخش ۳)

جدول ۳- ضریب انبساط حرارتی برخی ژئوپلیمرها

	Si/Al	CTE .10 ⁻⁶ /°C
K-PSS	2	4
K-PSDS	3	6
F,M-PSDS 1	3.5	10
F,M-PSDS 2	5	15
F,M-PSDS 3	20	25

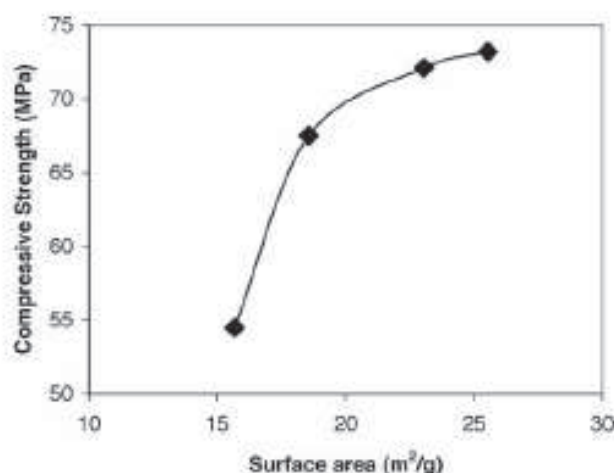
در شکل ۱۰ استحکام فشاری ژئوپلیمرها با دو نوع سیمان پرتلند مقایسه شده است. همان طور که ملاحظه می شود مقدار استحکام و سرعت افزایش استحکام در ژئوپلیمرها به میزان چشمگیری بیشتر از سیمان پرتلند می باشد [2].



شکل ۱۰- مقایسه استحکام فشاری ژئوپلیمرها با دو نوع سیمان پرتلند



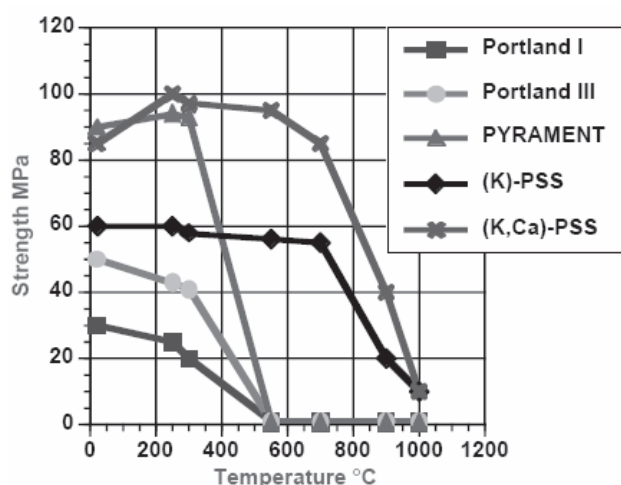
با افزایش غلظت محلول هیدروکسید قلیایی استحکام خمشی، فشاری و چگالی ظاهری ژئوپلیمرها افزایش می یابد. محلول های هیدروکسید قلیایی غلیظ تر قابلیت بیشتری در حل کردن ذرات ماده اولیه جامد دارند و پیوندهای واکنش پذیرتری برای مونومرها تولید می کنند که باعث افزایش استحکام بین مولکولی ژئوپلیمر می گردد [14]. نوع هیدروکسید قلیایی مورد استفاده نیز بر استحکام فشاری ژئوپلیمرها تاثیر گذار است. وقتی که از KOH استفاده می شود، استحکام فشاری بیشتر از حالتی است که از NaOH استفاده می شود ولی میزان حل شدن مواد اولیه در NaOH بیشتر از KOH می باشد [4]. شکل ۱۱ اثر سطح ویژه متاکاتولین را بر استحکام فشاری ژئوپلیمرها نشان می دهد [15].



شکل ۱۱- تاثیر سطح ویژه ماده اولیه بر استحکام فشاری

آسیاب کردن ماده اولیه و افزایش سطح ویژه (ریز شدن ذرات) باعث افزایش سرعت فرایند گیرش و استحکام می شود. به علاوه، سرعت حل شدن ماده اولیه در محلول های فعال کننده نیز افزایش می یابد [15].

در شکل ۱۲ اثر درجه حرارت بر استحکام بتن های ساخته شده از دو نوع سیمان پرتلند، سیمان مخلوط^{۲۰} پرتلند- ژئوپلیمر با نام تجاری Pyrament و دو نوع ژئوپلیمر با هم مقایسه شده اند. همان طور که ملاحظه می شود افت استحکام در اثر افزایش دما در بتن های ژئوپلیمری بسیار کمتر از سایر بتن ها می باشد [2].

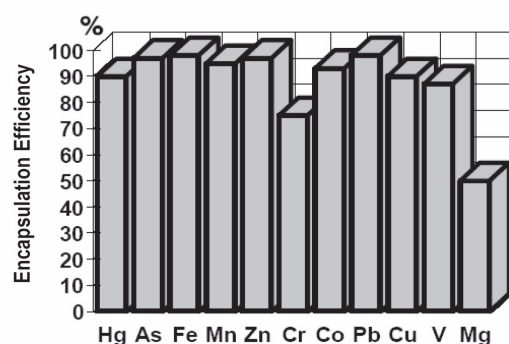


شکل ۱۲- افت استحکام در اثر افزایش دما

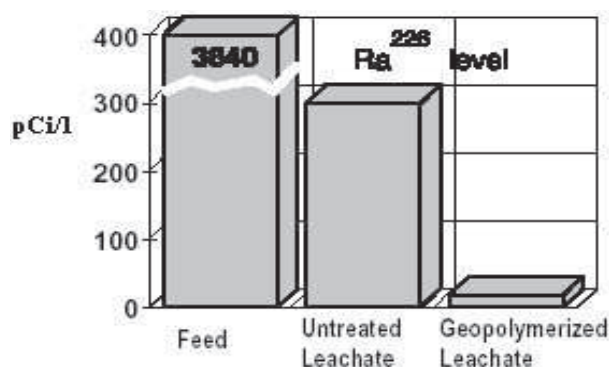
شکل های ۱۳ و ۱۴ به ترتیب مقدار حبس شدن عناصر سمی یا سنگین در ساختار ژئوپلیمرها و میزان

²⁰ blend

نشت^{۲۱} رادیم از زباله های هسته ای آزاد و محبوس شده در ژئوپلیمرها را نشان می دهد [16].



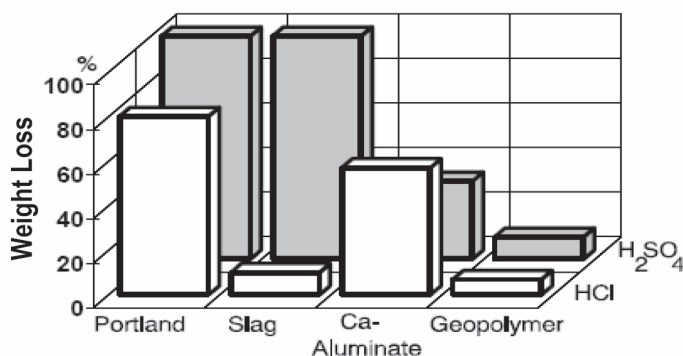
شکل ۱۳- میزان محبوس شدن برخی عناصر سمی یا سنگین در ژئوپلیمرها



شکل ۱۴- میزان رادیم در زباله های هسته ای

از روی شکل ها مشخص است که ژئوپلیمرها موادی بسیار مناسب برای دفع زباله های هسته ای و زباله های حاوی فلزات سمی و سنگین می باشد. به علاوه، به علت نفوذپذیری بسیار پایین ژئوپلیمرها (حدود 10^{-10} cm/s) میزان نشتی آن ها نیز بسیار پایین است. ژئوپلیمرها عناصر فوق را وارد شبکه سه بعدی و زنجیره های پلیمری خود کرده و باعث محبوس شدن آن ها می شوند [16].

در شکل ۱۵ تخریب ناشی از حملات اسیدی بر بتن های ساخته شده از ژئوپلیمرها با برخی بتن های دیگر مقایسه شده است. همان طور که ملاحظه می شود مقاومت در برابر خوردگی اسیدی بتن های ژئوپلیمری بسیار بیشتر از بتن های برپایه سیمان پرتلند، سرباره و سیمان های آلومینات کلسیمی می باشد. همچنین در بتن های ژئوپلیمری واکنش قلیا- سنگدانه^{۲۲} رخ نمی دهد [16].



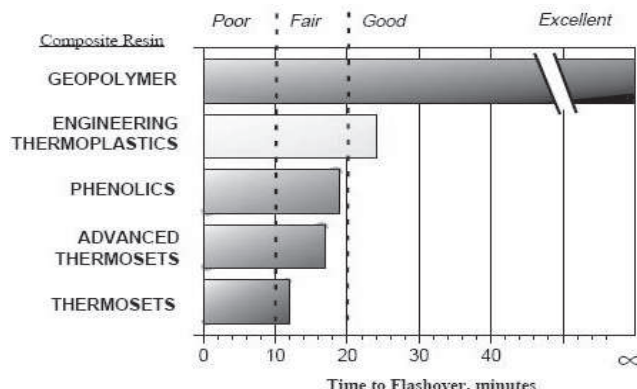
شکل ۱۵- مقایسه دوام بتن های ژئوپلیمری در برابر حملات اسیدی با سایر بتن ها

²¹ leachate

²² alkali-aggregate reaction



در شکل ۱۶ مقاومت ژئوپلیمرها در برابر آتش با پلیمرهای آلی مختلف مقایسه شده است. همان طور که ملاحظه می شود مقاومت ژئوپلیمرها در برابر آتش به مراتب بیشتر از پلیمرهای آلی می باشد [3].



شکل ۱۶- مقایسه زمان مورد نیاز برای سوختن ژئوپلیمرها با پلیمرهای آلی

۶- نتیجه گیری

با توجه به ویژگی های منحصر به فرد ژئوپلیمرها، از آنها می توان به عنوان نسل جدیدی از مواد سرامیکی پیشرفته با قابلیت های کاربردی بالقوه و بالفعل فراوان یاد کرد. به علاوه از دیدگاه محیط زیستی در تولید ژئوپلیمرها آلاینده های بسیار کمتری نسبت به بسیاری از مواد مهندسی نظیر انواع سیمان و پلیمرها تولید می شود. همچنین در سنتز این مواد نه تنها نیازی به استفاده از دماهای بالا نمی باشد بلکه همان طور که ملاحظه شد ژئوپلیمرها همانند پلیمرهای آلی در دماهای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد سنتز می شوند که از دیدگاه اقتصادی بسیار پراهمیت می باشد. از ژئوپلیمرها، به صورت خالص و یا کامپوزیت، می توان به عنوان مصالح ساختمانی شامل سیمان و بتن های مستحکم زودگیر ضد حرارت، محبوس کننده زباله های صنعتی حاوی فلزات سمی و/ یا سنگین و مواد رادیواکتیو، جایگزین پلیمرهای ترموست به عنوان زمینه در کامپوزیت های تقویت شده با کربن مورد استفاده در صنایع هوا-فضا و خودروسازی، ساخت قالب برای ریخته گری برخی فلزات غیرآهنی و ترکیبات بین فلزی، ماده واسطه نسوز در اتصال سرامیک - سرامیک و سرامیک - فلز و موارد دیگر استفاده کرد.

مراجع

1. M. Rowles and B. O'connor, "Chemical optimization of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite", J. Mater.Chem. 2003,13,1161-1165.
2. J. Davidovits, "Geopolymers: inorganic polymeric new materials", J. Thermal Analysis, 37, 1633-1656 (1991).
3. R. E. Lyon et.al, "Fire resistant aluminosilicate composites", Fire and Materials, 21, 67-73 (1997).
4. H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "The geopolymerisation of aluminosilicate minerals", Int. J. Process. 59 (2000) 247-266.
5. D. C. Comrie and W. M. Kriven, "Composite cold ceramic geopolymers in a refractory application", Ceram. Trans. 2004, 165, 95.
6. J. Davidovits, "30 years of successes and failures in geopolymer applications", Geopolymer 2002 Conference, October 28-29, 2002, Melbourne, Australia.
7. J. L. Provis, G. C. Lurkey, J. S. J. Van Deventer, "Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results", Chem. Mater. 2005, 17, 3075-3085.
8. W. M. Kriven, J. L. Bell, M. Gordon, "Microstructure and microchemistry of fully-reacted geopolymers and geopolymer matrix composites",

- Ceram.Trans.2003,153,227.
9. P. Duxson et.al."²⁹Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels", Langmuir,2005,21,3028-3036.
 10. P. S. Singh et.al., "Geopolymer formation processes at room temperature studied by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR", Mater.Sci.&Eng.A,396 (2005) 392-402.
 11. J. L. Provis et.al., "Statistical thermodynamic model for Si/Al ordering in amorphous aluminosilicates", Chem.Mater.2005,17,2976-2986.
 12. V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, "Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers", Int.J.Inorg.Mater.,2,(2000),309-317.
 13. P. S. Singh, T. Bastow, M. Trigg, "Outstanding problems posed by nonpolymeric particulates in the synthesis of a well-structured geopolymeric material", Cem.Concr.Res. 34 (2004) 1943-1947.
 14. H. Wang, H. Li, F. Yan, "Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymers", Colloids Surf.A, 268, 2005, 1-6.
 15. L. Weng et.al., "Effects of aluminates on the formation of geopolymers", Mater.Sci.&Eng.B, 117, 2005, 163-168.
 16. J. Danidovits, "Properties of geopolymer cements", 1st international conference on alkaline cements and concretes, Kiev, Ukraine, 1994, 131-149.

