



اصلاح سطحی نانو سیلیکا با جفت‌شونده اکریلیک سیلانی: تأثیر شرایط واکنش آمایش سطحی روی شیمی سطح ذرات اصلاح شده

یلدا زمانی^۱، محسن محسنی^{۲*}، سعید باستانی^۳، مه‌رمان رستمی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۴- قطب علمی رنگ، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۵- استادیار، گروه پژوهشی نانو مواد و نانو پوشش‌ها، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۲/۱۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۰۹/۲۰

چکیده

به منظور کاهش میزان آب‌دوستی نانو سیلیکا و داشتن قدرت پراکنش بهتری از آن در محیط‌های غیرقطبی، سطح آن توسط اکریلیک سیلان مورد اصلاح قرار گرفته است. شرایط تجربی آمایش سطحی با بررسی عواملی چون میزان جفت‌شونده، pH واکنشی و نسبت آب‌کافت مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون‌های شناسایی ذراتی که به صورت پودر درآمدند شامل، pH ذرات در مخلوطی از آب و اتانول، چگالی ظاهری توسط هلیوم پیکنومتر، طیف‌سنجی زیر قرمز جهت بررسی شیمی سطح ذرات، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی و آنالیز عنصری جهت تعیین کمی میزان عناصر روی سطح می‌باشد. بر پایه اطلاعات به دست آمده از آزمون pH میزان pH ذرات از ۳٫۸ برای نانو سیلیکای آمایش نشده تا ۴٫۹ و ۶٫۰ به ترتیب برای نانو سیلیکاهای با کمترین و بیشترین میزان آمایش به دست آمده است. نتایج به دست آمده از آنالیز عنصری نیز نشان‌دهنده تأثیر بارز غلظت سیلان روی میزان آمایش ذرات است. درصد کربن نمونه‌های اصلاح شده نیز بین ۱٫۲ تا ۷٫۸ متغیر می‌باشد. واژه‌های کلیدی: نانو سیلیکا، اصلاح سطحی، اکریلیک سیلان، شیمی سطح.

Surface Modification of Nanosilica with an Acrylic Silane Coupling Agent: The Role of Processing on the Surface Chemistry of Particles

Y. Zamani¹, M. Mohseni^{2*}, S. Bastani^{2,3}, M. Rostami⁴

¹ Deptment of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

² Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

³ Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

⁴ Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 15-12-2011

Accepted: 08-05-2012

Available online: 10-12-2012

Abstract

In order to modify the nanosilica surface from hydrophilic to hydrophobic one, and to have a better dispersion of nanosilica in a non-polar media, nano silica surface treatment using methacryloxy propyl trimethoxy silane was performed. In this study three independent variables were explored. These factors included silane coupling agent concentration, bath pH and hydrolysis ratio. Particle analysis was performed to investigate the surface behavior of the treated nanosilica. pH of particles was determined in a mixture of water and ethanol. Apparent densities were measured using a Helium Pycnometer. FTIR Spectroscopy was used to study the surface chemistry of the treated nanosilica. Thermogravimetric analysis (TGA) and elemental analysis were employed to illustrate the quantitative amounts of grafted silane on the surface. It was revealed that pH of particles changed from 3.8 for pristine silica to 4.9 and 6.9 for the lowest and the highest grafted particles respectively. The results indicated that the silane/silica concentration had a strong effect on the grafting of silane on the silica surface. Based on the elemental analysis, carbon content of treated silica in different condition of experiments changed between 1.2 and 7.8 percent. *J. Color Sci. Tech.* 6(2012), 271-282 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Nano silica, Surface modification, Acrylic silane, Surface chemistry.

۱- مقدمه

با پیشرفت علم و فناوری نانو، تولید نانوسیلیکا از طریق واکنش‌های سل-ژل به صورت گسترده‌ای در حال پیشرفت است. از آنجایی که اندازه ذره اثر مهمی روی عملکرد بسترهای پلیمری دارد، کاهش اندازه ذرات، امری مهم در اصلاح سیستم‌های پلیمری محسوب می‌شود. امروزه دانشمندان بر این باورند که در مقایسه با میکرو ذرات که قبلاً استفاده می‌شدند، نانو ذرات مزایای بهتری دارند. CaCO_3 و ZnO ، TiO_2 ، SiO_2 مهم‌ترین نانو ذرات معدنی استفاده شده در ترکیبات آلی می‌باشند که از میان آنها نانوسیلیکا، اولین نانوذره‌ای است که در سیستم‌های پلیمری زیادی مطالعه شده است [۴-۱]. یکی از دلایل این امر سختی بالای آن است که برای افزایش مقاومت به خراش و سایش پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶، ۵]. از طرفی چون نانوسیلیکا ضریب شکست پایینی دارد و اندازه ذرات آن کوچک‌تر از طول موج نور مرئی می‌باشد، در صورت استفاده در پوشش‌های شفاف، شفافیت آنها را حفظ خواهد کرد [۸، ۷، ۳، ۲]. اما، نانوسیلیکا سطح ویژه بالایی پوشیده از گروه‌های سیلانول دارد. این موضوع دلیل بالا بودن انرژی سطحی، قطبیت و میزان آبدوستی سیلیکا محسوب می‌شود. این سطوح آبدوست به دلیل انرژی سطحی بالا، تمایل زیادی دارند تا از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی به هم بچسبند و تجمعات نامنظمی را داخل ترکیبات آلی تشکیل دهند. از این رو به منظور تغییر سطح نانوسیلیکا از حالت آبدوست به حالت آب‌گریز، و داشتن یک پراکنش پایدار داخل محیط‌های غیرقطبی، سطح نانوسیلیکا از طریق روش‌های متفاوتی مورد اصلاح قرار می‌گیرد [۷، ۴-۲]. انتخاب یک ماده و یک روش مناسب جهت اصلاح سطحی سیلیکا جزء عوامل مهمی می‌باشند که روی خواص نهایی ذره اثر گذارند. جهت اصلاح سطح سیلیکا انواع گوناگونی از ترکیبات مثل الکل‌ها [۱]، مواد فعال سطح^۱ [۹] و جفت‌شونده‌های سیلانی^۲ [۱۳-۹] استفاده می‌شوند. جفت‌شونده‌های سیلانی جزو ترکیباتی هستند که به خاطر ساختار دو عاملی منحصر بفردی که دارند، اغلب برای اصلاح سطحی سیلیکا مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیبات آلی یک گروه عاملی سازگار با بستر پلیمری و یک انتهای قابل واکنش با سطح سیلیکا دارند. در مقالات متعددی از جفت‌شونده‌های سیلانی جهت اصلاح سطحی سیلیکا استفاده شده است [۱۴-۱۱، ۷، ۴، ۳]. یکی از روش‌های اصلاح سطحی نانوسیلیکا، انجام واکنش‌های سل-ژل با استفاده از جفت‌شونده‌های سیلانی می‌باشد. واکنش سل-ژل شامل فرآیندهای آبکافت و متراکم‌شدن سیلان با سطح سیلیکا است که در یک محیط قطبی پیش می‌رود و از جمله عوامل تأثیرگذار در آن غلظت جفت‌شونده [۴، ۲]، pH و واکنش و نسبت آبکافت^۳ [۱۳]، مدت زمان انجام واکنش [۴]، روش پیش آمایش [۱۳، ۴، ۲] و دمای واکنش

[۱۵] می‌باشد. تغییر این عوامل می‌تواند بر میزان پیوندشدن نهایی سیلان روی سطح سیلیکا مؤثر باشد. در ادامه آمایش، مسدود شدن جزئی گروه‌های سیلانول را روی سطح سیلیکا داریم که سبب می‌شود تا حدودی خاصیت آب‌گریز پیدا کند و سازگاری بهتری در محیط‌های غیرقطبی و پلیمرهای آلی داشته باشد. همچنین، به دلیل کاهش گروه‌های سیلانول، از میزان انرژی سطحی سیلیکا کاسته می‌شود و کاهش برهم‌کنش پرکننده-پرکننده را خواهیم داشت.

توفیل^۴ و همکارانش [۲]، از محلول سدیم اورتوسیلیکات^۵ و با استفاده از انیدرید اسید در محیط گلیسیرین از طریق فرآیند ترسیب، نانو سیلیکای آمایش شده را با استفاده از جفت‌شونده‌های متفاوتی به دست آورده‌اند. در ادامه این سنتز، سیلیکاهای به دست آمده چگالی‌های بالک مختلف، ظرفیت‌های گوناگون برای جذب آب و روغن پارافین و همچنین، پتانسیل‌های زتای^۶ متفاوتی داشته‌اند. یانگ^۷ و همکارانش [۴]، جهت بهبود خواص رئولوژیکی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوسیلیکا، از جفت‌شونده‌های اپوکسی سیلان و آمینوسیلان استفاده کرده‌اند. در مقاله‌ای که توسط شویی شینگ^۸ و همکارانش [۱۳] ارائه شده است، اثر نانوسیلیکای آمایش شده با دو نوع سیلان متفاوت، بر روی خواص فصل مشترک کامپوزیت‌های PVC پر شده با این ذرات گزارش شده است. رستمی و همکارانش [۱۳]، نیز اثر pH واکنش و غلظت سیلان را بر روی خواص سطحی و کاربردی نانو سیلیکای آمایش شده با آمینوسیلان و اپوکسی سیلان، مورد بررسی قرار داده‌اند.

هدف اصلی این تحقیق، آمایش سطحی نانوسیلیکا توسط متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان^۹، و بررسی اثر این اصلاح بر خواص سطحی ذره می‌باشد. در اغلب کارهای انجام شده در زمینه آمایش سطحی نانو سیلیکا تغییرات pH محیط واکنشی، نسبت آبکافت و تغییرات نسبت سیلان به سیلیکا بدون در نظر گرفتن نسبت استوکیومتری بوده است. از این رو، در این مقاله عوامل مورد بررسی در واکنش‌های آبکافت و متراکم‌شدن آمایش سطحی نانوسیلیکا تحت عنوان متغیرهای غلظت جفت‌شونده، pH واکنش و نسبت آبکافت انتخاب شده است. جهت بررسی خواص سطحی ذرات آمایش شده، تعدادی آزمون بر روی نمونه‌های پودری انجام گرفت. این آزمون‌ها شامل اندازه‌گیری pH ذرات در مخلوطی از آب و اتانول، چگالی ظاهری ذرات، طیف‌سنجی زیر قرمز جهت شناسایی شیمی سطح ذرات، وزن‌سنجی حرارتی^{۱۰} و آنالیز عنصری^{۱۱} جهت تعیین درصد کمی عناصر کربن و هیدروژن در نمونه می‌باشد.

4- Toefil

5- $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

6- Zeta potential

7- Yang

8- Shuisheng

9- Methacryloxy Propyl Trimethoxy Silane

10- Thermogravimetric Analysis

11- Elemental Analysis

1- Surfactants

2- Silane coupling agents

3- Hydrolysis ratio

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

نانوسیلیکای آب‌دوست (OX 50) با مساحت سطح مخصوص ۵۰ متر مربع بر گرم و قطر ۴۰ نانومتر از شرکت دگوسا خریداری شد. جفت‌شونده متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان به صورت محلول ۹۷ درصد در اتانول از شرکت اوونیک^۱ تهیه شد. مخلوطی از آب دیونیزه شده، اتانول خالص و اسید کلریدریک/اسیداستیک/سدیم هیدروکسید (جهت تنظیم pH محیط واکنش)، به عنوان محیطی برای آمایش سطحی سیلیکا در نظر گرفته شدند. این ترکیبات نیز از شرکت مرک خریداری شدند.

جدول ۱: مشخصات نانو سیلیکا.

مشخصات	مقدار
قطر ذره (nm)	۴۰
مساحت سطح مخصوص (متر مربع به گرم)	۵۰
چگالی ظاهری (گرم بر سانتی‌متر مکعب)	۲,۲
تعداد هیدروکسیل بر نانومتر مربع	۴,۶
pH (در پراکنش ۰.۴٪)	۴,۴-۴,۸

۲-۲- روش کار

همان‌طور که می‌دانیم عوامل متعددی بر واکنش‌های آبکافت و متراکم‌شدن مولکول‌های نانو سیلیکا و اکریلیک سیلان مؤثرند. در تحقیقات به عمل آمده با ثابت نگه داشتن عوامل دیگر به بررسی اثر عامل مشخصی پرداخته‌اند. بنابراین تأثیر عوامل مختلف در کنار یکدیگر کمتر دیده شده است که یکی از دلایل آن می‌تواند زیاد شدن تعداد آزمایشات باشد. استفاده از طراحی آمایش می‌تواند با کاهش تعداد آزمایش‌ها نتایج مشابه با نتایج بررسی کامل حاصل کند. در این تحقیق بر طبق طراحی آمایش انجام شده، سه متغیر مستقل شامل: غلظت جفت‌شونده سیلانی، pH واکنش و نسبت آبکافت بر روی واکنش‌های آبکافت و متراکم‌شدن انجام شده مورد بررسی قرار گرفتند. هر کدام از عوامل در سه سطح بررسی شدند. غلظت سیلان در سه سطح کمتر، مساوی و بیشتر از استوکیومتری نسبت به غلظت سیلیکا (نسبت‌های ۰,۱:۱، ۱:۱ و ۱۰:۱ سیلیکا به سیلان) انتخاب شده است. اثر pH بر اساس نقطه ایزوالکتریک سیلیکا (حدود ۳) و جفت‌شونده اکریلیک سیلان (۴,۴-۴,۸) در سه سطح اسیدی، ایزوالکتریک و قلیایی مطالعه شده است. نسبت آبکافت هم در سه سطح کمتر، مساوی و بیشتر از استوکیومتری انتخاب شده است. بدون انجام طراحی آمایش^۳ نمونه می‌بایست تهیه می‌شد. با انجام طراحی آمایش به روش تاگوچی آرایه متعامد L_۹ توسط نرم‌افزار طراحی آمایش مینی‌تب^۲ ۱۵ پیشنهاد شد که تعداد آزمایش‌ها را به

۹ عدد کاهش می‌دهد. آرایه متعامد L_۹ در جدول ۳ آورده شده است. مقدار استوکیومتری واکنش سیلیکا و اکریلیک سیلان طبق رابطه ۱ [۱۶]، محاسبه گردیده است.

$$M = 3 * S_{Si} * m_{Si} * M_{Silane} * OH.No * 10^{18} / N_A \quad (1)$$

که در آن M میزان سیلان به گرم، S_{Si} مساحت سطح سیلیکا، m_{Si} میزان سیلیکا به گرم، M_{Silane} جرم مولکولی سیلان، OH_{No} تعداد گروه‌های هیدروکسیل به ازای هر نانومتر مربع و N_A عدد آووگادرو می‌باشد.

جدول ۲: عوامل تأثیرگذار در واکنش.

فاکتور سطح عامل	غلظت سیلان به سیلیکا	نسبت آبکافت	pH
۱	۱:۰,۱	۱,۳	۱-۲
۲	۱:۱	۱	۴-۵
۳	۱:۱۰	۳	۹-۱۰

عوامل ثابت و متغیر تأثیرگذار در واکنش، بر طبق جدول‌های ۲ و ۳ از طریق طراحی آمایش^۳ دسته‌بندی شده‌اند.

جدول ۳: طبقه‌بندی عوامل بر اساس طراحی آمایش.

نمونه	نسبت آبکافت	غلظت سیلان به سیلیکا	pH
۱	۱	۱	۱
۲	۱	۲	۲
۳	۱	۳	۳
۴	۲	۱	۲
۵	۲	۲	۳
۶	۲	۳	۱
۷	۳	۱	۳
۸	۳	۲	۱
۹	۳	۳	۲

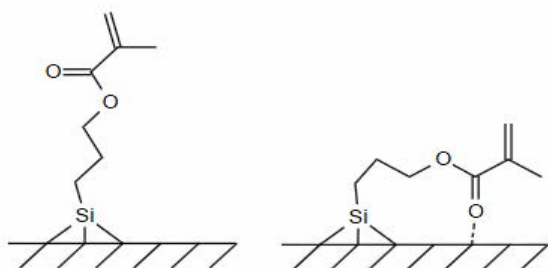
مخلوطی از آب و اتانول و تنظیم‌کننده pH (اسید یا قلیا) به همراه پودر نانو سیلیکا در یک راکتور چهار دهنه مجهز به سیستم رفت و برگشتی و حمام روغن به مدت ۱۵ دقیقه واکنش داده شدند. سپس جفت‌شونده اکریلیک سیلان با نرخ ۱ گرم بر دقیقه به مخلوط واکنشی اضافه شد. جهت ایجاد یک قدرت پراکنش مناسب در حین واکنش، از

- 1- Evonic
- 2- Minitab 15 software

3- Design of experiment

عنوان اتم مرکزی دارند که می‌تواند با سطح اکسیدهای فلزی، پیوندهای شیمیایی و یا فیزیکی تشکیل دهد.

گروه آلی ممکن است یک زنجیر آلکیلی ساده و یا می‌تواند گروه‌های آلی هم داشته باشد، مانند آمین، اپوکسی و یا یک گروه متاکریلات. این گروه‌های عاملی آلی می‌توانند جهت واکنش اضافی با دیگر ترکیبات آلی به کار روند. یکی از جفت‌شونده‌های سیلانی که در پایداری پرکننده‌های اکسید فلزی در یک بستر اکریلاتی پخت‌شونده با پرتو فرابنفش مؤثر است، متاکریلوکسی‌پروپیل تری‌متوکسی‌سیلان می‌باشد. گروه متاکریلاتی MPTMS می‌تواند در واکنش پخت یک بستر اکریلاتی شرکت کند، در نتیجه قادر خواهد بود یک اتصال شیمیایی بین پرکننده و بستر تشکیل دهد. این اتصال می‌تواند برای خواص مکانیکی پوشش‌ها مفید باشد. علاوه بر این MPTMS یکی از مهم‌ترین جفت‌شونده‌های سیلانی از لحاظ تجاری می‌باشد؛ نسبتاً گران است و تعداد مقاله‌های موجود برای این ماده قابل توجه می‌باشد [۱۰، ۱۷، ۱۸]. تعیین میزان سیلان واکنش یافته با سطح از نکات مهم در این آمایش سطحی است. دو حالت موجود است که بستگی به جهت‌گیری مولکول‌های اکریلیک سیلان دارد (شکل ۱). اگر مولکول به صورت یک میله و با جهت‌گیری عمودی^۲ نسبت به سطح قرار گرفته باشد، تخمین زده می‌شود که به میزان بیشتری از آن برای تشکیل لایه منومری^۳ مورد نیاز است. اما اگر نسبت به سطح به صورت موازی^۴ قرار گیرد، میزان سیلان مورد نیاز برای تشکیل لایه منومری بسیار کمتر از حالت قبل می‌باشد. ایجاد جهت‌گیری موازی از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی بین کربونیل گروه عاملی اکریلیک سیلان و گروه هیدروکسیل اکسید فلزی امکان‌پذیر است. همچنین، احتمال تشکیل پوشش الیگومری^۱ را هم روی سطح سیلیکا خواهیم داشت. چون سیلان‌ها دارای سه گروه آلکوکسی هستند، می‌توانند حداکثر با سه مولکول دیگر واکنش داده و به صورت الیگومری یا پلیمری درآیند. واکنش‌های متراکم‌شدن، هم با اسید و هم با قلیا تسریع می‌شوند.



شکل ۱: جهت‌گیری مولکول‌های MPTMS به صورت موازی و عمودی نسبت به سطح.

- 2- Perpendicular orientation
- 3- Monolayer
- 4- Parallel orientation

یک هموژنایزر مکانیکی (ساخت شرکت IKA) با دور ۱۹۰۰۰ rpm، به مدت سه ساعت برای همه نمونه‌ها استفاده شده است. دمای واکنش برای تمام نمونه‌ها ۷۰ درجه سانتی‌گراد بود. بعد از اتمام سه ساعت واکنش (برای خارج شدن جفت‌شونده‌های سیلانی واکنش نکرده)، مخلوط واکنشی سه مرتبه توسط حلال‌های اتانول و تولوئن شستشو شد و توسط سانتریفیوژ در ۴۵۰۰ rpm رسوب داده شدند. رسوب به دست آمده در مخلوطی از آب و اتانول با درصد وزنی یکسان (۵۰:۵۰) پراکنده شد. در انتها توسط دستگاه خشک‌کن پاششی^۱ در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، نمونه‌ها خشک شده و به صورت پودر در آمدند. علت استفاده از دستگاه خشک‌کن پاششی دستیابی به نمونه‌های بسیار نرم و حصول پراکنش مناسبی از ذرات آمایش شده در بستر رزین مورد استفاده است. تعدادی آزمون جهت بررسی مشخصات سطحی نمونه‌های آمایش شده، بر روی نمونه‌های به صورت پودر انجام گرفت.

pH ذرات در مخلوطی از آب و اتانول توسط pH متر دیجیتالی Mettler Tolloed Svren Easy pH Meter برطبق استاندارد ISO 787-9 اندازه‌گیری شد. چگالی ظاهری توسط هلیوم پیکنومتر USA Micrometric (Accutyc 1330) تعیین شد. طیف‌سنجی زیر قرمز جهت بررسی شیمی سطح نانو سیلیکای آمایش شده، مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور نمونه‌ها بعد از اختلاط با KBr به صورت قرص در آمد و طیف عبوری از ذرات در محدوده ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} توسط دستگاه FT-IR Perkinelmer spectrum گرفته شد.

به منظور بررسی درجه تأثیر آمایش سطحی بر روی نانو ذرات سیلیکا، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) تحت اتمسفر گاز نیتروژن، و با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از دمای محیط تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد توسط دستگاه TGA-DTA Pyris Diamond SII Analyzer، انجام شد. جهت مشخص کردن مقدار کمی هیدروژن و کربن پیوند شده روی سطح نانو ذرات سیلیکا، از آزمون آنالیز عنصری برای نمونه‌های آمایش شده و آمایش نشده بر طبق استاندارد ASTM-D 5291 و توسط دستگاه Foss-Herueuso CHN-D-Rapid Analyzer استفاده گردید.

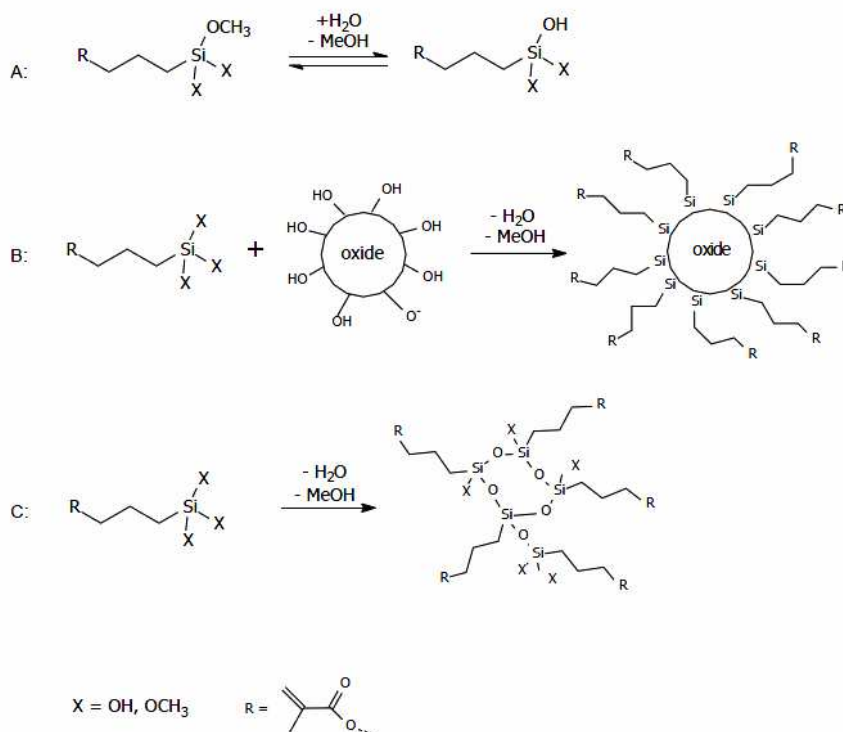
۳- نتایج و بحث

اکسیدهای فلزی دارای سطح قطبی می‌باشند و برهم‌کنش‌های ضعیفی با بسترهای آلی خواهند داشت. سازگاری بین پرکننده و ترکیبات غیرقطبی و آلی، می‌تواند از طریق پیوندشدن گروه‌های آلی روی سطح پرکننده افزایش یابد. برای این منظور از جفت‌شونده‌های سیلانی استفاده می‌شود. این جفت‌شونده‌ها یک گروه سیلیکون به

1- Spray Dryer

در مقالات متعددی اصلاح سطحی سیلیکا مورد مطالعه قرار گرفته است [۴-۱]، در حالی که توجه کمی به اصلاح سطحی دیگر اکسیدهای فلزی شده است و فقط تعداد کمی از این مقالات مقدار کمی مولکول‌های پیوند شده را ذکر می‌کنند. رستمی و همکارانش [۲۰، ۱۹، ۱۳]، شرایط pH واکنش آمینو سیلان را با سیلیکا بر روی خواص سطحی و کاربردی ذره مورد بررسی قرار داده‌اند. مشاهده شده است که تنظیم pH بر روی میزان واکنش آمینو سیلان بسیار مؤثر است. در شرایطی که pH واکنش در کمتر از ۳ کنترل شود، میزان حضور سیلان به صورت جذب شیمیایی بالاتر خواهد بود. خواص ذرات اصلاح شده توسط آزمون‌های کدرسنجی، pH سطح، چگالی و آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفته است. بالاترین میزان گروه سیلان بر روی سطح تا ۵۸ درصد گزارش شده است. پتانسیل زتای ذرات نیز با حضور بیشتر سیلان به سمت اعداد مثبت تری میل کرده است. همچنین، اصلاح سطحی ذرات با آمینو سیلان باعث افزایش استحکام فیلم پلی‌یورتان و بهبود سختی آن شده است که این امر به واسطه برهم‌کنش بیشتر ذرات با بستر پلیمری فراهم شده است. افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و مدول ذخیره نمونه‌های فیلم پلی‌یورتان با سیلیکاهای اصلاح شده نسبت به پلی‌یورتان حاوی ذرات آمایش نشده نیز، نشان‌دهنده برهم‌کنش مناسب بین ذرات و بستر پلیمری است.

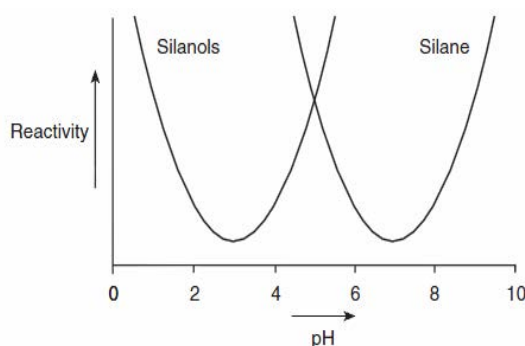
1- Multilayer



شکل ۲: واکنش پیوندشدن MPTMS روی سطح نانو ذرات [۱۰].

متراکم‌شدن دو منومر سیلانی در pH=۴,۵ که نقطه ایزوالکتریک گروه سیلانول می‌باشد، حداقل است [۱۰]. تصویر ساده‌ای از واکنش پیوند شدن اکریلیک سیلان روی ذرات در شکل ۲ آورده شده است. اولین واکنش مربوط به آبکافت مولکول‌های MPTMS است (شکل ۲- A). این واکنش می‌تواند برای هر کدام از گروه‌های Si-OCH₃ به طور غیر مرتب اتفاق بیفتد. مولکول‌های اکریلیک سیلان می‌توانند با سطح اکسید فلزی هم منومر، هم دیمر و هم الیگومرهای بالاتری را تشکیل دهند. واکنش‌های پیوند شدن سیلانول‌ها روی سطح سیلیکا (شکل ۲- B) و متراکم‌شدن آنها با خودشان (شکل ۲- C)، با هم در رقابت می‌باشند.

اگر متراکم‌شدن مولکول‌های سیلان با خودشان سریع‌تر از واکنش پیوندشدن آن‌ها روی سطح سیلیکا باشد، اکریلیک سیلان مدت زمان زیادی برای واکنش با سطح ذره معدنی نخواهد بود. روش‌هایی برای کنترل واکنش سیلانول‌های سطح سیلان با خودش وجود دارد، مثل کارکردن تحت شرایط بی‌آب و یا تحت pH=۴,۵ که آبکافت و همچنین متراکم‌شدن سیلانول‌های عامل‌دار بسیار ناچیز می‌باشد [۱۰]. اما این روش‌ها همیشه نمی‌توانند مورد استفاده قرار گیرند، به این دلیل که با پایداری کلئیدی ذرات معدنی پراکنده شده در تفاضل می‌باشد. در نتیجه می‌توان گفت که بخش زیادی از اکریلیک سیلان‌ها با هم متراکم می‌شوند و کسر کمی از آنها روی سطح ذرات معدنی پیوند خواهند شد.



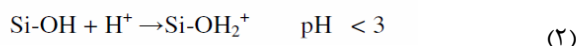
شکل ۳: واکنش‌پذیری سیلان‌ها و سیلانول‌ها [۲۰].

به این دلیل، احتمال تبدیل گروه‌های متوکسی در اکریلیک سیلان به سیلانول کم می‌باشد. اما در مقایسه با حالت قبل سیلان در حد استوکیومتری استفاده شده است و امکان ایجاد برخوردهای مؤثر بین همان تعداد از سیلانول‌هایی که آبکافت شده‌اند و هیدروکسیل‌های سطح سیلیکا بیشتر از حالت قبل است. بنابراین، انتظار داریم میزان سیلان پیوندشده روی سطح بیشتر از حالت اول باشد. نسبت آبکافت هم مانند نمونه ۱ خواهد بود.

نمونه ۳: این نمونه تحت شرایط قلیایی (pH=9-10) سنتز شده است. در این شرایط، سطح سیلیکا به دلیل اینکه بالای نقطه ایزوالکتریک خود است دارای بار منفی است (رابطه ۳). اکریلیک سیلان هم روی سطح خود دارای بار منفی است. لذا احتمال نزدیک شدن این دو ترکیب به هم زیاد نمی‌باشد. ولی، چون در pH های قلیایی واکنش‌پذیری سیلان بسیار زیاد می‌باشد (بر طبق نمودار شکل ۳)، به راحتی به سیلانول تبدیل می‌شود. سیلانول‌های سیلان، در رقابت با واکنش متراکم شدن با هیدروکسیل‌های سطح سیلیکا، با خودشان نیز متراکم می‌شوند. همچنین، به دلیل منفی بودن سطح سیلان و سیلیکا، احتمال نزدیک شدن این دو ترکیب کم می‌باشد. لذا سیلانول‌های سیلان با هم متراکم می‌شوند و تا حدودی از میزان بار منفی سطح سیلان کاسته می‌شود (شکل ۲-B). در این صورت، احتمال نزدیک شدن به سیلیکا و متراکم شدن با گروه‌های هیدروکسیل سطح را خواهد داشت. از این رو، انتظار داریم که میزان سیلان پیوند شده روی سطح بیشتر به صورت الیگومری باشد. از طرفی، چون میزان سیلان استفاده شده بیشتر از حد استوکیومتری و ۱۰ برابر غلظت سیلیکا می‌باشد، احتمال متراکم شدن سیلانول‌های آن با خودشان و تشکیل حالت الیگومری از مولکول‌های سیلان روی سطح سیلیکا زیاد است. همچنین، این غلظت بالا امکان ایجاد برخوردهای مؤثر بین سیلان و سیلیکا را زیاد خواهد کرد. در واقع شانس واکنش بیشتری را به دلیل حضور سیلان اضافی خواهیم داشت. پس انتظار داریم میزان سیلان پیوندشده روی سطح در این حالت بیشتر از دو حالت قبلی باشد. در مورد نسبت آبکافت هم مشابه

هدف ما از این تحقیق بررسی تأثیر سه عامل میزان غلظت جفت‌شونده، pH واکنش و نسبت آبکافت، بر روی تعیین میزان کمی سیلان پیوند شده روی سطح می‌باشد. هر کدام از این عوامل سه سطح متفاوت را دارا می‌باشند، که بر اساس طراحی آزمایش انجام شده تعداد آزمایشات از ۲۷ عدد به ۹ آزمایش تقلیل پیدا کرده است. در ادامه به بررسی نتایج به دست آمده از اصلاح هر نمونه تحت شرایط متفاوت می‌پردازیم.

نمونه ۱: با توجه به جدول ۳، این نمونه تحت شرایط اسیدی (pH=1-2)، نسبت آبکافت کمتر از استوکیومتری ($h=1/3$)، و غلظت سیلان به سیلیکا کمتر از استوکیومتری تهیه شده است. نقطه ایزوالکتریک سیلیکا حدود ۳ و نقطه ایزوالکتریک اکریلیک سیلان بین ۴.۴-۴.۸ می‌باشد. در این شرایط بر طبق رابطه ۲ سطح سیلیکا دارای بار مثبت خواهد بود، چون در زیر نقطه ایزوالکتریک خود قرار دارد. سطح سیلان هم دارای بار مثبت است. در pH اسیدی تمایل به واکنش سیلان بالا است و به سیلانول تبدیل می‌شود. در محیط اسیدی، یون‌های H^+ موجود در سیستم به عنوان پیش‌برنده واکنش آبکافت می‌باشند. در واقع در این شرایط سرعت واکنش آبکافت بالا است. با نزدیک شدن سیلان به سطح سیلیکا، در اثر پیوند هیدروژنی و در ادامه واکنش متراکم شدن، سیلان به سطح سیلیکا متصل می‌شود. با توجه به انجام واکنش تحت شرایط اسیدی، انتظار داریم که اکریلیک سیلان به صورت منومری روی سطح سیلیکا پیوند شود (شکل ۲-B). در تمام نمونه‌ها سیلان به سیلیکا اضافه شده است، از این رو، بلافاصله بعد از آبکافت، سیلان در مجاورت سیلیکا متراکم می‌شود. اما، از طرفی غلظت سیلان استفاده شده بسیار کم است و همچنین اکریلیک سیلان در واکنش پیوند شدن واکنش‌پذیری بالایی ندارد. لذا، به میزان بیشتری از آن جهت داشتن برخوردهای مؤثر با سطح سیلیکا نیاز می‌باشد. از این رو، انتظار می‌رود که میزان سیلان پیوند شده روی سطح در مورد نمونه ۱ کم باشد. در مورد تأثیر نسبت آبکافت هم می‌توان گفت چون سازوکار واکنشی همراه با تولید آب است، نسبت آبکافت پایین خیلی روی پیوند شدن اکریلیک سیلان روی سطح سیلیکا تأثیرگذار نخواهد بود.



نمونه ۲: شرایط سنتز نمونه ۲ بر طبق جدول ۳ تحت pH ایزوالکتریک (pH=4-5) بوده است. در این شرایط سیلیکا به دلیل قرار داشتن در بالای نقطه ایزوالکتریک خود دارای بار منفی است. از طرفی سیلان در نقطه ایزوالکتریک خود می‌باشد و سطح آن تقریباً خنثی است. سیلان در حالت خنثی واکنش‌پذیری کمی دارد و امکان تبدیل آن به سیلانول بسیار کم می‌باشد (شکل ۳). لذا، آبکافت سیلان کم است و میزان واکنش آن با سطح سیلیکا هم کم خواهد بود.

نمونه ۸: غلظت سیلان مشابه نمونه‌های ۲ و ۵، و pH محیط واکنش اسیدی است. لذا، نسبت به نمونه ۲ که تحت pH ایزوالکتریک است سیلان بیشتری روی سطح خواهیم داشت. اما، در مقایسه با نمونه ۵ که pH قلیایی دارد، سیلان رسوب کرده روی سطح به صورت منومری (شکل ۲-B) و از نظر کمی نیز کمتر از نمونه ۵ است.

نمونه ۹: از نظر میزان سیلان استفاده شده مشابه حالت‌های ۳ و ۶ است. pH آن ایزوالکتریک است. لذا، انتظار می‌رود نسبت به نمونه ۳ و ۶ که به ترتیب pH‌های قلیایی و اسیدی دارند، میزان سیلان پیوندشده روی سطح کمتر باشد.

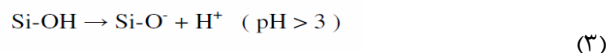
در سه نمونه آخر هم انتظار نداریم که نسبت آبکافت که بیشتر از استوکیومتری است، منجر به رسوب بیشتر سیلان روی سطح سیلیکا شود.

۳-۱-۳ pH ذرات

با بررسی نتایج مربوط به pH ذرات آمایش شده با اکریلیک سیلان می‌توان گفت، نمونه‌هایی pH بالاتری نسبت به سیلیکای آمایش نشده ندارند که، میزان گروه‌های سیلانی و در نتیجه میزان گروه‌های اکریلیک بالاتری در سطح موجود باشد. هم‌چنین در ذرات آمایش شده به دلیل واکنش با گروه‌های اسیدی سطح سیلیکا، انتظار می‌رود pH ذرات از حالت اسیدی برای نانو سیلیکای آمایش نشده^۱ (۳,۸-۴,۸) نانوسیلیکا به سمت کمتر اسیدی هدایت شود. در واقع هر چه میزان اکریلیک سیلان در سطح سیلیکا بیشتر باشد، مقدار اسیدی بودن سطح کاهش می‌یابد.

با مقایسه pH ذرات آمایش شده در جدول ۴ می‌توان مشاهده کرد که تمام ذرات اصلاح شده دارای خاصیت اسیدی کمتری نسبت به ذرات آمایش نشده هستند. به عبارت دیگر ذرات آمایش نشده به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی و پروتونه شدن آنها، دارای خاصیت اسیدی می‌باشند. بعد از آمایش، به دلیل واکنش گروه‌های سیلانول سیلان با گروه‌های هیدروکسیل سطحی سیلیکا، از تعداد گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا کاسته می‌شود، در نتیجه میزان اسیدی آن کاهش می‌یابد. این کاهش اسیدی بستگی به میزان و pH سیلان پیوندشده روی سطح سیلیکا دارد.

حالت‌های قبل، انتظار نداریم که خیلی روی رسوب نهایی سیلان روی سیلیکا مؤثر باشد.



نمونه ۴: این نمونه از نظر غلظت سیلان، شرایطی مشابه نمونه ۱ را دارد. لذا انتظار می‌رود میزان سیلان پیوندشده روی سطح در همان حد باشد. اما از طرفی، pH این نمونه در شرایط ایزوالکتریک می‌باشد که بنا به توضیحات قسمت قبل که واکنش‌پذیری کم سیلان را در این حالت داریم، لذا انتظار پیوندشدن کمتری از سیلان را روی سطح سیلیکا نسبت به نمونه ۱ خواهیم داشت. نسبت آبکافت این نمونه هم در حالت استوکیومتری است ولی به دلیل تولید H_2O ، در هیچ کدام از نمونه‌ها با کمبود آب مواجه نخواهیم بود.

نمونه ۵: این نمونه غلظت سیلانی مشابه نمونه ۲ دارد ولی pH واکنشی آن تحت شرایط قلیایی می‌باشد. در این شرایط سیلان واکنش‌پذیری بالایی دارد، بر خلاف نمونه ۲ که در pH ایزوالکتریک سنتز شده است. لذا، انتظار می‌رود میزان سیلان بیشتری را نسبت به نمونه ۲ روی سطح سیلیکا داشته باشیم.

نمونه ۶: غلظت جفت‌شونده سیلانی مشابه نمونه ۳ و pH واکنشی آن اسیدی است. تفاوت آن با نمونه ۳ می‌تواند به دلیل رسوب سیلان به صورت لایه منومری باشد (شکل ۲-B). از طرفی چون سیلان و سیلیکا هر دو دارای بار مثبت می‌باشند، احتمال نزدیک شدنشان کم است. هم‌چنین، بر خلاف نمونه ۳ شرایط قلیایی حاکم نیست که متراکم شدن سیلانول‌های سیلان را با یکدیگر اتفاق بیافتد. از این رو از میزان بار سطحی سیلان بر خلاف نمونه ۳ کاسته خواهد شد و بین سیلان و سیلیکا دافعه وجود خواهد داشت. لذا، انتظار می‌رود میزان سیلان کمتری نسبت به نمونه ۳ روی سطح سیلیکا پیوند شده باشد.

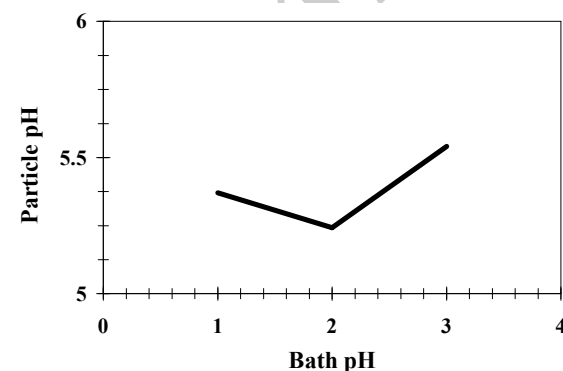
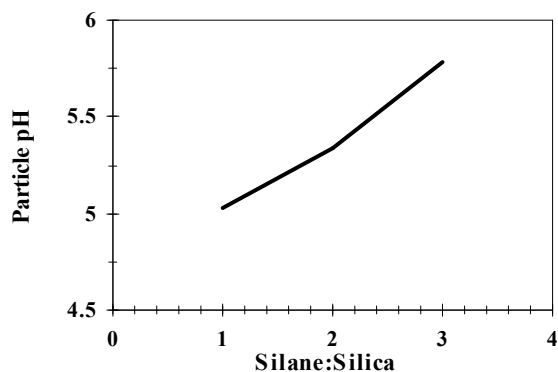
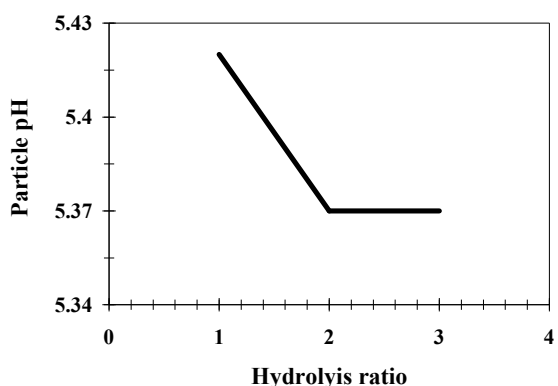
نمونه ۷: از نظر میزان سیلان شبیه نمونه‌های ۱ و ۴ است. علی‌رغم داشتن pH قلیایی، میزان سیلان جهت داشتن بر خورد‌های مؤثر کافی نیست. با توجه به pH می‌توان نتیجه‌گیری کرد که، نسبت به نمونه ۱ که محیطی اسیدی دارد و نسبت به نمونه ۴ که در شرایط ایزوالکتریک است، میزان سیلان رسوب کرده روی سطح بیشتر خواهد بود. اما، نسبت به سایر نمونه‌ها میزان سیلان رسوب کرده روی سطح کم خواهد بود.

1- Untreated nanosilica (UnT)

جدول ۴: pH ذرات آمایش شده.

نمونه	۳	۶	۹	۵	۸	۲	۷	۱	۴
pH	۶,۰	۵,۷۴	۵,۶	۵,۴۶	۵,۳۴	۵,۲۳	۵,۱۶	۵,۰۳	۴,۹

pH مشاهده می‌شود. این نمونه، بر طبق جدول ۳ مربوط به نمونه ۴ است. بنابراین می‌توان ادعا کرد که نتایج به دست آمده از آزمون pH توسط منحنی پاسخ به دست آمده از نرم افزار هم خوانی دارد. منحنی پاسخ تاگوچی چگالی ذرات و طیف‌سنجی زیر قرمز (نسبت پیک گروه کربونیل به پیک گروه سیلوکسان) نیز با نتایج عملی منطبق است (منحنی‌های پاسخ چگالی و طیف‌سنجی زیر قرمز تاگوچی در اینجا آورده نشده است). این بدین معنی است که پاسخ‌های طراحی آزمایش نیز بیشترین میزان سیلان پیوند شده روی سطح را مربوط به نمونه ۳ و کمترین میزان را مربوط به نمونه ۴ می‌دانند.



شکل ۴: منحنی پاسخ تاگوچی اثر متوسط pH

در نمونه‌های آمایش شده با اکریلیک سیلان در شرایط متفاوت واکنشی، نمونه‌های ۳، ۶ و ۹ که بیشترین سیلان پیوند شده روی سطح خود را دارند، بیشترین pHها و نمونه‌های ۱، ۴ و ۷، کمترین pHها را به دلیل میزان سیلان کمتر روی سطح خود دارا می‌باشند. بالاترین pH را نمونه ۳ و کمترین pH را نمونه ۴ دارد که با تحلیل‌های ابتدای این بخش همخوانی دارد. در صورت واکنش اکریلیک سیلان با تمام گروه‌های هیدروکسیل سطحی سیلیکا، انتظار می‌رود pH ذرات معادل pH اکریلیک سیلان شود. در حالی که نتایج حاکی از بیشتر بودن pH ذرات آمایش شده نسبت به pH اکریلیک سیلان (۴٫۸-۴٫۴) می‌باشد. دلیل این امر این است که تمام گروه‌های هیدروکسیل سطحی به دلیل ساختارهای متفاوتی که دارند، وارد واکنش نمی‌شوند.

۳-۲- چگالی ذرات

با توجه به تغییرات pH ذرات در اثر آمایش می‌توان گفت به دلیل حضور گروه‌های سیلانی در سطح و کمتر بودن چگالی لایه‌های سیلانی نسبت به ذرات سیلیکا، انتظار می‌رود که چگالی ذرات کاهش پیدا کند. میزان افت بیشتر چگالی ذرات را می‌توان به حضور بیشتر لایه‌های سیلانی در سطح سیلیکا نسبت داد. با توجه به شرایط متفاوت آمایش در نمونه‌های ۱ تا ۹، چگالی‌های مختلفی در اثر آمایش ذرات به دست آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده از جدول ۵ می‌توان گفت تمامی ذرات اصلاح شده با اکریلیک سیلان، دانسیته کمتری از نمونه آمایش نشده ($2,2623 \text{ gr/cm}^3$) دارند. این موضوع نشان می‌دهد که قطر ذرات در اثر آمایش و حضور گروه‌های سیلانی نسبتاً افزایش یافته است که منجر به افزایش حجم ذرات شده است. این افزایش حجم، کاهش چگالی ذرات را به دنبال خواهد داشت. از طرفی، چون چگالی سیلان نسبت به چگالی ذرات سیلیکا کمتر است، کاهش چگالی ذرات را می‌توان به حضور گروه‌های سیلانی در سطح نسبت داد.

با بررسی نتایج به دست آمده از چگالی می‌توان گفت که نمونه‌های ۳، ۶ و ۹ کمترین چگالی‌ها (کمترین چگالی مربوط به نمونه ۳) و نمونه‌های ۱، ۴ و ۷ بیشترین چگالی‌ها (بیشترین چگالی مربوط به نمونه ۴) را دارا می‌باشند.

در منحنی پاسخ تاگوچی در شکل ۴ که در آن pH ذرات به‌عنوان پاسخ در نظر گرفته شده است، با استفاده از نرم افزار مینی تب به دست آمده است. در واقع در این شکل pH ذرات در مقابل سه متغیر غلظت سیلان، pH واکنش و نسبت آبکافت رسم شده است. اینگونه برداشت می‌شود که بیشترین pH مربوط به نمونه‌ای است که غلظت سیلان به سیلیکای آن در سطح ۳ و pH واکنش آن نیز در سطح ۳ است. با بررسی نمونه‌هایی که در جدول ۳ آورده شده است، می‌توان مشاهده کرد که این شرایط مربوط به نمونه ۳ است. همچنین، در نمونه ای با غلظت سیلانی در سطح ۱ و pH واکنش در سطح ۲ کمترین میزان

مربوط به نمونه‌های ۱ تا ۹ (طیف‌ها در اینجا آورده نشده است) و مشاهده پیک کششی C=O و همچنین پیک گروه CH_3 که به ترتیب در طول موج‌های $1750-1590 \text{ cm}^{-1}$ و $1470-1430 \text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده است، اینگونه برداشت می‌شود که شدت پیک‌های به دست آمده در نمونه‌های ۳، ۶ و ۹ بیشترین، و در نمونه‌های ۱، ۴ و ۷ کمترین می‌باشد. این موضوع نشان‌دهنده میزان سیلان بیشتر در این نمونه‌هاست، که توافق خوبی با نتایج به دست آمده از آزمون‌های pH و دانسیته نمونه‌ها دارد. به منظور بررسی کمی میزان سیلان‌دار شدن سیلیکا با اکریلیک سیلان، نسبت پیک گروه کربونیل به گروه‌های سیلوکسان اندازه‌گیری شد. بیشترین نسبت‌ها به ترتیب مربوط به نمونه‌های ۳، ۶ و ۹ (بالاترین نسبت مربوط به نمونه ۳)، و کمترین نسبت‌ها مربوط به نمونه‌های ۴، ۱ و ۷ (کمترین نسبت مربوط به نمونه ۴) می‌باشد. نتایج این آزمون‌ها در جدول ۶ آمده است. نتایج مربوط به نسبت پیک گروه C=C به پیک گروه سیلوکسان نیز روندی مشابه جدول ۶ دارد که در اینجا آورده نشده است.

با توجه به نتایج به دست آمده از FTIR می‌توان گفت که سیلان با سطح سیلیکا اتصال شیمیایی برقرار کرده است، که میزان این اتصال تا کنون در نمونه‌های ۳، ۶ و ۹ (بیشترین در نمونه ۳ است) بیشترین مقدار خود را دارد. تا اینجا مشخص شده که در اثر آمایش ذرات با اکریلیک سیلان، سیلان در سطح تمامی ذرات موجود بوده و جهت کمی کردن میزان سیلان سطحی نیاز به آزمون‌های کمی نظیر وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و آنالیز عنصری می‌باشد.

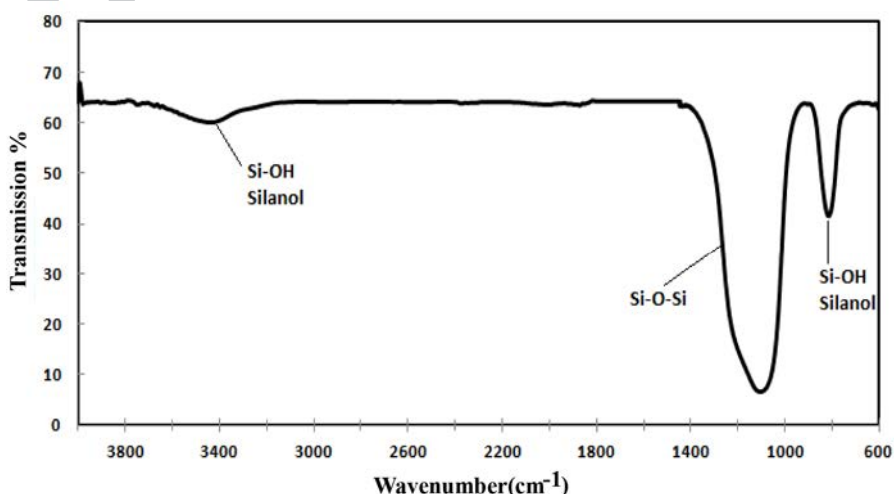
با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که پیک‌های مشاهده شده در نواحی $1600-1630 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به مولکول‌های آبی است که به صورت فیزیکی در سطح قرار گرفته‌اند. همچنین طیف مربوط به نواحی $3700-3200 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به انواع مختلف گروه‌های OH سطحی سیلیکا می‌باشد که با پیک مربوط به OH آب جذب فیزیکی شده هم‌پوشانی دارد. پیک دیگری در ناحیه $1150-1050 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند Si-O-Si می‌باشد، که این پیک در نمونه‌های آمایش نشده با سیلان‌ها هم قابل مشاهده است (شکل ۵).

همچنین می‌توان مشاهده کرد که شدت پیک مربوط به سیلیکا بعد از اصلاح با سیلان خیلی تغییر نکرده است. این بیانگر این موضوع است که واکنش در سطح سیلیکا انجام شده است و با گروه‌های OH داخلی واکنشی صورت نمی‌گیرد. لذا می‌توان گفت ساختار ذرات در اثر آمایش تغییر زیادی نمی‌کند.

طیف مربوط به دی‌سیلوکسان در ناحیه $600-400 \text{ cm}^{-1}$ و پیک مربوط به سیلانول در ناحیه $950-900 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد. در سیلیکای اصلاح‌شده کم شدن شدت پیک مربوط به Si-OH را نسبت به سیلیکای اصلاح نشده داریم. این موضوع نشان‌دهنده واکنش گروه‌های سیلانول سطحی با سیلان می‌باشد. مشاهده پیک گروه‌های سیلانول بعد از واکنش اصلاح سطحی، به این دلیل است که برخی از گروه‌های سیلانول هنوز به صورت اصلاح‌نشده روی سطح باقی مانده‌اند. طیف مربوط به گروه Si-C هم در نواحی $700-670 \text{ cm}^{-1}$ و همچنین $1250-1170 \text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده می‌باشد. از بررسی طیف FTIR

جدول ۵: چگالی ذرات آمایش‌شده بر حسب گرم بر سانتی‌متر مکعب.

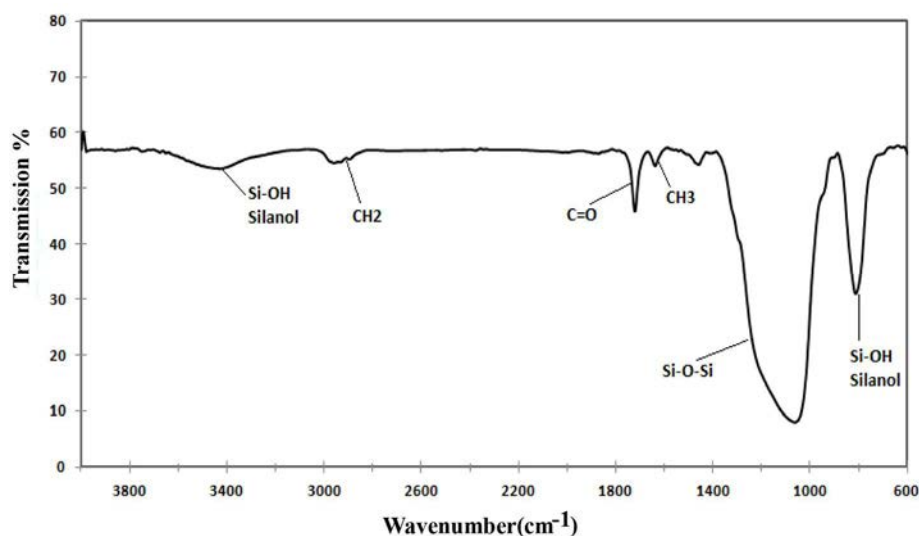
نمونه	۳	۶	۹	۵	۸	۲	۷	۱	۴
چگالی (gr/cm^3)	۱,۴۹۵	۱,۵۴۲۱	۱,۶۴۲۴	۱,۸۰۰۵	۱,۸۱۵۱	۱,۸۸۵۶	۲,۰۲۲۶	۲,۱۲۹۱	۲,۱۵۲۶
(دقت $\pm 0,0003$)									



شکل ۵: نمودار طیف FTIR نمونه آمایش نشده.

جدول ۶: نسبت پیک گروه کربونیل اکریلیک سیلان به گروه سیلوکسان در سیلیکای آمایش شده.

نمونه	۳	۶	۹	۵	۸	۲	۷	۱	۴
نسبت شدت پیک گروه کربونیل به سیلوکسان	۰,۲۳۶۴	۰,۱۸۸۷	۰,۱۸۷۵	۰,۰۴۷۲	۰,۰۴۵۵	۰,۰۴۰۹	۰,۰۳۵۷	۰,۰۳۳۳	۰,۰۲۹۴



شکل ۶: نمودار طیف FTIR نمونه آمایش شده (مربوط به نمونه ۳).

می‌باشد، همین‌طور کمترین میزان کاهش وزن مربوط به نمونه‌های ۱ و ۴ (نمونه ۴ کمترین افت وزن را دارد). این امر مؤید میزان سیلان بیشتر در سطح ذره ۳ است. در واقع نشان‌دهنده وجود بیشتر گروه‌های آلی در سطح این ذره می‌باشد. این نتایج، اطلاعات به دست آمده از آزمون‌های چگالی، pH ذرات و طیف‌سنجی FTIR را تأیید می‌کند.

همچنین با بررسی طیف FTIR مربوط به نمونه‌های آمایش شده که در دماهای بالا حرارت دیده‌اند، نمونه ۳ در دمای ۵۰۰ °C هنوز حضور گروه‌های متیل را نشان می‌دهد. این نتیجه در تأیید نتایج مربوط به افت وزنی نمونه ۳ می‌باشد.

در واقع می‌توان به این نتیجه پی‌برد که افزایش غلظت سیلان به سیلیکا در شرایط واکنش نمونه‌های مختلف، منجر به پیوند درصد سیلان بیشتری روی سطح سیلیکا شده است. علت کمتر بودن درصد پیوند را در غلظت کمتر سیلان می‌توان به کم بودن میزان سیلان و در نتیجه کم بودن میزان برخورد مؤثر سیلان با سیلیکا نسبت داد. چون اکریلیک سیلان واکنش‌پذیری بالایی در واکنش پیوندش روی سطح ندارد، به میزان بیشتری از آن جهت داشتن برخورهای مؤثر و در نتیجه نشستن سیلان بیشتر روی سطح سیلیکا نیاز می‌باشد. در مقادیر کم سیلان، هنوز تعداد کافی از گروه‌های سیلانول سطح سیلان قادر به واکنش با سیلانول‌های سطح سیلیکا نشده‌اند. در واقع شناس واکنش کمتری به دلیل کاهش غلظت سیلان به وجود آمده است.

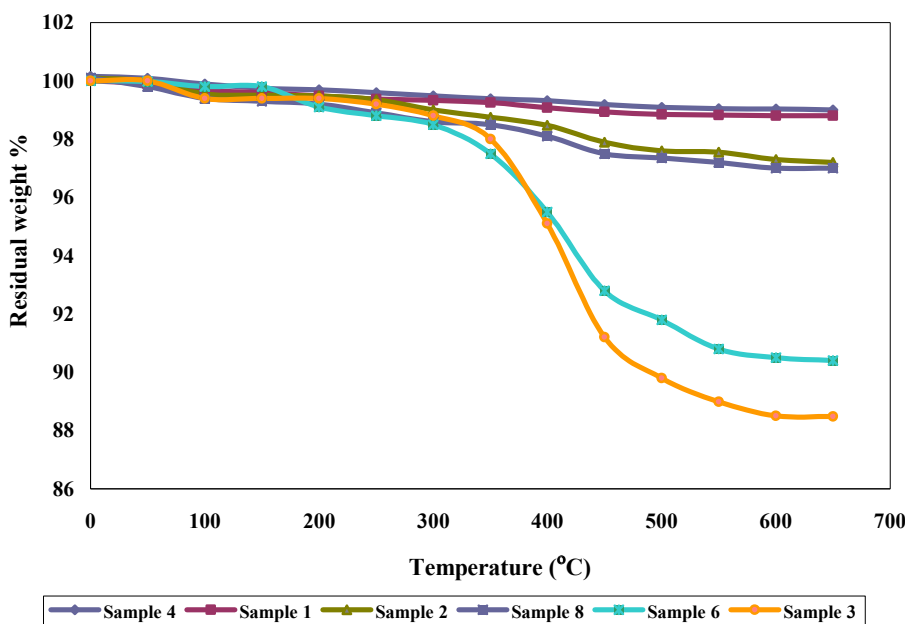
۴-۳- آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA)

جهت بررسی کمی میزان اتصال سیلان به سیلیکا، آزمون TGA بر روی نمونه‌های آمایش‌شده و آمایش‌نشده بررسی شده است. میزان افت وزنی را می‌توان به دو ناحیه تقسیم کرد. افت وزنی در نواحی کمتر از ۲۵۰ °C و افت وزنی در دماهای بالای ۲۵۰ °C. افت وزنی در زیر دمای مذکور را می‌توان به جذب فیزیکی آب نسبت داد. افت وزن در دمای کمتر از ۲۰۰ °C مربوط به جذب فیزیکی آب، و افت وزن در ناحیه ۲۵۰-۲۰۰ °C مربوط به مولکول‌های آبی است که با سیلانول‌های سطح سیلیکا پیوند هیدروژنی تشکیل داده‌اند [۲۱، ۲۲]. افت وزن در دمای بالای ۲۵۰ °C را می‌توان به اتصالات فیزیکی و شیمیایی سیلان (منومری و الیگومری) با سطح سیلیکا نسبت داد.

نمودار افت وزنی نمونه‌های آمایش‌شده با سیلان، برای برخی از نمونه‌های انتخاب شده از آزمون‌های قبلی در شکل ۷ آورده شده است. نتایج نشان‌دهنده وجود گروه‌های سیلانول در سطح بعد از آمایش می‌باشد. البته هنوز قسمتی از گروه‌های سیلانول روی سطح سیلیکا باقی مانده‌اند. همچنین، میزان افت وزنی هر یک از نمونه‌ها با توجه به ناحیه دمایی نیز بررسی شده است. با توجه به نتایج می‌توان گفت که تمامی نمونه‌ها در سه ناحیه کاهش وزن داشته‌اند. افت وزن در نواحی ۲۰۰-۰ °C که مربوط به جذب فیزیکی آب است، تقریباً در تمامی نمونه‌ها مشهود است. بیشترین افت وزن در دماهای بالاتر از ۲۰۰ °C مربوط به نمونه‌های ۳ و ۶ (نمونه ۳ بیشترین افت وزن را دارد)

جدول ۷: آنالیز عنصری سه نمونه از نمونه‌های آمایش‌شده.

نمونه	درصد کربن	درصد هیدروژن	بازده آمایش
۳	۷,۸	۱,۳	٪۸,۱
۵	۱,۶	۰,۳۸	٪۱۶,۶
۸	۱,۲	۰,۳۶	٪۱۲,۴۵



شکل ۷: نمودار وزن‌سنجی حرارتی نمونه‌های آمایش‌شده.

بیشتر بوده است. به عنوان مثال برای نمونه ۵ با میزان سیلان به سیلیکای ۱ به ۱ و pH واکنشی اسیدی میزان کربن روی سطح سیلیکا حدود ۱,۶ گرم می‌باشد و بازده واکنش اصلاح آن ۱۶,۶ درصد است. در حالی که برای نمونه ۳ با میزان سیلان به سیلیکای ۱۰ به ۱ و pH واکنشی قلیایی میزان کربن اتصال یافته روی نمونه ۷,۸ گرم می‌باشد، در حالی که بازده واکنش آمایش این نمونه کمتر از نمونه ۵ و حدود ۸,۱ درصد است. این نتایج در زمان واکنشی یکسان برای همه نمونه‌ها به دست آمده است. بنابراین می‌توان گفت که با افزایش زمان واکنش برای نمونه‌ای با شرایط واکنشی نسبت سیلان به سیلیکای ۱ به ۱ (استوکیومتری)، و pH واکنشی اسیدی (نمونه ۵) می‌توانیم برای نمونه‌ای که میزان بازده بالاتری دارد، میزان آمایش بالاتری را نیز به دست بیاوریم. دلیل این امر این است که واکنش تراکم در محیط‌های اسیدی با سرعت کندتری پیش خواهد رفت. بنابراین، برای کامل شدن واکنش تراکم سیلان در محیط‌هایی که قلیایی نیستند نیاز به زمان بیشتری برای کامل شدن واکنش آمایش مورد نیاز خواهد بود. نحوه محاسبه بازده واکنش اصلاح سطحی نمونه‌ها هم به این صورت است که هر مول

۳-۵- آنالیز عنصری برای تعیین درصد کمی سیلان روی سطح

به منظور بررسی دقیق‌تر شیمی سطح و میزان سیلان نشسته بر روی سطح سیلیکای آمایش شده، از آنالیز عنصری (CHO) استفاده شده است. در جدول ۷ درصد کربن، هیدروژن و نیتروژن ذرات اصلاح‌شده آورده شده است. با توجه به جدول می‌توان گفت در نمونه‌های آمایش‌شده با اکریلیک سیلان، نمونه ۳ دارای بیشترین درصد از عناصر C و H می‌باشد، که نشان‌دهنده بالاترین میزان سیلان در سطح سیلیکا از نمونه مربوطه است. این نتیجه در تأیید اعداد مربوط به pH، چگالی، FTIR و TGA است. نتایج به دست آمده از این آزمون نیز پایداری حرارتی را تأیید می‌کنند. درصد عناصر نمونه اصلاح‌نشده کمتر از ۵,۰ گزارش شده است که در محدوده دقت دستگاه قرار می‌گیرد.

با توجه به میزان سیلان مورد استفاده در واکنش و مقادیر مربوط به آنالیز عنصری، بازدهی واکنش اصلاح سطحی سیلیکا قابل محاسبه خواهد بود. این عدد بدان معنی نیست که میزان سیلان بیشتری روی سطح نمونه مورد نظر واکنش کرده است، بلکه به این معنی است که در شرایط واکنش مربوط به آن نمونه، بازده اتصال سیلان به سطح سیلیکا

نتایج به دست آمده نشان‌دهنده حضور سیلان بیشتر در غلظت‌های بالاتر سیلان و pH های قلیایی است. خواص سطحی ذرات آمایش شده از طریق اندازه‌گیری pH و چگالی ظاهری ذرات، شیمی سطح ذرات توسط FTIR، آزمون وزن‌سنجی حرارتی و آنالیز عنصری برای تعیین کمی میزان سیلان نشسته روی سطح، مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان‌دهنده افزایش pH و کاهش چگالی ذرات آمایش شده نسبت به ذره اصلاح نشده است. بیشترین آمایش سطحی در نمونه‌ای با نسبت سیلان به سیلیکای ۱:۱۰ و pH قلیایی به دست آمده است. همین‌طور پیک گروه‌های کربونیل و CH_3 در نمونه‌هایی که میزان سیلان پیوند شده روی سطح آن‌ها بیشتر است، قوی‌تر می‌باشد. نتایج آزمون‌های وزن‌سنجی حرارتی و آنالیز عنصری نیز مؤید حضور سیلان در دماهای بالاتر از 500°C روی سطح ذرات می‌باشند.

اکریلیک سیلان حاوی ۷ مول اتم کربن است (به شرط آبکافت کامل گروه‌های متوکسی)، با تقسیم میزان درصد وزنی کربن در جدول ۷ بر ۱۲، میزان درصد مولی کربن در هر ذره به دست می‌آید. از طرفی، میزان مول سیلان استفاده شده در واکنش مشخص است. با تقسیم واکنشی سیلان به ازای ۱۰۰ گرم سیلیکا نیز محاسبه می‌شود. با تقسیم درصد مولی کربن در هر ذره به میزان مول واکنشی سیلان، درصد واکنش سیلان در سطح سیلیکا به دست می‌آید.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به کمک طراحی آزمایش، سه عامل در سه سطح متفاوت بر روی آمایش سطحی نانو سیلیکا مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این عامل‌ها شامل غلظت جفت‌شونده، نسبت آبکافت و pH واکنش می‌باشند.

۵- مراجع

1. T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas. *Appl. Surf. Sci.* 172(2001), 18-32.
2. T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, Preparation of the hydrophilic/hydrophobic silica particles. *Colloids Surf. A.* 207(2002), 58-49.
3. M. Q. R. Zhang, M. Z. Rong, S. L. Yu, B. Wetzel, K. Friedrich, Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites. *Wear.* 253(2002), 1086-1093.
4. Y. Sun, Z. Zhang, C. Wong, Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications. *J. Colloid Interface Sci.* 292(2005), 436-444.
5. S. Sepur, N. Kunze, B. Werner, H. Schmidt, UV curable hard coatings on plastics. *Thin Solid Films.* 351(1999), 216-219.
6. F. Bauer, H. Ernst, U. Decker, M. Findeisen, H. J. Gläsel, H. Langguth, E. Hartmann, R. Mehnert, C. Peuker, Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, FTIR and multinuclear NMR spectroscopy to the characterization of methacryl grafting. *Macromol. Chem. Phys.* 201(2000), 2654-2659.
7. W. Zou, J. Peng, Y. Yang, L. Zhang, B. Liao, F. Xiao, Effect of nano-SiO₂ on the performance of poly (MMA/BA/MAA)/EP. *Mater. Lett.* 61(2007), 725-729.
8. M. M. Jalili, S. Moradian, H. Dastmalchian, A. Karbasi, Investigating the variations in properties of 2-pack polyurethane clear coat through separate incorporation of hydrophilic and hydrophobic nano-silica. *Prog. Org. Coat.* 59(2007), 81-87.
9. A. Krysztafkiewicz, B. Rager, Hydrated silicas modified by nonsilane pro-adhesion compounds. *J. Adhes. Sci. Tech.* 13(1999), 393-415.
10. W. Posthumus, UV-curable Acrylate Metal Oxide Nanocomposite Coatings. Technische Universiteit Eindhoven. 2004.
11. S. Sun, C. Li, L. Zhang, H. L. Du, J. S. Burnell-Gray, Effects Surf. modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly (vinyl chloride) composites. *European polym. J.* 42(2006), 1643-1652.
12. M. Iijima, M. Tsukada, and H. Kamiya, Effect of particle size on surface modification of silica nanoparticles by using silane coupling agents and their dispersion stability in methylethylketone. *J. Colloid Interface Sci.* 307(2007), 418-424.
13. M. Rostami, M. Mohseni, Z. Ranjbar, Investigating the effect of pH on the surface chemistry of an amino silane treated nano silica. *Pigment Resin Technol.* 40(2011), 363-373.
14. D. Işın, N. Kayaman-Apohan, A. Güngör, Preparation and characterization of UV-curable epoxy/silica nanocomposite coatings. *Prog. Org. Coat.* 65(2009), 477-483.
15. X. Liu, S. Zhao, Measurement of the condensation temperature of nanosilica powder organically modified by a silane coupling agent and its effect evaluation. *J. Appl. Polym. Sci.* 108(2008), 3038-3045.
16. M. I. Mrkoci, Influence of Silica Surface Characteristics on Elastomer Reinforcement. 2001.
17. S. Debnath, S. L. Wunder, J. I. McCool, J. R. Baran, Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. *Dent. Mater.* 19(2003), 441-448.
18. J. Gilberts, A. H. A. Tinnemans, M. P. Hogerheide, T. P. M. Koster, UV curable hard transparent hybrid coating materials on polycarbonate prepared by the sol-gel method. *J. Sol-gel Sci. Tech.* 11(1998), 153-159.
19. M. Rostami, Z. Ranjbar, and M. Mohseni, Investigating the interfacial interaction of different aminosilane treated nano silicas with a polyurethane coating. *Appl. Surf. Sci.* 257(2010), 899-904.
20. M. Xanthos, functional Fillers for Plastics. Otto H. York Department of Chemical Engineering and Polymer Processing Institute, NJ Institute of Technology. 2005.
21. S. Kang, S. I. Hong, C. R. Choe, M. Park, S. Rim, J. Kim, Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process. *Polym.* 42(2003), 879-887.
22. M. Rostami, M. Mohseni, Z. Ranjbar, Surface treatment of nano silica with an amino silane: the effect of treating bath pH on the surface chemistry and performance of particle. *J. Color Sci. Technol.* 4 (2010), 71-82.