



## اصلاح نانو ذرات سیلیکا با متاکریلواکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و بررسی اثر نانو ذرات اصلاح شده بر پلیمریزاسیون در جای کوپلیمر استایرن- بوتیل اکریلات

سیده رویا هاشمی نسب<sup>۱</sup>، سیدمجتبی میرعابدینی<sup>۲\*</sup>، منوچهر خراسانی<sup>۳</sup>، محمدرضا کلائی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده تحصیلات تکمیلی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۴۴۳۵

۲- دانشیار گروه رنگ، رزین و روکش‌های سطح، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۳- استادیار، پژوهشگاه رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۴- استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۳۵-۱۱۳۶۵

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۰/۵ تاریخ پذیرش: ۹۱/۵/۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۳/۲۰

### چکیده

در این تحقیق، اثر مقدار متاکریلواکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS)، زمان و pH واکنش و نیز مقدار آب بر اصلاح سطحی نانوذرات سیلیکا بررسی شده است. برهم‌کنش‌های شیمیایی احتمالی بین ترکیب سیلان‌دار و گروه‌های عاملی سطح نانوذرات سیلیکا به روش طیف‌سنجی FTIR و میزان جذب شیمیایی و یا فیزیکی ترکیب سیلان‌دار بر روی سطح نانوذرات با استفاده از روش گرما وزن سنجی TGA بررسی شد. در مرحله بعد، ۱٪ وزنی نانوذرات اصلاح نشده و اصلاح شده به روش پلیمریزاسیون درجا، در کوپلیمر استایرن-بوتیل اکریلات (۱:۱) پخش گردید. با استفاده از روش‌های LLS و FTIR هویت‌شناسی لاتکس‌های سنتز شده انجام گرفت. نتایج به دست آمده از آزمون‌های هویت‌شناسی نانوذرات آماده‌سازی شده با ترکیب آلکوکسی سیلان، حاکی از برهم‌کنش‌های شیمیایی ترکیب سیلان‌دار با نانوذرات سیلیکا بود. بیشترین میزان پیوندخوری با سطح نانوذرات، حدود ۳۲٪ وزنی، در شرایط بهینه حداکثر میزان سیلان و آب، زمان طولانی‌تر واکنش و در pH معادل با ۴ به دست آمد. همچنین نتایج آزمون‌های FTIR و LLS حاکی از موفقیت واکنش پلیمریزاسیون بود. نتایج به دست آمده نشان داد که استفاده از افزودن نانوذرات سیلیکا (اصلاح شده و اصلاح نشده) موجب افزایش اندازه ذرات لاتکس شده و اصلاح سطحی تأثیر زیادی بر اندازه ذرات لاتکس تشکیل شده ندارد. واژه‌های کلیدی: نانوذرات سیلیکا، آلکوکسی سیلان، اصلاح سطح، پلیمریزاسیون درجا.

## Surface Modification of Fumed Silica Nanoparticles with a Methacryloxypropyltrimethoxy Silane Coupling Agent and the Effect of Nanoparticles Surface Treatment on the In-situ Polymerization of Styrene - Butyl Acrylate

S. R. Hashemi-Nasab<sup>1</sup>, S. M. Mirabedini<sup>2\*</sup>, M. Khorassani<sup>3</sup>, M.R.Kalaei<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Islamic Azad University, South Tehran Branch, P.O.Box:11365-4435, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Colour, Resin & Surface Coatings, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box: 14965-115, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Color and polymer research center, Amirkabir University of Technology, P.O.Box:15875-4413, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Department of Polymer Engineering, Islamic Azad University, South Tehran Branch, P.O.Box:11365-4435, Tehran, Iran

Received: 09-01-2012

Accepted: 25-07-2012

Available online: 10-06-2013

### Abstract

In this work, the effects of methacryloxypropyltrimethoxy silane (MPTMS) molar ratio, reaction's pH and time, and water amount on the surface modification of fumed silica nanoparticles were studied. Possible interactions between the silane coupling agent and the functional groups on the surface of the silica nanoparticles were studied using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. The grafting of MPS compounds on the nanoparticles surface was characterized using Thermo Gravimetric Analysis (TGA) technique. Then untreated (PSB-Si) and treated (PSB-MPS) fumed silica nanoparticles were included into the styrene: butyl acrylate wt. % ratio of 1:1 emulsion latex, throughout in-situ polymerization method. The synthesized latex samples were characterized using FTIR and Laser Light Scattering (LLS) techniques. The results of characterization studies revealed the chemical interactions of silane compounds with silica nanoparticles with about 32 wt. % grafting. The silane and water amount, reaction time and pH, have significant effect on the nanoparticles grafting as a result of higher silane hydrolysis. The result of LLS and FTIR studies indicated that the polymerization reaction performed successfully and the inclusion of either untreated or treated nanoparticles has a main effect on the latex particles size. J. Color Sci. Tech. 7(2013), 37-46 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Silica nanoparticles, Alkoxy silane, Surface modification, In-situ polymerization.

## ۱- مقدمه

زنجر بلند، پراکنش و خواص مکانیکی بهتر و مدول ذخیره کمتری دارند. ژو و همکاران [۶] نانوذرات سیلیکا را با متاکریلوآکسی پروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح و سپس خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های حاوی درصد‌های مختلف نانوذرات را بررسی کردند. براساس نتایج به دست آمده خواص نانوکامپوزیت‌های حاصل، از جمله ریخت‌شناسی سطح و خواص مکانیکی در مقایسه با پوشش‌های بدون نانوذرات بهبود پیدا کرده بود. درصد بهینه نانوذرات برای بهترین برهم‌کنش بین ذرات و بستر پلیمر در تحقیق فوق ۱.۵٪ گزارش شد. ما و همکاران [۱۱] از مقادیر مختلف تترائتوکسی سیلان<sup>۳</sup> (به منظور تهیه سیلیکا) و ترکیب درصد‌های مختلف از منومرهای متیل متاکریلات و بوتیل اکریلات استفاده کردند. در این مقاله از متاکریلوآکسی پروپیل تری متوکسی سیلان برای اصلاح سطحی نانو ذرات سنتز شده و همچنین برقراری پیوند بین نانو ذرات و پلیمر استفاده شد. افزایش اندازه ذرات لاتکس (۱۷۷ نانومتر)، افزایش  $T_g$  و بهبود جذب فرابنفش در مقابل پلیمر اکریلات بدون سیلیکا، از جمله نتایج تحقیق فوق بوده است.

با توجه به بررسی گزارشات انجام شده می‌توان بیان نمود که عمدتاً اصلاح سطحی نانوذرات سیلیکا با استفاده از سیلان‌ها صورت می‌گیرد. نکته قابل توجه این است که تحقیقات انجام شده به عوامل مؤثر بر شرایط واکنش نظیر دما، غلظت سیلان، نقطه ایزوالکتریک ذرات معدنی، زمان اصلاح، pH واکنش آبکافت و متراکم شدن و نسبت آب به سیلان کمتر توجه شده است و بررسی عوامل فوق در کنار یکدیگر صورت نگرفته است، در این تحقیق جهت ایجاد سازگاری بین نانوذرات سیلیکا و رزین اکریلیک پایه آبی و جلوگیری از تشکیل تجمع‌های ذرات، اصلاح سطح صورت می‌گیرد. اصلاح سطحی نانو سیلیکا با آلکوکسی سیلان با نام متاکریلوآکسی پروپیل تری متوکسی سیلان انجام می‌گیرد. اثر عوامل تأثیرگذار مانند؛ زمان واکنش، مقدار سیلان و آب، pH بر میزان پیوندخوری ترکیب سیلانی بر سطح نانوذرات سیلیکا مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این خصوص عواملی از قبیل دما و نحوه شستشوی ذرات اصلاح شده ثابت در نظر گرفته شد. پس از بررسی میزان پیوندخوری جفت‌کننده سیلانی بر سطح سیلیکا، پلیمریزاسیون اکریلیک پایه آبی به روش امولسیون انجام و با روش‌های متداول هویت‌شناسی لاتکس‌های تهیه شده انجام گرفت.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

ترکیب سیلانی متاکریلوآکسی پروپیل تری متوکسی سیلان با نام تجاری Daynasilane MEMO و نانوذرات سیلیکا با نام تجاری Aerosil 200، از شرکت Evonik Degussa تهیه شد. مونومر بوتیل اکریلات (BA) از

در سال‌های اخیر برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های آب پایه، روش‌های متعددی پیشنهاد شده است [۱] که از بین آنها استفاده از نانو ذرات مختلف، مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۴-۲]. اما به دلیل ماهیت ساختاری، اندازه ذرات بسیار ریز، انرژی سطحی زیاد ذرات، نسبت سطح به حجم بالا و وجود برهم‌کنش‌های فیزیکی بین ذرات با یکدیگر، همواره تمایل به ایجاد تجمع نانوذرات با یکدیگر و تشکیل کلوخه، زمانی که در بسترهای پلیمری پخش می‌شوند، وجود دارد [۵]. این در حالی است که خواص مناسب نانوکامپوزیت‌ها زمانی حاصل می‌شود که نانوذرات به صورت ترجیحاً چند یا تک ذره‌ای در داخل فاز بستر پلیمری پخش شده باشند. به عبارت دیگر، بهبود خصوصیت‌های مختلف، در صورت پخش یکنواخت نانوذرات در بستر پلیمری حاصل می‌شود [۶]. با بهبود پخش‌پذیری نانوذرات در بستر پلیمری، سطح مشترک بهتری بین نانو ذرات و بستر پلیمر ایجاد می‌شود [۸، ۷].

روش‌های مختلفی برای بهبود پخش‌پذیری نانوذرات در پوشش‌ها ارائه شده است که از میان آنها اصلاح سطحی نانوذرات با ترکیبات سیلان‌دار از جمله روش‌های مؤثر در این خصوص می‌باشد. با اصلاح سطح نانوذرات با ترکیبات سیلان‌دار، علاوه بر بهبود پخش‌پذیری نانوذرات در سیستم پوشش، در صورت وجود برهم‌کنش‌های فیزیکی/شیمیایی، خواص فیزیکی و عمومی بهبود می‌یابد [۹، ۱۰]. از عوامل جفت‌کننده<sup>۱</sup> سیلانی به دلیل ساختار ویژه دوعاملی<sup>۲</sup> که دارند و قادر به انجام واکنش با گروه‌های سیلانول موجود بر سطح سیلیکا و همچنین برقراری سازگاری با بستر پلیمری می‌باشند، جهت اصلاح نانوذرات مختلف استفاده می‌گردد. فرآیند اصلاح به صورت واکنش‌های آبکافت و تراکم بین عوامل جفت‌کننده سیلانی و سطح نانوذرات توصیف می‌شود. ایجاد پیوند بین سیلان و سطح نانو ذره، گروه‌های هیدروکسیل سطح را از بین برده و سطح آبدوست را به سطحی آب‌گریز تبدیل می‌کند. نتیجه ایده‌آل از اصلاح سطحی، کاهش برهم‌کنش فیلر - فیلر و دستیابی به یکنواختی پخش نانوذرات در بستر پلیمری می‌باشد [۸]. برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی بسترهای پلیمری، از نانوذرات مختلفی می‌توان استفاده نمود که از میان آنها، نانوذرات سیلیکا، به دلیل فرآیند ساده‌تر پخش در بستر، ضریب شکست پایین و خواص ویژه فیزیکی و مکانیکی، مورد توجه بیشتری نسبت به سایر نانوذرات قرار گرفته‌اند.

چون و همکارانش [۱۰] اثر سیلیکای اصلاح شده توسط ترکیبات سیلان مختلف را روی پراکنش ذرات و خواص نانو کامپوزیت پلی‌یورتان بررسی و نشان دادند که ذرات اصلاح شده با سیلان‌های

1- Coupling agent

2- Bi functionality

3- TEOS

هم خوردن در زمان های مختلف و pH های متفاوت (مطابق با شرایط ذکر شده در جدول ۲) قرار داده شد. پس از خاتمه فرآیند، مخلوط حاصله را با دور ۷۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۴۵ دقیقه سانتریفیوژ شد و سپس نانوذرات رسوب نموده، سه مرتبه با اتانول شستشو داده شد. در ادامه نانوذرات جداسازی شده در دمای ۵۰ °C به مدت ۲۴ ساعت در آن حلال خشک گردید [۱۳]. متغیرهای مورد بررسی در فرآیند اصلاح سطحی نانوذرات در جدول ۲ آورده شده است.

$$m_{\text{silane}} = 3 \times (S_{\text{SiO}_2} \times m_{\text{SiO}_2} \times M_{\text{Silane}} \times \text{available OH groups} \times 10^{18}) / N_A \quad (1)$$

$m_{\text{silane}}$ : میزان سیلان برحسب گرم،  $S_{\text{SiO}_2}$ : مساحت سطح نانوذرات،  $m_{\text{SiO}_2}$ : مقدار نانو ذرات برحسب گرم،  $M_{\text{silane}}$ : جرم مولکولی سیلان،  $\text{OH}$ : تعداد گروه های هیدروکسیل به ازای هر نانومتر مربع،  $N_A$ : عدد آووگادرو [۱۲].

شرکت فلوکا و مونومرهای استایرن (St) و اسید اکریلیک (AA) از شرکت مرک تهیه گردید. کلیه مواد شیمیایی برای انجام فرآیند پلیمریزاسیون شامل پتاسیم پرسولفات (KPS) به عنوان آغازگر، سدیم دو سدیل سولفات (SDS) به عنوان امولسیون ساز و نونیل فنل پلی آکسی اتیلن اتر (OP-10) به عنوان پایدارکننده و سدیم بی کربنات به عنوان بافر، از نوع صنعتی استفاده شد. مشخصات ترکیب سیلان دار و نانو ذرات سیلیکای مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

## ۲-۲- روش کار

### اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا

ابتدا ۴ گرم نانوذرات سیلیکا در ۱۰۰ میلی لیتر مخلوط آب و اتانول، تحت امواج فراصوت با استفاده از دستگاه فراصوت Bandelin آلمان، مدل HD3200 با پروب KE-76، با توان ۷۰٪ به مدت ۳۰ دقیقه پخش شد. پس از رساندن دما به ۸۰ °C، مقادیر سیلان مورد نیاز (یک سوم و ۳ برابر مقدار استوکیومتری محاسبه شده طبق رابطه ۱ [۱۲]) را به آرامی و به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم زدن مغناطیسی با دور ۴۰۰ دور در دقیقه به مخلوط اضافه گردید. سپس مخلوط به دست آمده در حال

جدول ۱: مشخصات سیلان و نانو ذرات سیلیکای مصرفی.

ردیف	نام شیمیایی	نام تجاری	ترکیب شیمیایی	شرکت سازنده	مشخصات
۱	متاکریلوآکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (MPS)	MEMO	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> Si	Evonik Degussa	وزن مولکولی (M <sub>w</sub> ) ۲۴۸,۳۵ گرانروی (c.St) ۲ نقطه اشتعال (°C) ۷۸-۸۱ چگالی (g/cm <sup>3</sup> ) ۱,۰۴۵
۲	نانو ذرات سیلیکا	Aerosil 200	Hydrophilic Fumed Silica SiO <sub>2</sub>	Evonik Degussa	سطح مخصوص (m <sup>2</sup> /g) ۲۰۰ اندازه ذرات (nm) ۱۲ تعداد هیدروکسیل بر نانومتر مربع ۵

جدول ۲: متغیرهای مورد بررسی در اصلاح سطحی نانوذرات سیلیکا.

شماره	کد نمونه	pH (آبکافت)	مدت زمان واکنش (h)	pH (کندانس)	مدت زمان واکنش (h)	نسبت استوکیومتری آب در محیط واکنش	نسبت استوکیومتری سیلان در محیط واکنش
۱	E-MS	۱,۵-۲	۱	۴	۲	۱	یک سوم
۲	I-MS	۱,۵-۲	۱	۴	۲	۵	۳
مدت زمان واکنش (h)							
۳	J-MS	۴	۳	۳	۵	۳	۳
۴	k-MS	۴	۷	۷	۵	۳	۳

ساختار شیمیایی کوپلیمرهای سنتز شده با طیفسنجی FTIR و با استفاده از دستگاه FTIR BRUKER مدل Equinox 55 LSI01 در محدوده طول موجی  $4000-600 \text{ cm}^{-1}$  با ۱۶ بار پوشش و حساسیت  $4 \text{ cm}^{-1}$  بررسی گردید و به منظور ارزیابی توزیع اندازه ذرات لاتکس (LLS) از دستگاه SEMATech، ساخت کشور فرانسه، مدل SEM 633 تحت لامپ نئون-آرگون و زاویه  $90^\circ$  درجه استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

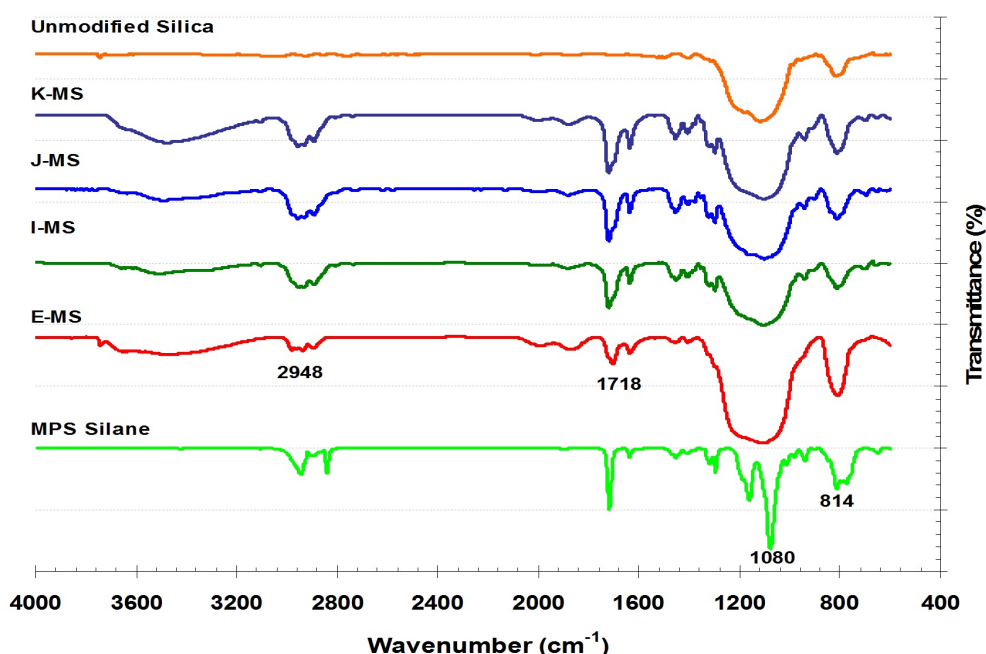
در شکل ۱ نتایج طیفسنجی FTIR مربوط به نانو سیلیکای اصلاح نشده و اصلاح شده به روش‌های مختلف و ترکیب آلکوکسی سیلان نشان داده شده و همچنین در جدول ۳ باندهای جذبی موجود در نمونه‌های مورد بررسی و محدوده طول موج مربوط به هر کدام آورده شده است.

همان‌طور که در جدول ۳ دیده می‌شود پیک‌های مشاهده شده در ناحیه  $1115-1030 \text{ cm}^{-1}$  و در ناحیه  $1250 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوندهای Si-O-Si و Si-CH<sub>2</sub>-R می‌باشد [۱۴]. همچنین طیف مربوط به نواحی  $3200$  تا  $3700 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به انواع مختلف گروه‌های OH سطحی سیلیکا بوده که با پیک مربوط به OH آب که جذب فیزیکی سطح شده هم‌پوشانی دارد. پیک جدیدی که در ناحیه  $2850 \text{ cm}^{-1}$  در نانو ذرات اصلاح شده وجود دارد، متعلق به گروه‌های C-H می‌باشد [۱۵] و پیک دیگر در ناحیه  $1720 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی C=O می‌باشد [۸].

برهم کنش‌های احتمالی بین نانوذرات سیلیکا و ترکیب سیلان‌دار به روش طیفسنجی FTIR و با استفاده از دستگاه FTIR BRUKER مدل Equinox 55 LSI01 در محدوده طول موجی  $4000-600 \text{ cm}^{-1}$  با ۱۶ بار پوشش و حساسیت  $4 \text{ cm}^{-1}$  بررسی گردید. به منظور ارزیابی میزان سیلان جذب شده (شیمیایی/ویا فیزیکی) بر روی سطح نانو ذرات سیلیکا از آنالیز گرما وزن‌سنجی، TGA، تحت گاز نیتروژن در محدوده دمایی  $25$  تا  $700^\circ \text{C}$  با نرخ حرارتی  $10^\circ \text{C.min}^{-1}$  از دستگاه TGA مدل PL-150 ساخت شرکت Polymer Laboratories استفاده گردید.

### پلیمر یزاسیون

ابتدا ۱ درصد وزنی نانوذرات (نسبت به منومر) آماده‌سازی نشده و نمونه با کد K-MS (اصلاح سطحی شده در شرایط بهینه حاصل از آزمون‌های هویت‌شناسی) در ترکیبی از آب و منومر به ترتیب زیر پخش گردید.  $1,317$  گرم سیلیکا (اصلاح شده یا اصلاح نشده) به  $131,7$  گرم منومر (با نسبت ۱:۱۰ از هر کدام) و  $3,85$  گرم امولسیون‌ساز اضافه شده و به مدت ۱۵ دقیقه با هم‌زن مغناطیسی در محلول پخش شد. سپس به مخلوط فوق  $100$  گرم آب بدون یون اضافه نموده و به مدت ۲۰ دقیقه تحت فرآیند فراصوت قرار داده شد. در مرحله بعد،  $50$  گرم آب بدون یون را به راکتور افزوده و پس از اینکه دما به  $75^\circ \text{C}$  رسید، آغازگر و مخلوط حاوی نانو ذرات را به آرامی به راکتور به مدت ۹۰ دقیقه اضافه و پس از آن به مدت ۳ ساعت با هم‌زن مغناطیسی هم زده شد [۸].



شکل ۱: نتایج طیفسنجی FTIR مربوط به سیلیکای اصلاح شده و اصلاح نشده و ترکیب سیلانی.

که شرایط اسیدی شدید به منظور پیوندخوری سیلان با سیلیکا لام نیست. با توجه به شدت پیک کد E-MS و I-MS همانطور که انتظار می‌رفت با افزایش مقدار سیلان، میزان پیوندخوری افزایش یافته است.

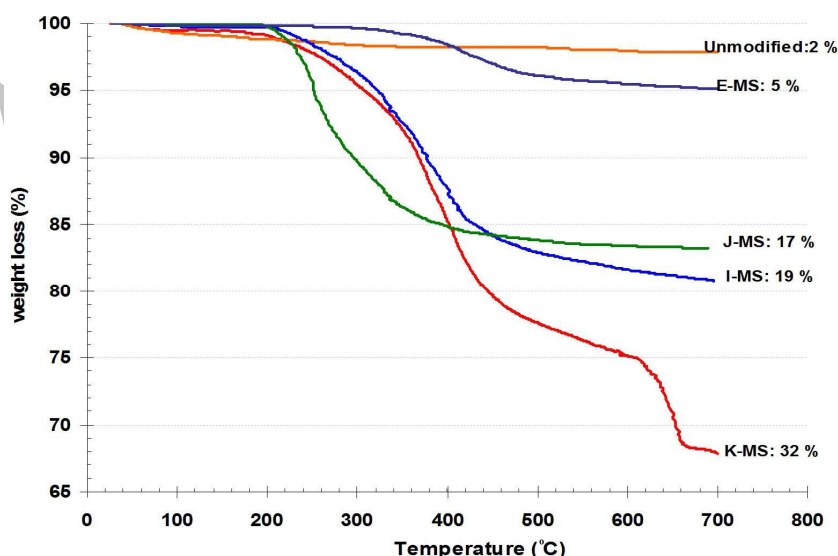
در شکل ۲ نمودارهای حاصل از آزمون گرما وزن‌سنجی مربوط به سیلیکای اصلاح نشده و سیلیکای اصلاح شده به روش‌های مختلف نشان داده شده و همچنین در جدول ۴، به تفسیر نتایج حاصل از این آزمون پرداخته شده است.

چنانچه در شکل ۲ مشاهده می‌شود، همه نمونه‌ها در دو مرحله؛ در دمای کمتر از ۲۲۰ °C و در دمای بین ۲۲۰ °C تا ۷۰۰ °C، کاهش وزن از خود نشان داده‌اند. کاهش وزن در دمای کمتر، به خاطر خروج آب و رطوبتی است که به طور فیزیکی جذب سطح نانوذرات سیلیکا شده، در حالی که کاهش وزن در دمای بالاتر از ۲۲۰ °C، در نتیجه انجام واکنش‌های تراکمی گروه‌های سیلانول با یکدیگر می‌باشد و می‌توان آن را به برقراری پیوند فیزیکی و شیمیایی بین سطح نانوذرات و سیلان مربوطه نسبت داد [۸]. لازم به ذکر است که هر قدر اتصالات بین نانوذرات سیلیکا و ترکیب سیلان قوی‌تر باشد، در دمای بالاتری کاهش وزن مشاهده خواهد شد. کاهش وزن‌های متفاوت نشان‌دهنده این موضوع می‌باشد که مقدار سیلان پیوندخورده بر روی سطح سیلیکا به روشی که استفاده شده نیز بستگی دارد [۸]. نتایج فوق نشان می‌دهد که برای نمونه K-MS حدود ۳۲٪ وزنی کاهش وزن مشاهده شده است که نشان‌دهنده بیشترین میزان برقراری پیوند شیمیایی (ویا جذب فیزیکی) ترکیب سیلانی با نانوذرات می‌باشد. این نتایج همچنین نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR را تأیید می‌نماید.

جدول ۳: باندهای جذبی موجود در نمونه‌های مورد بررسی.

ردیف	طول موج (cm <sup>-1</sup> )	باند جذبی
۱	۱۰۳۰-۱۱۱۵ و ۸۱۰	Si-O-Si
۲	۱۲۵۰	Si-CH <sub>2</sub> -R
۳	۲۹۴۸	C-H
۴	۱۷۱۸	C=O
۵	۳۵۰۰	آب جذب فیزیکی شده
۶	۳۲۰۰-۳۷۰۰ و ۹۵۰	Si-OH

ظهور گروه عاملی کربونیل (C=O) را چن [۱۲] و کنگ [۱۵] با توجه به اصلاح سطح سیلیکا توسط ترکیبات مختلف سیلان با گروه‌های عاملی متفاوت، تأییدی بر اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا با ترکیب سیلان در متاکریلواکسی پروپیل تری متوکسی سیلان دانسته‌اند. همچنین نتایج حاصل از تحقیقات یه آ و همکارانش [۱۲]، براساس مقایسه‌ای که بین طیف‌های سیلیکای اصلاح نشده با اصلاح شده توسط گروه سیلان (MPTMS) صورت گرفته، پیک‌های جذبی مربوط به نمونه‌های اصلاح شده با ترکیب سیلان‌دار را تأیید می‌کند. با مقایسه طیف FTIR مربوط به نمونه‌های مختلف اصلاح شده، شدت پیک C=O در نمونه K-MS نسبت به سه نمونه دیگر بیشتر است، بنابراین می‌توان نتیجه پیوند از میان نمونه‌های مورد بررسی، نمونه K-MS به میزان اصلاح بالاتری منجر شده است. شدت پیک C=O در نتایج طیف‌سنجی نمونه‌های I-MS و J-MS تقریباً یکسان می‌باشد، ولی با توجه به اینکه پارامتر متغیر در این دو نمونه، pH محیط می‌باشد، اینطور به نظر می‌رسد



شکل ۲: نمودارهای گرما وزنی مربوط به نمونه اصلاح نشده و نمونه‌های اصلاح شده به روش‌های مختلف.

جدول ۴: نتایج مربوط به نمودارهای گرما وزنی نمونه‌های مختلف.

ردیف	کد نمونه‌ها	درصد کاهش وزن به تفکیک محدوده‌های دمایی			درصد مجموع کاهش وزن
		۴۰۰-۷۰۰ °C	۲۲۰-۴۰۰ °C	۰-۲۲۰ °C	
۱	اصلاح نشده	صفر	۱	۱	۲
۲	E-MS	۲	۳	صفر	۵
۳	I-MS	۱۱	۸	صفر	۱۹
۴	J-MS	۲	۱۵	صفر	۱۷
۵	K-MS	۱۷	۱۵	صفر	۳۲

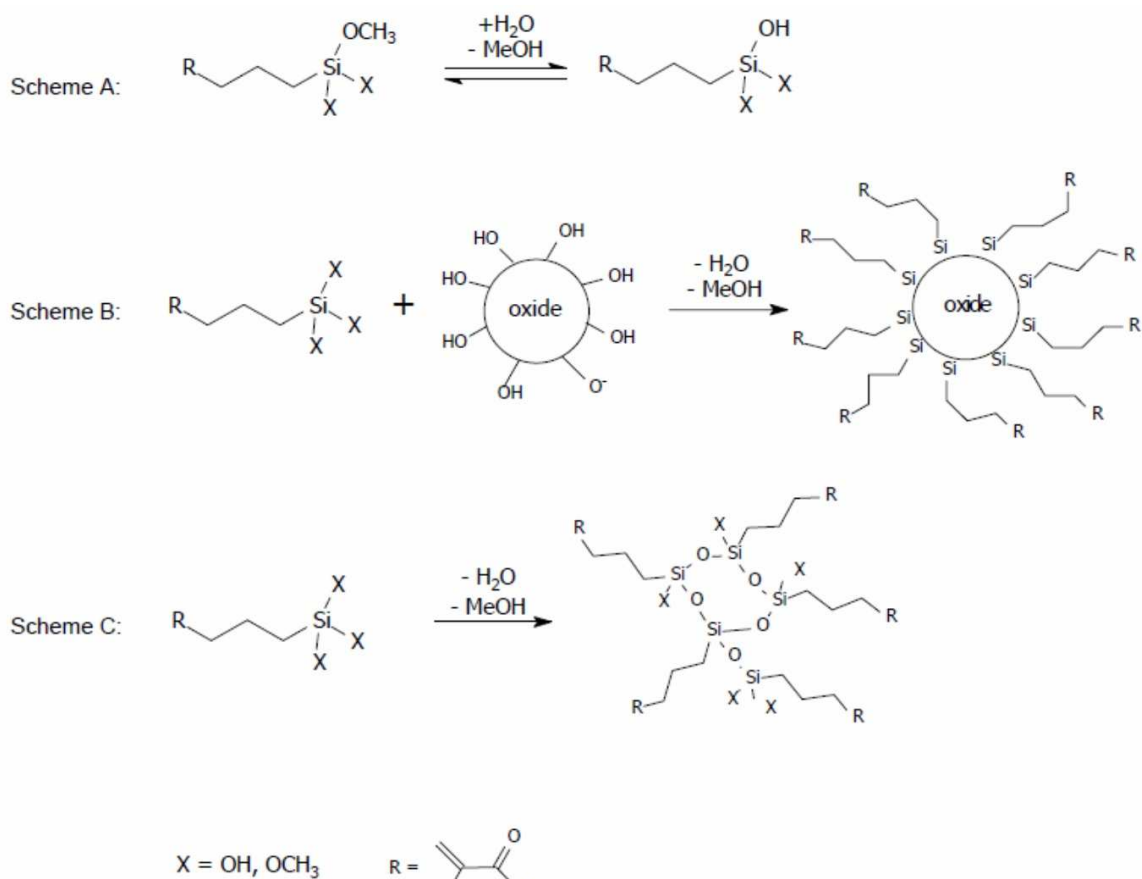
یکدیگر می‌باشد [۸]. کاهش وزن ۶ الی ۲۶٪ وزنی برای استفاده از چهار نوع سیلان مختلف توسط چن و همکارانش [۱۰] گزارش شده است. نتایج به دست آمده حاکی از این موضوع است که ترکیبات سیلان با طول زنجیر بلند افت وزنی بیشتری خواهند داشت که نشان از پوشش ضخیم‌تر سیلان در اطراف سیلیکا می‌باشد که نانوذرات اصلاح شده با ترکیبات سیلانی که زنجیر بلندتری داشته‌اند، افت وزنی بیشتری از خود نشان داده‌اند. این تحقیق افت وزنی ناشی از پیوندزنی با ترکیب سیلان دار MPTMS، ۲۶٪ گزارش و در تحقیق دیگری [۸] ۱۰٪ گزارش شده است. لی و همکارانش [۱۷] افت وزنی حاصل از ترکیب آلکوکسی سیلان با روش‌های مختلف اصلاح بر روی سطح نانوذرات سیلیکا را بین ۵٪ تا ۱۰٪ گزارش کرده‌اند. در گزارش دیگری، گو و همکارانش [۱۸] درصد افت وزنی نانو سیلیکای اصلاح شده با ترکیب MPTMS را در pHهای مختلف مورد بررسی قرار دادند و آنها بیشترین افت وزنی ۳۷٪ را در pH = ۴ گزارش کرده‌اند. باور و همکارانش [۱۹] افت وزنی سیلیکاهای اصلاح شده با تری آلکوکسی سیلان‌های متفاوت را مورد بررسی قرار دادند و افت وزنی سیلیکای اصلاح شده با MPTMS را حدود ۳۰٪ گزارش کردند.

در شکل ۳ واکنش‌های احتمالی گروه‌های سیلان در مجاورت نانوذرات سیلیکا در محلول آب-الکل نشان داده شده است. در شکل A هیدرولیز گروه‌های سیلان و شکل B پیوندخوری سیلان با نانوذرات سیلیکا نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود، علاوه بر واکنش‌پذیری منومرهای سیلان با سطح نانوذرات، دیمرها و الیگومرها هم قادر به برقراری واکنش‌های تراکمی با یکدیگر می‌باشند (شکل C). همواره واکنش‌های نشان داده شده در شکل B (برقراری پیوند بین نانو ذرات و گروه‌های سیلان) و شکل C (ترکیب گروه‌های سیلان با یکدیگر) در رقابت با یکدیگر می‌باشند و در صورتی که سرعت واکنش شکل C بیشتر از واکنش‌های شکل B شود، احتمال برقراری پیوند بین سیلان و سیلیکا کاهش پیدا می‌کند [۲۰].

کاهش وزن برای نمونه‌های اصلاح شده در دمای کم دیده نمی‌شود که این موضوع را می‌توان به کاهش چگالی گروه‌های سیلانول بر روی سطح نانوذرات نسبت داد و در واقع آن را تأییدی بر افزایش خاصیت آبریزی سطح نمونه‌های اصلاح شده دانست. دو نمونه I-MS و J-MS مقدار کاهش وزن تقریباً یکسانی دارند، با این تفاوت که درصد کاهش وزن I-MS در دمای بالاتر، بیشتر از نمونه J-MS می‌باشد. در واقع اتصالات شیمیایی بین سیلان و سطح نانوذرات سیلیکا در نمونه I-MS بیشتر است که این موضوع نشان دهنده این مطلب است که گروه‌های سیلان ابتدا باید در شرایط اسیدی آبکافت شده و سپس در محدوده‌ای که بیشترین احتمال ترکیب شدن وجود دارد، (در محدوده‌ای بین نقطه ایزوالکتریک نانوذرات سیلیکا و ترکیب سیلان) با گروه‌های عاملی سطح نانوذرات وارد واکنش شوند. لازم به یادآوری است که با توجه به نقطه ایزوالکتریک نانوذرات سیلیکا (حدود ۳) و نقطه ایزوالکتریک ترکیب سیلان (MPTMS) (در حدود ۴٫۵) pH محیط برای واکنش حدود ۴ در نظر گرفته شده است. البته با توجه به کاهش وزن مشاهده شده برای نمونه K-MS، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش زمان بدون احتیاج به شرایط اسیدی قوی امکان درصد گرفت بالا وجود دارد. نحوه پیوندزنی احتمالی ترکیب سیلان با نانوذرات سیلیکا در روابط ۲ الی ۴ نشان داده شده است [۱۶].



کاهش وزن برای نمونه K-MS در محدوده دمایی ۴۰۰-۷۰۰ °C حدود ۱۷ درصد است که بیشتر از سایر نمونه‌ها است که این موضوع احتمالاً نشان دهنده برقراری پیوند قوی بین سطح سیلیکا و گروه‌های سیلان و یا انجام واکنش‌های خود تراکمی گروه‌های سیلانول با

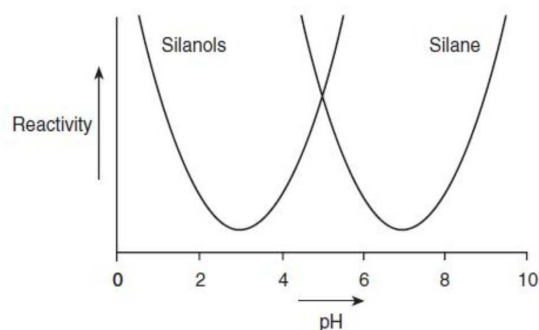


شکل ۳: واکنش‌های احتمالی گروه‌های سیلان در مجاورت نانوذرات سیلیکا در محلول آب-الکل [۲۰].

در pHهای خنثی سرعت آبکافت کاهش یافته و تبدیل شدن به Si-O-Si کم خواهد بود اما در pHهای بالاتر از ۸، سرعت آبکافت و تشکیل گروه‌های سیلانول Si-O-Si افزایش می‌یابد. بنابراین یکی از حالت‌های ایده آل برای پیوندخوری سیلان بر روی سیلیکا، انجام واکنش در pH اسیدی در شروع و به منظور آبکافت گروه‌های سیلان، و سپس ادامه واکنش در pH = ۴، با توجه به نقطه ایزوالکتریک حدود ۳ و ۴٫۵ به ترتیب برای نانوذرات سیلیکا و ترکیب سیلان، می‌باشد. در محدوده pH بین ۳ تا ۴٫۵ سیلیکا دارای بار منفی و سیلان دارای بار مثبت می‌باشد و احتمال برقراری واکنش بین سیلیکا و سیلان افزایش می‌یابد.

نتایج به دست آمده حاکی از پیوندخوری سیلان بر روی سیلیکا و تأثیر قابل توجه عواملی مانند مقدار سیلان مصرفی، pH، آب استفاده شده و مدت زمان ترکیب، بر میزان پیوندخوری می‌باشد. زیرا میزان آب مصرفی و pH به منظور آبکافت ترکیب آلکوکسی سیلان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. علاوه بر pH، مقدار سیلان مصرفی و مدت زمان واکنش، نیز تأثیر بسزایی در میزان ترکیب شدن نانوذرات با

در شکل ۴، تأثیر pH بر سرعت واکنش پذیری ترکیب سیلان نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، واکنش پذیری سیلانول‌ها در pHهای کمتر از ۱٫۵ و بیش از ۴٫۵ افزایش یافته و در pH=۳ حداقل واکنش پذیری را دارد. در مقابل تشکیل تراکم در pHهای کمتر از ۶ و بیشتر از ۸ افزایش می‌یابد. در نظر گرفتن pH محیط در کنار در نظر گرفتن نقطه ایزوالکتریک سیلیکا و سیلان از اهمیت بالایی برخوردار خواهد بود.



شکل ۴: واکنش پذیری سیلان در pHهای مختلف [۲۲].

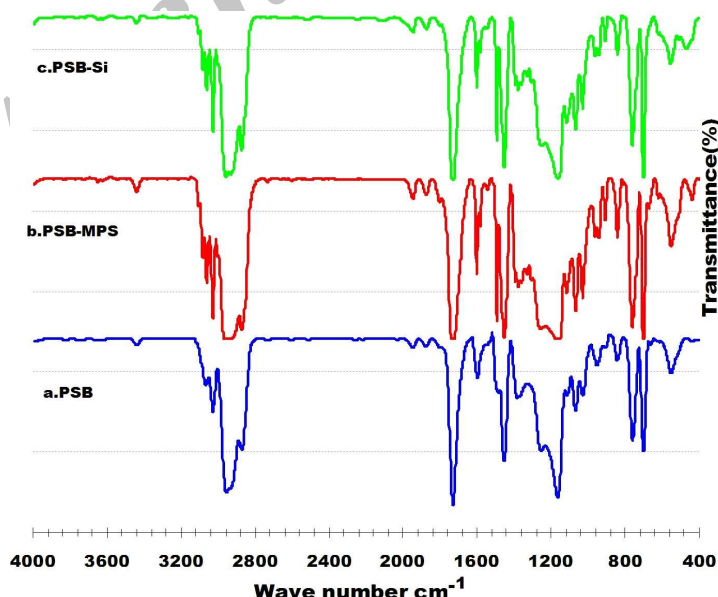


و  $697 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوندها یا گروه‌های  $\text{CH}$ ،  $\text{C=O}$ ، متیل و گروه‌های بنزیل می‌باشد [۸]. پیک مشاهده شده در ناحیه  $400 \text{ cm}^{-1}$  در طیف FTIR نانو ذرات اصلاح شده، متعلق به گروه‌های  $\text{Si}(\text{OCH}_3)$  می‌باشد و پیک دیگر در ناحیه  $1600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی  $\text{C=C}$  می‌باشد. لازم به ذکر است که شدت این پیک می‌تواند معیاری برای ارزیابی تبدیل منومرها به کوپلیمر مربوطه باشد [۲۲]. شدت این پیک در نمونه کوپلیمر سنتز شده، نسبت به دو نانوکامپوزیت تهیه شده کمتر است که نشان از وجود منومر بیشتری در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده نسبت به کوپلیمر می‌باشد.

آلکواکسی سیلان خواهد داشت. زیرا با افزایش زمان، احتمال برقراری پیوند گروه‌های سیلان هیدرولیز شده با سطح بیشتر می‌شود. با توجه به اینکه نانوسیلیکای اصلاح شده با کد K-MS بیشترین شدت پیک در روش طیف‌سنجی و بیشترین درصد پیوندخوری (۳۲ درصد) را داشته است، بنابراین در ادامه تحقیق از روش اصلاح فوق استفاده شد. در شکل ۵ طیف‌های FTIR مربوط به فیلم لاتکس استایرن-بوتیل اکریلات و نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات اصلاح شده و اصلاح نشده نشان داده شده و در جدول ۵ گروه‌های عاملی موجود در طیف‌ها به همراه محدوده طول موج مربوط به هر کدام آورده شده است. پیک‌های مشاهده شده در ناحیه‌های  $1735$ ،  $1450$ ،  $754$

جدول ۵: محدوده پیک FTIR گروه‌های عاملی کوپلیمر حاوی نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده با گروه‌های سیلان [۸ و ۲۳].

باند جذبی	طول موج ( $\text{cm}^{-1}$ )	ردیف
Si-CH <sub>2</sub> -R	1175-1250 670-760	۱
Si-O-Si	1030-1115 (کششی نامتقارن) 479 (کششی خمشی)	۲
Si(OCH <sub>3</sub> )	440-480 330-470	۳
Si-OH	946-956	۴
-CH <sub>2</sub> -	2861-2930	۵
carbonyl (C=O)	1735	۶
methyl (CH <sub>3</sub> )	1461	۷
Benzyl	756	۸

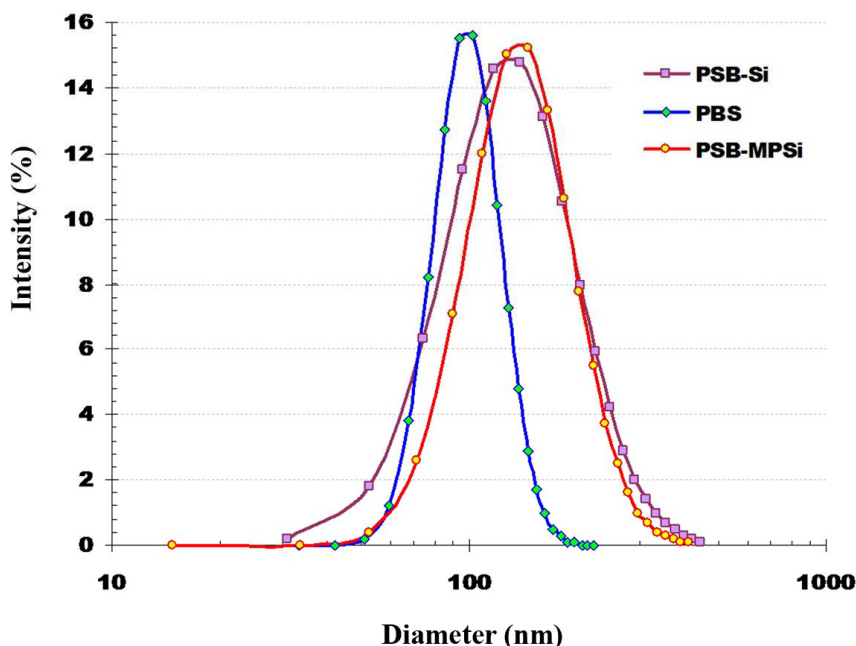


شکل ۵: طیف FTIR مربوط به (a) کوپلیمر استایرن-بوتیل اکریلات، (b) نانوکامپوزیت حاوی نانو ذرات اصلاح شده و (c) نانوکامپوزیت حاوی نانو ذرات اصلاح نشده.



جدول ۶: نتایج مربوط به LLS.

PSB	PSB-Si	PSB-MPS	ITEMS
$0.02 \pm 0.046$	$0.03 \pm 0.109$	$0.043 \pm 0.165$	PDI
$7.68 \pm 20.7$	$8.03 \pm 45.3$	$7.11 \pm 52.1$	Dispersion/ nm
$32.4 \pm 98.2$	$33.1 \pm 138$	$31.1 \pm 129$	Mean diameter/ nm



شکل ۶: نمودارهای LLS لاتکس‌های سنتز شده.

لاتکس‌های سنتز شده نشان از حالت پایداری است که بین پلیمر و نانوذرات وجود دارد، در حالی که در گزارش‌های انتشار یافته [۲۴]، احتمال وجود دو پیک نیز به علت پایدار نبودن فاز آلی با فاز معدنی وجود دارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق تأثیر عوامل مختلف از جمله زمان، مقدار سیلان، میزان آب و pH محیط واکنش، بر اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا با ترکیب متاکریلواکسی پروپیل تری متوکسی سیلان بررسی گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که pH، میزان آب و زمان واکنش، نقش بسزایی در مقدار پیوندخوری ترکیب سیلان بر روی سطح نانوذرات سیلیکا (حدود ۳۲ درصد وزنی) دارند، زیرا هر قدر میزان آب مصرفی بیشتر و pH در محدوده نقطه ایزوالکتریک بین سیلان و نانوذرات سیلیکا باشد، آبکافت شدن ترکیب آلكواکسی سیلان، که در انجام واکنش با گروه‌های عاملی سطح نانوذرات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد،

در شکل ۶ نتایج حاصل از آزمون تعیین توزیع اندازه ذرات LLS، لاتکس‌های تهیه شده نشان داده شده و اطلاعات مربوط به نمودارها در جدول ۶ آورده شده است.

میانگین اندازه ذرات لاتکس اکریلیک بدون افزودن نانو ذرات سیلیکا (PSB) حدود ۹۸٫۲ نانومتر محاسبه شده است. همان‌طور که از نمودارهای نشان داده شده در شکل ۶ نیز مشاهده می‌شود، میانگین اندازه ذرات لاتکس بدون وجود نانو ذرات کمتر از اندازه ذرات لاتکس‌های حاوی نانوسیلیکای اصلاح شده (PSB-MPS) و نانو سیلیکای اصلاح نشده (PSB-Si) می‌باشد. از طرفی توزیع اندازه ذرات لاتکس PSB نسبت به دو لاتکس دیگر سنتز شده، باریک‌تر می‌باشد. این نتایج نشان دهنده این موضوع است که احتمالاً پلیمر اکریلات در اطراف نانوذرات تشکیل شده است و احتمال اینکه چند نانو ذره در لاتکس‌های پلی‌اکریلات حبس شوند، نیز وجود دارد. در واقع نانوذرات از طریق اتصالاتی که بین منومرها ایجاد می‌کنند منجر به بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات می‌شوند [۲۳]. وجود تنها یک پیک در نمودارهای LLS

می‌باشد. نتایج آزمون LLS نشان داد که میانگین اندازه ذرات لاتکس‌های حاوی نانو ذره اصلاح شده کوچک‌تر از اندازه ذره نمونه PSB-Si می‌باشد که این موضوع نشان از پخش بهتر نانوذرات می‌باشد. به دلیل سازگار بودن ذرات اصلاح شده در لاتکس، نانوذرات اصلاح شده با داشتن گروه‌های عاملی وینیلی تمایل به برقراری واکنش با ذرات لاتکس اکریلیک را دارا می‌باشند، بنابراین می‌توان انتظار داشت که افزودن نانوذرات سیلیکای آماده‌سازی شده، موجب بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی لاتکس پایه اکریلی شود.

بیشتر می‌شود. علاوه بر این مقدار سیلان و مدت زمان واکنش نیز تأثیر بسزایی در میزان پیوندخوری الکوآکسی سیلان با نانو ذرات خواهد داشت. هر قدر میزان سیلان بیشتر و زمان واکنش طولانی‌تر باشد، احتمال ترکیب گروه‌های سیلان آبکافت شده با گروه‌های عاملی سطح نانوذرات بیشتر می‌شود.

در بخش دیگری از این تحقیق، پخش نانوذرات آماده‌سازی شده به روش بهینه، در پلیمریزاسیون درجای لاتکس پایه اکریلی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون‌های انجام شده حاکی از انجام واکنش پلیمریزاسیون به طور کامل و بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات لاتکس

## ۵- مراجع

1. V. Castelvetro, C. De. Vita, Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 108(2004), 167-185.
2. T. Kasiwagi, A. B. Morgan, J. M. Antonucci, M. R. VanLandingham, R. H. Harris Jr, W. H. Awad, J. R. Shields, Thermal and flammability properties of a silica-poly(methylmethacrylate) nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003), 2072.
3. Z. Peng, L. X. Kong, S. D. Li, Y. Chen, M. F. Huang, Compos. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil.* 6(2007), 1061-1071.
4. F. Mammeri, L. Rozes, E. L. Bourhis, C. Sanchez, Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films Part II. Correlation between structure and mechanical properties of SiO<sub>2</sub>-PMMA hybrid materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006), 267-272.
5. J. Oberdisse, Aggregation of colloidal nanoparticles in polymer matrices. *Soft Matter.* 2(2006), 29-36.
6. A. Zhu, A. Cai, Z. Yu, W. Zhou, Film characterization of poly (styrene-butylacrylate-acrylic acid)-silica Nano-composite. *J. Colloid Interface Sci.* 322 (2008) 51-58.
7. E. Amerio, P. Fabbri, Scratch resistance of nano-silica reinforced acrylic coatings. *Prog. Org. Coat.* 62(2008), 129-133.
8. G. Chen, Sh. Zhou, G. Gu, L. Wu, Modification of colloidal silica on the mechanical properties of acrylic based polyurethane/silica composites. *Colloids Surf.* 296(2007), 29-36.
9. Y. Zhang, M. Wang, Mechanical characterization and optical properties analysis of organically modified silicates. *J. Non-Cryst. Solids.* 271(2000), 88-93.
10. G. Chen, Sh. Zhou, G. Gu, H. Yang, L. Wu, Effects of surface properties of colloidal silica particles on redispersibility and properties of acrylic-based polyurethane/silica composites. *J. Colloid Interface Sci.* 281(2005), 339-350.
11. Zhong Ma, L. Hu, L. Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol-gel process, *Eur. Polym. J.* 43(2007), 4169-4177.
12. Sh. Pazokifard, S. M. Mirabedini, M. Esfandeh, M. Mohseni, Z. Ranjbar, Silane grafting of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Dispersibility and photoactivity in aqueous solutions. *Surf. Interface Anal.* 44(2012), 41-47.
13. J. Kang, C. Yu, Effect of silane modified SiO<sub>2</sub> particles on poly (MMA-HEMA) soap-free emulsion polymerization. *Iran. Polym. J.* 18(2009), 927-935.
14. Y. YE, X. Zeng, H. Qiangli, P. Chen, Ch. Ye, Synthesis and characterization of nanosilica/polyacrylate composite emulsions by sol-gel method and in-situ emulsion polymerization. *J. Macromol. Sci. Part A.* 48(2011), 42-46.
15. J. Zhong Ma, J. Hu, Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol-gel process. *Eur. Polym. J.* 43(2007), 4169-4177.
16. M. W. Daniels, J. Sefcik, L. F. Francis, and A. V. McCormick, Reactions of a trifunctional silane coupling agent in the presence of colloidal silica sols in polar media. *J. Colloid Interface Sci.* 219(1999), 351-356.
17. S. Lee, D. B. Kim, J. H. Sin, Y. S. Lee, and Ch. Nah, polyurethane/silica composites, prepared via in situ polymerization in the presence of chemically modified silicas. *J. Ind. Eng. Chem.* 13(2007), 786-792.
18. Guo, Y, Wang, M, Zhang, H, Liu, G, Zhang, L, Qu, X, The surface modification of nanosilica, preparation of nanosilica/acrylic core-shell composite latex, and its application in toughening PVC matrix. *J. Appl. Polym. Sci.* 107(2008), 2671-2680.
19. F. Bauer, V. Sauerland, H. J. rgen, H. Ernst, M. Findeisen, E. Hartmann, Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, effect of filler particles and grafting agents. *Macromol. Mater. Eng.* 287(2002), 546-552.
20. Willem Posthumus. Eindhoven, UV-curable acrylate metal oxide nanocomposite coating. *Tech. Universiteit Eindhoven.* 2004, 13-35.
21. M. Xanthos, Functional filler for plastics. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KgaA. 2005, 76-99.
22. Y. Yea, X. Zenga, H. Lia, P. Chena, Ch. Yea, F. Zhaoa, Synthesis and characterization of nano-silica/polyacrylate composite emulsions by sol-gel method and in-situ emulsion polymerization. *J. Macromol. Sci. Part A.* 65(2010), 42-46.
23. L. Wenbo, Q. Jinqing, L. Zhong, Ch. Huanqin, Preparation of organic/inorganic hybrid polymer emulsions with high silicon content and sol-gel-derived thin films. *Chinese J. Chem. Eng.* 18(2010), 156-163.
24. A. Dashtizadeh, M. Abdouss, H. Mahdavi, M. Khorassani, Acrylic coatings exhibiting improved hardness, solvent resistance and glossiness by using silica nano composites. *Appl. Surf. Sci. J.* 257(2011), 2118-2125.