

مقاله پژوهشی

## اصلاح سطح نانو رس با سورفکتانت آمفوتری جهت استفاده در نانو کامپوزیت های پلیمر-رس

مهرداد انکاری\*<sup>۱</sup> و شکوه عنایت الهی<sup>۲</sup>

۱- گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- گروه شیمی، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، خوزستان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۳/۲۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۷/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۸/۲۲

### چکیده

در این پژوهش از سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتائین جهت اصلاح سطح نانوذرات رس استفاده شد. بدست آوردن نانو رس مونت موریلونیت اصلاح شده آلی از طریق فرآیند مبادله یونی انجام شد. مطالعات ساختاری نمونه بدست آمده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) و الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نشان داد که توزیع سورفکتانت در میان لایه های نانو رس مونت موریلونیت مناسب می باشد و افزایش ماده اصلاح کننده، سبب افزایش فاصله بین لایه ای از  $15/02 \text{ \AA}$  به مقدار  $17/34 \text{ \AA}$  شده است. ترکیب شدن سورفکتانت با نانو رس این ماده را که یک ترکیب آبدوست بود به یک ماده با ویژگی آبرگریزی تبدیل می کند. نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتائین می تواند به عنوان یک ترکیب پرکننده موثر در نانو کامپوزیت های پلیمر-رس استفاده شود. سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتائین استفاده شده در این فرآیند در اصلاح سطح نانوذرات و افزایش فاصله بین لایه های رس تاثیر قابل توجهی داشت. نتایج نشان داد که ماده مورد استفاده دارای توانایی لازم در اصلاح سطح نانو رس به منظور استفاده در نانو کامپوزیت های پلیمر-رس را دارد.

**واژه های کلیدی:** اصلاح، سورفکتانت آمفوتری، نانو رس، نانو کامپوزیت های پلیمر-رس.

### ۱- مقدمه

دلیل برخورداری از خاصیت تبادل کاتیونی، رفتار تورمی و سطح ویژه بالا می تواند قابلیت های فراوانی داشته باشند [۲]. با توجه به فعل و انفعالاتی که میان ماتریکس پلیمر به عنوان زمینه و نانو رس ها به عنوان فاز پرکننده در نانو کامپوزیت ها بوجود می آید، دو نوع مورفولوژی برای این ترکیبات

نانو کامپوزیت های پلیمر-رس به علت برخورداری از هیبریداسیون در فازهای آلی و معدنی دارای خصوصیات منحصر بفردی هستند [۱]. نانو کامپوزیت های پلیمر-رس به

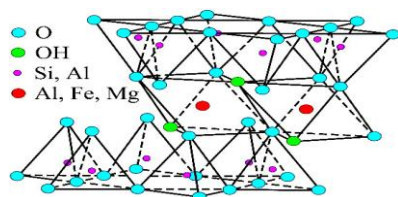
\* **عده دار مکاتبات:** مهرداد انکاری

نشانی: تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، گروه شیمی

تلفن: ۰۲۱-۴۴۶۰۰۱۳۰، دورنگار: ۰۲۱-۴۴۶۰۰۱۳۰، پست الکترونیکی: mehda.enkari@yahoo.com

لایه‌های درونی نانو رس‌ها می‌شود. به عنوان مثال نمک آمونیوم آلکیل در کاهش انرژی سطحی فعال و همچنین بهبود خواص چسبندگی نانو رس‌ها تاثیر قابل ملاحظه‌ای دارد و این اثرگذاری باید همراه با وجود یک نیروی محرک بیرونی برای تشکیل پیوندهای لازم با زنجیره‌های پلیمر در تشکیل نانو کامپوزیت‌ها شود [۸]. اصلاح سطح نانو رس سبب می‌شود که سطح پلیت‌های رس، ارگانوفیلی شده و گالری‌های ذرات رس باز شوند [۹]. آلی‌سازی مناسب نانو رس‌ها یک مرحله بسیار مهم برای ورقه‌ای کردن ذرات رس در اکثر ماتریکس‌های پلیمر می‌باشد، که این اقدام انرژی فعال‌سازی رس را کاهش داده و باعث سازگاری این ماده با زنجیره‌های پلیمر در تولید نانو کامپوزیت‌های پلیمر-رس می‌شود [۱۰].

ماتریکس‌های پلیمر در نانو کامپوزیت‌های پلیمر-رس می‌توانند با استفاده از پرکننده‌های مختلفی تهیه شوند که در سالیان اخیر استفاده از مواد سیلیکاتی بسیار مورد توجه گرفته است. از میان رس‌ها، مونت موریلونیت شناخته شده‌ترین عضو گروه اسمکتیت می‌باشند که به دلیل برخورداری از ویژگی‌هایی مانند ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، رفتار تورمی و ظرفیت جذب سطحی بالا در ایجاد پیوند با مواد آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹،۱۰]. در شکل ۱ ساختار نانو رس مونت موریلونیت نشان داده شده است.

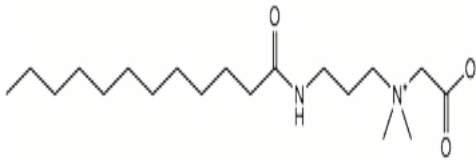


شکل ۱: ساختار رس مونت موریلونیت.

در میان انواع مواد آلی که برای اصلاح سطح و خواص نانو رس‌ها استفاده می‌شود، سورفکتانت‌های آمفوتری دارای جایگاه ویژه‌ای هستند. فرآیند اصلاح نانو رس‌ها توسط سورفکتانت‌های آمفوتری در نتیجه مبادله یونی بین گروه عاملی سورفکتانت با کاتیون‌های مستقر در سطح نانو رس

می‌توان بدست آورد. نوع اول مورفولوژی افزایشی می‌باشد که در نتیجه نفوذ زنجیره‌های پلیمر در داخل لایه‌های درونی نانو رس‌ها بدست می‌آید و در نوع دوم که مورفولوژی ورقه‌ای است که لایه‌های سیلیکاتی به شکل کامل جدا شده و بطور تصادفی در ماتریکس پلیمر پراکنده می‌شوند [۳،۴]. در تهیه و آماده‌سازی نانو کامپوزیت‌های پلیمر، بیشتر محققان بر اهمیت فاصله بین لایه‌های جهت بدست آوردن نانو کامپوزیت‌هایی با مورفولوژی افزایشی یا ورقه‌ای تاکید دارند [۵]. زنجیره‌های پلیمری بین لایه‌های نانو رس می‌توانند نفوذ کنند و در بین صفحات درج شوند ولی صفحات نانو کامپوزیت از یکدیگر چندان جدا نمی‌شوند. این فرآیند را درج شدن می‌گویند. در نوعی دیگر از نانو کامپوزیت‌های پلیمری-رس علاوه بر درج زنجیره‌های پلیمری در بین صفحات نانو رس، این زنجیره‌های پلیمری موجب می‌شوند که صفحات نانو رس بطور کامل از یکدیگر جدا شوند، این فرآیند را ورقه‌ای شدن می‌گویند [۶]. با توجه به افزایش فاصله بین لایه‌ای، زنجیره‌های پلیمر می‌توانند آسان‌تر به لایه‌های درونی نانو رس‌ها نفوذ کرده و باعث بزرگتر شدن فاصله بین لایه‌ای شوند، که در نتیجه این فعالیت اتصال‌های ضعیف‌تر از لایه‌های نانو رس شکسته شده و با قرار گرفتن تحت نیروهای پیش برنده و محرک خارجی مانند نیروهای ترکیب کننده، نانو کامپوزیت‌های پلیمر-رس با خصوصیات ورقه‌ای بدست می‌آید [۲]. برحسب کانی‌های رسی موجود در خاک، مقادیر کاتیون‌های تبدیلی تغییر می‌کنند. هر چقدر کاتیون‌های تبدیلی تک ظرفیتی در خاک‌های رسی بیشتر باشند، میزان پراکندگی کریستال‌ها افزایش یافته، در نتیجه ذرات ریزتر شده و سطح ویژه آنها بالا می‌رود [۷]. رس‌هایی که به صورت متداول در طبیعت وجود دارند، دارای خصوصیات هیدروفیلی می‌باشند که این ویژگی از اختلاط رس‌ها در ماتریکس پلیمر جلوگیری می‌کنند. بنابراین اصلاح سطح نانو رس‌ها از طریق فرآیندهای مبادله یونی باعث بوجود آمدن و تغییر خصوصیات رس‌ها به حالت ارگانوفیلی می‌شود. اصلاح سطح نانو رس‌ها سبب گسترش فضا در میان

پژوهش حاضر هم استفاده از این سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتائین برای اصلاح سطح نانو رس های مونت موریلونیت است. ساختار این سورفکتانت مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: ساختار سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتائین.

## ۲- فعالیت های تجربی

این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. برای انجام این پژوهش، نانو رس مونت موریلونیت و ماده کوکامیدو پروپیل بتائین ( $C_{19}H_{38}N_2O_3$ ) استفاده شده، از شرکت سیگما آلدریج خریداری شدند. بررسی ویژگی سطحی، ساختار و اندازه ذرات نانو رس اصلاح شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل KYKY EM3200 ساخت شرکت Zeiss و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM900 ساخت شرکت Zeiss انجام شد.

همچنین چگونگی میان افزائی مواد اصلاح شده در نانو رس با استفاده از دستگاه الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) مدل STOIE-STADI P ساخت شرکت Siemens و مطالعات ساختاری با استفاده از دستگاه FT-IR مدل Nicolet6700 ساخت شرکت Terno انجام شد که استفاده از هر سه این دستگاه های مذکور در دانشکده علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی انجام گردید. مواد اصلی مورد استفاده در این پژوهش همراه با شرکت های خریداری شده در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱: مواد مورد استفاده در پژوهش و مشخصات آن ها.

ماده مورد استفاده	شرکت خریداری شده
نانو رس مونت موریلونیت	سیگما آلدریج
کوکامیدو پروپیل بتائین	سیگما آلدریج

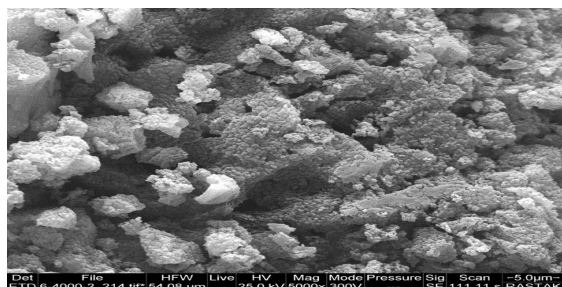
می باشد که این فرآیند برای تغییر در آبدوستی این نانوذرات و ایجاد ویژگی آبگریزی در کنار بالا بردن ظرفیت جذب می باشد [۱۱]. این سورفکتانت ها، دارای ماهیت های دوگانه ای هستند که می توان همراه با سایر سورفکتانت ها قابل استفاده است، که این موضوع از مزایای مهم این نوع از سورفکتانت ها است [۱۲].

مطالعاتی توسط محققان با هدف اصلاح سطح نانو رس ها انجام شده است. در یکی از پژوهش ها، Bertini و همکاران (۲۰۱۵) اقدام به اصلاح سطح نانو رس با استفاده از ماده پلی پروپیلن کرده بودند [۱۳]. در پژوهشی دیگر Suresh و همکاران (۲۰۱۶) خواص سطحی نانو رس مونت موریلونیت هایی که با ماده پلی استایرن اصلاح شده بود را مورد بررسی قرار دادند [۱۴]. همچنین Yuan و همکاران (۲۰۱۷) در پژوهشی عامل دار کردن نانو رس را با آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان برای بررسی خواص مکانیکی این ماده مورد پژوهش قرار دادند [۱۵]. Ozcan و همکاران (۲۰۱۷) هم در پژوهشی اصلاح سطح نانو رس بتونیت با پلی وینیل کلراید را بررسی کردند [۱۶]. پژوهش های مختلفی هم با هدف اصلاح سطح نانو رس ها با سورفکتانت های مختلف انجام شده است. Xing و همکاران (۲۰۱۹) با استفاده از سورفکتانت آمفوتری آلکیل آمید بتائین اقدام به اصلاح سطح نانو رس کردند [۱۷]. در پژوهشی دیگر، Deoclecio و همکاران (۲۰۱۸) با سورفکتانت آمفوتری دی سدیم کوکو آمو دی استات اقدام به اصلاح سطح نانو رس بتونیت کردند که قابل استفاده در نانو کامپوزیت های پلیمری باشد [۱۸]. Abdelrahman و همکاران (۲۰۱۹) در پژوهش خود اقدام به اصلاح سطح نانو رس با سورفکتانت های آمفوتری آلکیل بتائین ها کرد تا با استفاده از این مواد اقدام به حذف آلاینده ها از آب های آلوده شده کنند [۱۹].

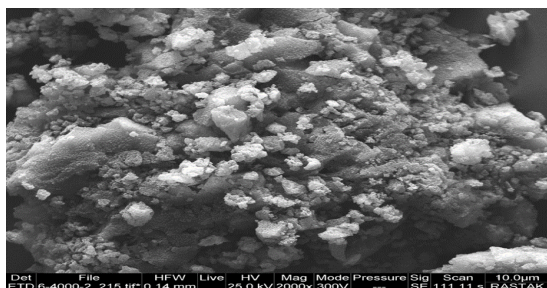
با توجه به اهمیت و خواص کانی های رس، در این پژوهش از سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتائین در جهت اصلاح سطح نانو رس ها استفاده شده است. جنبه نوآوری

### ۳- نتایج و بحث

ترکیب شدن سورفکتانت با نانو رس این ماده را که یک ترکیب آبدوست بود به یک ماده با ویژگی آبگریزی تبدیل می‌کند. تصویر SEM از نانو رس خالص در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳: تصویر SEM از نانو رس خالص.



شکل ۴: تصویر SEM از نانو رس اصلاح شده.

در شکل ۴، تصویر SEM از نانو رس اصلاح شده که در طی فرآیند مبادله یونی بدست آمده، نشان داده شده است. در تصویر SEM از نانو رس‌های خالص مونت موریلونیت مشاهده می‌شود که این نانوذرات دارای صفحات بزرگی هستند. لذا، SEM رس اصلاح شده، تغییرات قابل توجهی را در مورفولوژی نشان می‌دهد. در مقایسه با مورفولوژی نانوذرات مونت موریلونیت خالص، در نانو رس‌های اصلاح شده بسیاری از ذرات کوچک و جمع شده وجود دارند.

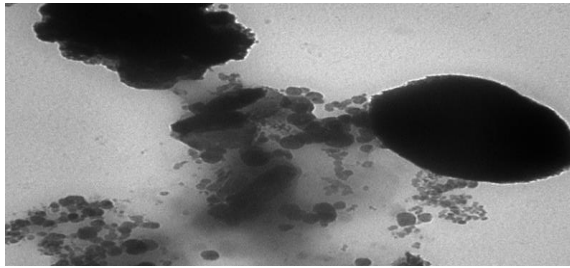
همچنین در جدول ۲ مشخصات نانو رس مونت موریلونیت مورد استفاده که آنالیز آن توسط شرکت سیگما آلدردج تهیه شده نشان داده شده است.

جدول ۲: مشخصات نانو رس مونت موریلونیت مورد استفاده.

ماده شیمیایی	درصد (%)
SiO <sub>2</sub>	٪۴۲/۱
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	٪۲۰/۶
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	٪۲۱/۵
CaO	٪۲/۹
Na <sub>2</sub> O	٪۳/۷

بدست آوردن نانو رس مونت موریلونیت اصلاح شده آلی از طریق فرآیند مبادله یونی می‌باشد. در همین راستا ابتدا نانو رس مونت موریلونیت با استفاده از روش هیدرو سیلیکونی خالص سازی شد. برای انجام این عمل، ابتدا ۵٪ از محلول نانو رس مونت موریلونیت در آب مقطر به مدت ۳۰ min دیسپرس (پراکنده) شد و در ادامه، این محلول به دستگاه هیدرو سیلیکونی انتقال داده شد که در اثر این اقدام ذرات ناخالص که اندازه آنها کمتر از ۵ μm بود از محلول جدا شدند.

در ادامه فرآیند، سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتائین در مقداری برابر با ۱/۵ که بالاتر از ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) از نانو رس مونت موریلونیت به محلول دیسپرس شده اضافه شدند. جهت بدست آوردن نانو رس اصلاح شده، محلول بدست آمده به مدت ۱۰ h بر روی همزن مکانیکی هم زده و پس از عبور از صافی سه مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. محصول نهایی در دمای اتاق به مدت ۴۸ h در آون و در محیط خلا خشک شد و پودر مورد نظر بدست آمد [۱۷].



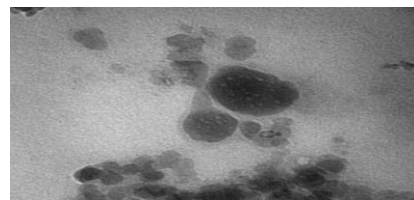
شکل ۶: تصویر TEM از نانو رس اصلاح شده.

همانگونه که در اشکال بدست آمده مشاهده می شود، رس مونت موریلونیت بیشتر حالت توده ای داشته و لایه های سیلیکاتی در بزرگنمایی زیاد در آن قابل تشخیص نیست، اما پس از اصلاح با سورفکتانت، ذراتی با اندازه بزرگتر تشکیل شده و سطح آنها متخلخل می باشد. همچنین لایه های سیلیکاتی به دلیل ورود سورفکتانت به فضاهای بین لایه ای و انبساط آنها قابل تشخیص بوده و دارای ابعاد نانومتری می باشند.

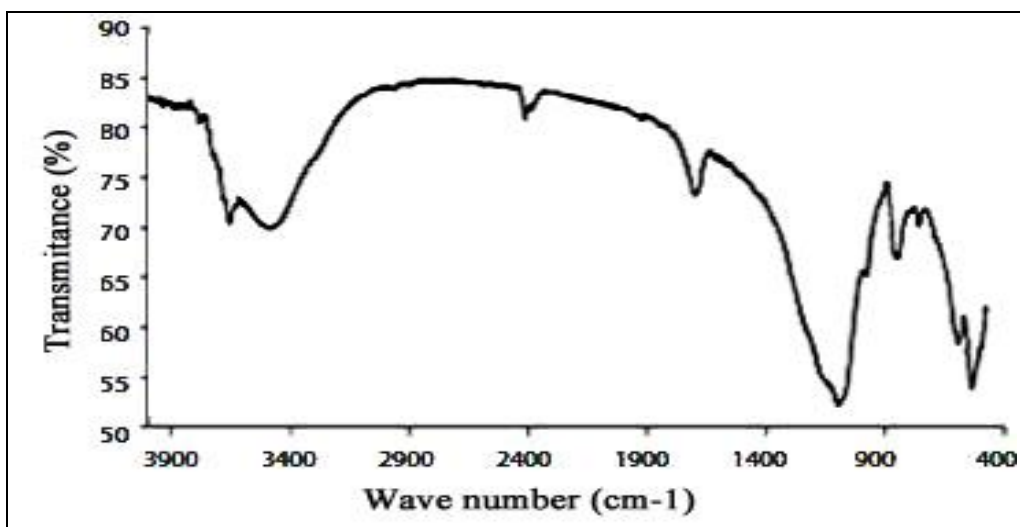
از تصاویر SEM و TEM می توان دریافت که نانوذرات رس اصلاح شده با سورفکتانت آموتری دارای ساختار تقریباً هموزن و متراکم، توده ای تقریباً فشرده همراه با سطح تماس مناسب و متخلخل می باشند، در حالی که نمونه های خالص این ویژگی ها را ندارند. همان طور که مشخص است سطح پوشش های نانو رس اصلاح شده، نسبتاً هموار بوده است. همان طور که از تصاویر مشخص است میزان حفرات، نقص های سطحی در نمونه های خالص از نانو رس بیشتر بوده است. همچنین مقایسه نشان می دهد که میزان زبری سطحی نمونه های رس اصلاح شده بیشتر از نمونه های فاقد ذرات سورفکتانتی می باشد که دلیل افزایش زبری به حضور ذرات پراکنده شده در داخل لایه های نانو رس مربوط می شود [۲۲]. در شکل ۵، تصویر FT-IR از نانو رس مونت موریلونیت خالص نشان داده شده است.

در طیف FT-IR از نانو رس مونت موریلونیت خالص دو جذب در نواحی ۷۹۴ و  $779\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده است که این دو طیف مربوط به حالات ارتعاشی پیوند  $\text{CH}_2$  است.

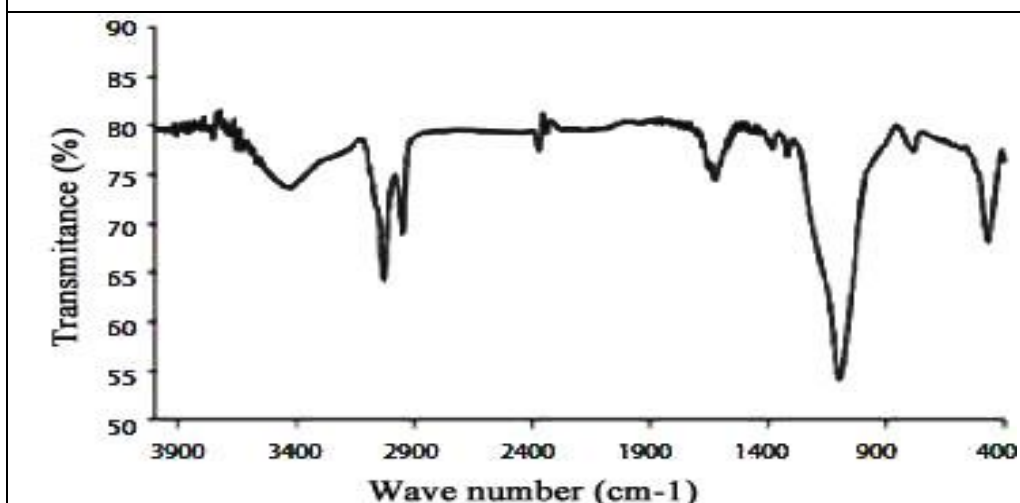
با توجه به افزایش فاصله پایه در نانو رس اصلاح شده، حفره های بیشتری دیده می شود. در تصویر SEM از نانو رس اصلاح شده، برخی از جداسازی های فاز به صورت مورفولوژی در سطح ناهمگن این ترکیب مشاهده می شود. در این تصویر می توان مشاهده کرد که نانو رس مونت موریلونیت دارای صفحات بزرگی است. با این حال، رس اصلاح شده با سورفکتانت، تغییرات قابل توجهی را در مورفولوژی نشان می دهد. با توجه به افزایش فاصله پایه در ارگانورس ها، حفره های بیشتری دیده می شود و توزیع اندازه ذرات در سطح نانو ساختارها به صورت یکنواخت می باشد، که این امر نشان دهنده توزیع مناسب سورفکتانت در میان لایه های نانو رس مونت موریلونیت می باشد. Lee و همکاران (۲۰۱۵) در تحقیقات خود به این نتیجه رسیدند که نانو رس های مونت موریلونیت دارای یک شبکه لایه ای هستند که در آن لایه های رس با ضخامت در حدود ۱ نانومتر بر روی هم قرار گرفته اند [۲۰]. مطالعات انجام شده توسط Bing و همکاران (۲۰۱۶) نشان می دهد که تعداد سایت های مثبت موجود در ساختار نانو رس ها سبب می شود که ویژگی این ماده در تبادل کاتیونی برای انجام فرآیند اصلاح و تولید نانو با پلیمرها تحت تاثیر قرار گیرد [۲۱]. تصویر SEM بدست آمده در این پژوهش نشان می دهد که در فرآیند اصلاح سورفکتانت آموتری کوکامیدو پروپیل بتائین مورد استفاده بین لایه های رسی قرار گرفته است و در اثر این فرآیند فاصله لایه ها به مقدار زیادی افزایش می یابد. در شکل های ۵ و ۶، تصویر TEM از نانوذرات رس خالص و اصلاح شده با سورفکتانت آموتری نشان داده شده است.



شکل ۵: تصویر TEM از نانو رس خالص.



شکل ۵: تصویر FT-IR از نانورس مونت موریلونیت خالص.

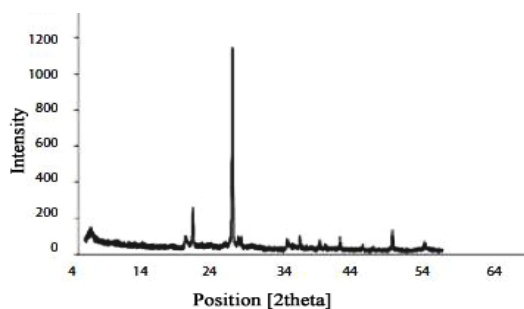


شکل ۶: تصویر FT-IR از نانورس مونت اصلاح شده با سورفکتانت آمفوتری.

مربوط به پیوند  $\text{CH}_2$ -متقارن و پیوند ارتعاشات متقارن کشش  $\text{CH}_2$ -است که این نوارها نشان دهنده ادغام سورفاکتانت در ارگانورس است. با توجه به اینکه باندها بسیار باریک هستند، تغییرات شدت آنها با افزایش مقدار اولیه سورفاکتانت افزایش می‌یابد و این موضوع نشان‌دهنده بروز اتصال قوی میان سورفاکتانت و نانورس مونت موریلونیت با افزایش مقدار اولیه سورفاکتانت می‌باشد.

نوار طیفی در ناحیه  $950\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه  $\text{Si-O}$  تقسیم شده به یک باند تیز در  $1033$  با یک شانه حدود  $1088\text{ cm}^{-1}$  نسبت به کشش سیال اتم  $\text{O}$  بطور عمودی است. در شکل ۶، FT-IR از نانورس اصلاح شده با سورفاکتانت آمفوتری نشان داده شده است. در مقایسه با طیف نانورس مونت موریلونیت خالص، پیک‌های جدیدی در نواحی  $2852$  و  $2926\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده که این دو پیک

یکی از مهمترین روش‌ها برای مطالعه فاصله بین لایه‌ها استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) است که بطور خاص کاهش زاویه  $2\theta$  و پهن شدن پیک نشان دهنده افزایش فاصله بین لایه‌ای است. فاصله بین لایه‌های سیلیکات را می‌توان به وسیله قانون براگ که برابر با  $n\lambda = 2d\sin\theta$  است بدست آورد که در این رابطه  $d$  فاصله بین لایه‌ای است [۲۶]. یکی از مهمترین خواص سیلیکات‌های لایه‌ای، وجود فاصله بین لایه‌های سیلیکات ( $d_{001}$ ) است. این فاصله را می‌توان با داده‌های جمع‌آوری شده از پراش اشعه ایکس محاسبه کرد. تصویر XRD از نانو رس‌های خالص در شکل ۷ نشان داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، یک پیک مربوط به نانو رس خالص در ناحیه  $5/78^\circ$  به دست آمد و فاصله بین لایه‌های رس  $15/02 \text{ \AA}$  تعیین شد. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتائین در شکل ۸ نشان داده شده است.

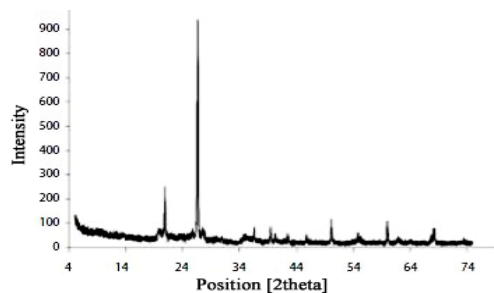


شکل ۷: تصویر XRD از نانو رس‌های خالص.

مطابق شکل ۸، پیک نانو رس اصلاح شده در نقطه  $5/06^\circ$  بدست آمد و فاصله بین لایه‌های نانو رس بعد اصلاح توسط سورفکتانت مورد استفاده از مقدار  $15/02 \text{ \AA}$  در حالت اصلاح نشده به مقدار  $17/34 \text{ \AA}$  رسید که نشان دهنده افزایش فاصله بین لایه‌ای است. با افزایش مقادیر بیشتر از سورفکتانت اصلاح کننده، فاصله میان لایه‌ای نانو رس مونته موریلونیت هم افزایش بیشتری پیدا می‌کند و در طیف XRD این ترکیبات شاهد تمایل پیک نمودار به سمت چپ هستیم که این موضوع با کاهش درجات  $2\theta$  همراه است.

مطابق شکل ۵ در ناحیه  $1456 \text{ cm}^{-1}$  یک پیک ظاهر شده است که مربوط به گروه آلکیل در ترکیب نانو رس مونته موریلونیت خالص است. برای حالت‌های اصلاح شده نانو رس در پیوند  $\text{CH}_2$ - با افزایش بارگذاری سورفکتانت، یک پیک ارتعاشی به خوبی در نواحی  $794 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد که با ساختار شیمیایی سورفکتانت مورد استفاده نیز مرتبط است. ویژگی‌های آبرسانی در نانو رس مونته موریلونیت خالص به ساختار  $\text{OH}$ - در لایه هشت ضلعی ترکیب، آب جذب شده بر روی سطوح خارجی نانو رس و آب جذب شده در مناطق داخلی این نانوذرات نسبت داده شده است [۲۳]. خصوصیات این مولکول‌های آب بین سطحی تا حد زیادی وابسته به سطح رطوبت ماده و کاتیون‌های بین لایه‌ای است [۲۴]. طیف نانو رس خالص نشان می‌دهد که ارتعاشات کششی  $\text{OH}$ - در ساختار ماده، موجب جذب بیشتر واحدها در پیک  $620 \text{ cm}^{-1}$  می‌شود. در ناحیه  $3100$ - $3500 \text{ cm}^{-1}$  طیف موجود یک نوار پهن را در پیک  $3400 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که نشان دهنده افزایش میزان قابل توجهی از فاصله بین لایه‌ای در نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت در مقایسه با عدم افزایش مقدار اولیه سورفکتانت است. در اثر افزایش سورفکتانت آمفوتری هنگامی که واحد آلکیل به داخل نانو رس مونته موریلونیت متصل می‌شود، باند وسیعی در ناحیه  $1456 \text{ cm}^{-1}$  در اثر مبادله یونی بوجود می‌آید. برای همپوشانی ارتعاشات متقارن ( $\text{H-O-H}$ ) و ارتعاشات نامتقارن ( $\text{H-O-H}$ ) یک پیک در حدود  $3150 \text{ cm}^{-1}$  به علت نوسان حالات خمیدگی پیوند دیده می‌شود. ارتعاش خمشی  $\text{H-O-H}$  بطور قابل توجهی از فرکانس  $1637$  تا  $1633 \text{ cm}^{-1}$  تغییر می‌کند. با افزودن سورفکتانت ویژگی سطحی نانو رس مونته موریلونیت اصلاح می‌شود به این ترتیب که سطح هیدروفیل نانو رس به ارگانوفیل تغییر می‌کند. هنگامی که سورفکتانت به فضای بین لایه‌ای نفوذ می‌کند، فرکانس باند کششی  $\text{Si-O}$  در شبکه چهارضلعی تغییر می‌کند. با این حال برای ارگانورس بدست آمده تغییر شکل باند و فرکانس‌های آن به شدت بارگذاری سورفکتانت بستگی دارد [۲۵].

اصلاح کننده سبب بالا رفتن ویژگی سازگاری نانوذرات رس در تولید نانو کامپوزیت‌های پلیمر-رس می‌شود [۳۲]. تحقیقات Ishida و همکاران (۲۰۱۷) نشان داد که استفاده از مواد سورفکتانتی در اصلاح سطح نانو رس‌ها و استفاده از این مواد در سنتز نانو کامپوزیت‌های پلیمر-رس سبب بهبود یافتن پایداری حرارتی نانو کامپوزیت‌های مذکور می‌شود [۳۳]. همچنین بر طبق تحقیقات Beyer و همکاران (۲۰۱۶) دمای تخریب حرارتی (Td) و عملکرد ترکیبات مشتق از این نانو کامپوزیت‌ها با افزایش بارگیری نانو رس‌هایی که سطح‌شان توسط سورفکتانت آمفوتری اصلاح شده است افزایش می‌یابد [۳۴]. Xing و همکاران (۲۰۱۹) که در پژوهش خود اقدام به استفاده از سورفکتانت آمفوتری آلکیل آمید بتاین برای اصلاح سطح نانو رس مونت موریلونیت کرده بودند، بیان داشتند که به منظور بالا بردن میل نانوذرات رس به موادی آلی، اصلاح سطح نانوذرات رس با سورفکتانت‌ها، در سنتز نانو کامپوزیت‌های پلیمری-رس، مرحله‌ای بسیار مهم است. پژوهشگران بیان داشتند که سورفکتانت‌های آمفوتری بکار برده شده در اصلاح ساختار شیمیایی نانوذرات رس، توانایی کوپلیمریزه شدن با مونومرها، مورفولوژی و خصوصیات نهایی نانو کامپوزیت‌های پلیمری را تحت تاثیر قرار می‌دهند. مقایسه نتایج بدست آمده در این پژوهش با پژوهش انجام شده توسط Xing و همکاران (۲۰۱۹) نشان می‌دهد که استفاده از سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتاین نسبت به سورفکتانت آمفوتری آلکیل آمید بتاین در اصلاح سطح نانو رس دارای نتایج بهتری مانند افزایش قابل توجه فاصله میان لایه‌ای است. در پژوهش Xing و همکاران، بالاترین فاصله میان لایه‌ای در مقدار  $16/29 \text{ \AA}$  مشاهده شد، در حالی که در پژوهش حاضر این مقدار برابر با  $17/34 \text{ \AA}$  بود [۱۷]. همچنین از مقایسه میان یافته‌های پژوهش Deoclecio و همکاران (۲۰۱۸) که اقدام به اصلاح سطح نانو رس با سورفکتانت آمفوتری دی سدیم کوکو آمفو دی استات کرده بودند، مشخص شد که فاصله بین لایه‌ای در تحقیق Deoclecio و همکاران برابر با  $16/75 \text{ \AA}$



شکل ۸: تصویر XRD از نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتاین.

نتایج بدست آمده در این پژوهش با نتایجی که توسط Macan و همکاران (۲۰۱۵) بدست آوردند مطابقت داشت به گونه‌ای که اضافه شدن ترکیبات آلی و سورفکتانت‌های آمفوتری به نانو رس‌های مونت موریلونیت باعث افزایش فاصله بین لایه‌ای در نانوذرات رس می‌شود که می‌تواند به عنوان عامل پیوند مناسبی بین ذرات رس اصلاح شده و ترکیب پلیمر جهت دستیابی به خواص مطلوب در نانو کامپوزیت‌های پلیمر-رس شود [۲۷]. Coulson و همکاران (۲۰۱۵) اثر ساختار اصلاح کننده سورفکتانت آمفوتری بر روی نانو رس مونت موریلونیت را مورد مطالعه قرار دادند و دریافتند که ظرفیت تبادل کاتیونی لایه‌ها به محتوا و ساختار سورفکتانت بستگی دارد [۲۸]. Yoon و همکاران (۲۰۱۶) در تحقیقات خود به این نتیجه رسیدند که افزایش مواد اصلاح کننده سورفکتانت آمفوتری در میان نانوذرات رس سبب افزایش فاصله‌های بین لایه‌ای می‌شود و این نتیجه با پژوهش حاضر در تطابق است و نشان‌دهنده این اثر است که افزایش فاصله بین سطوح به شدت وابسته به مقدار ماده اصلاح کننده مورد استفاده است [۲۹]. یکی از مواردی که در اصلاح سطوح نانو رس باید مورد بررسی قرار گیرد سازگاری بین ماده اصلاح کننده و سطح نانو رس است [۳۰]. Phiriyawirut و همکاران (۲۰۱۵) در تحقیقات خود به این نتیجه رسیدند که خواص لایه‌های سیلیکات به شدت وابسته به سازگاری بین عامل اصلاح کننده و لایه‌های نانو رس است [۳۱]. Liu و همکاران (۲۰۱۸) در تحقیقات خود گزارش کردند که استفاده از سورفکتانت آمفوتری به عنوان



- [2] A. Erto, L. Sellaoui, A. Ben Lamine, M.S. Shamsudin, S. Ismail, *Chemical Engineering Journal*, **351**, 2018, 221.
- [3] T.J. Pinnavaia, *Intercalated clay catalysts*, **220**, 2014, 365.
- [4] K.A. Carrado, *Applied Clay Science*, **17**, 2010, 1.
- [5] B. Xu, Q. Zheng, Y.H. Song, Y. Shangguan, *Journal of Polymer Research*, **47**, 2016, 2904.
- [6] K. Buruga, H. Song, S. Jin, N. Bolan, T.K. Jagannathan, K.H. Kim, *Journal of Hazardous Materials*, **19**, 2019, 1.
- [7] T. Xu, F. Zheng, Z. Chen, Y. Ding, Z. Liang, Y. Liu, Z. Zhu, H. Fong, *Chemical Engineering Journal*, **233**, 2019, 280.
- [8] R.N. Maalige, A. Kanakaraj, A. Mahto, V. Sharma, D. Deepika, D. Mondal, S.K. Nataraj, *Chemical Engineering Journal*, **228**, 2018, 1.
- [9] K. Buruga, J.T. Kalathi, *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, **70**, 2018, 1307.
- [10] G. Choudalakis, H. Kalo, J. Breu, *Journal of Applied Polymer Science*, **151**, 2015, 200.
- [11] Y. Fukushima, *Applied Clay Science*, **12**, 2011, 79.
- [12] C. Vatera, A. Adamovica, L. Ruttensteiner, K. Steiner, P. Tajparac, V. Klanga, A. Elbe-Burgerc, M. Wirtha, C. Valenta, *International Journal of Pharmaceutics*, **566**, 2019, 383.
- [13] S.Y. Bertini, S.J. Kim, S. Chung, *Journal of Chemosphere (Oxford)*, **55**, 2015, 781.
- [14] R. Suresh, S. Borkar, V. Sawant, V. Shende, T. Dimble, *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol.*, **3**, 2016, 901.
- [15] A. Yuan, S. Allauddin, R. Narayan, T. Aminabhavi, *Ceramics International*, **72**, 2017, 929.
- [16] S. Ozcan, R. Thongraar, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **27**, 2015, 431.
- [17] L. Xing, Y. Ke, X. Hu, Y. Zhao, F. Peng, C. Bai, Y. Lin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **574**, 2019, 54.
- [18] F.B. Deoclecio, C.F. Edson, G.F. Maria, J. Maguy, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**, 2018, 7080.
- [19] M.A. Abdelrahman, M.R.S. Shifa, J. Rem, H.G. Mona, S.N. Mustafa, B. Abdelbaki, A. Samer, *Separation and Purification Technology*, **21**, 2019, 115.
- [20] S.M. Lee, D. Tiwari, *Appl. Clay Sci.*, **59**, 2015, 84.
- [21] X. Bing, S. Ping, P. Sheng, *Journal of Applied Polymer Science*, **84**, 2016, 842.
- [22] K. Buruga, J.T. Kalathi, K.H. Kim, Y.S. Ok, B. Danil, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **61**, 2018, 169.
- [23] S. Karaca, A. Gurses, M.E. Korucu, *Journal of Chemistry*, **5**, 2013, 1.
- [24] K.H.S. Kung, K.F. Hayes, *Journal Langmuir*, **9**, 2015, 263.
- [25] W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W.P. Pan, R. Vaia, *Thermochemica Acta*, **367**, 2014, 339.
- [26] S.A. Jahan, S. Parveen, S. Ahmed, H. Kabir, *Materials Science*, **8**, 2012, 67.
- [27] J. Macan, H. Ivankovic, M. Ivankovic, H.J. Mencer, *Journal of Chemistry*, **5**, 2015, 36.
- [28] S.R. Coulson, I. Woodward, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer, C. Willis, *Journal of Physical Chemistry*, **104**, 2015, 36.
- [29] K. Yoon, H. Sung, Y. Hwang, *Applied Clay Science*, **38**, 2016, 1.
- [30] A.E. Feiring, J.F. Imbalzano, D.L. Kerbow, *Advanced Engineering Plastics*, **14**, 2016, 36.
- [31] P. Phiriyawirut, R. Magaraphan, H. Ishida, *Material Research Innovations*, **12**, 2015, 187.
- [32] M. Liu, Z. Jia, D. Zhou, *Progress in Polymer Science*, **39**, 2018, 1498.
- [33] H. Ishida, Y. Rodriguez, *Journal of Polymer*, **36**, 2017, 31.
- [34] F.L. Beyer, N.C.B. Tan, A. Dasgupta, M.E. Galvin, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 2016, 29.
- [35] S. Liu, P. Wu, M. Chen, L. Yu, C. Kang, N. Zhu, Z. Dang, *Environmental Pollution*, **228**, 2017, 277.

بود که نسبت به فاصله بین لایه‌ای پژوهش حاضر مقدار کمتری است. همچنین نتایج نشان داد که استفاده از سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتائین نسبت به سورفکتانت آمفوتری دی سدیم کوکو آمفو دی استات سبب شده است که در سطح نانوذرات رس حفره‌های بیشتری مشاهده شود و میزان توزیع اندازه ذرات افزایش پیدا کند [۱۸]. همچنین Liu و همکاران (۲۰۱۷) در پژوهش خود اقدام به استفاده از سورفکتانت آمفوتری دی سدیم کوکوئیل گلو تامات در اصلاح سطح نانورس کردند. مقایسه میان سورفکتانت آمفوتری پژوهش حاضر با سورفکتانت مورد استفاده در پژوهش Liu و همکاران نشان داد که استفاده از سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتائین دارای اثرات مثبتی مانند بالا رفتن قابل توجه فاصله بین لایه‌ای نانوذرات رس، نسبت به سورفکتانت دی سدیم کوکوئیل گلو تامات دارد [۳۵].

#### ۴- نتیجه گیری

نانورس اصلاح شده با سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتائین می‌تواند به عنوان یک ترکیب پرکننده موثر در نانوکامپوزیت‌های پلیمر-رس استفاده شود. سورفکتانت آمفوتری کوکامیدو پروپیل بتائین استفاده شده در این فرآیند در اصلاح سطح نانوذرات و افزایش فاصله بین لایه‌های رس تاثیر قابل توجهی داشت، به طوری که با افزایش میزان ماده آلی اصلاح گره، فاصله میان لایه‌ای از  $15/02 \text{ \AA}$  به مقدار  $17/34 \text{ \AA}$  افزایش یافته است که این امر نشان دهنده کارایی موثر این سورفکتانت در افزایش فاصله میان لایه نانوذرات رس می‌باشد.

#### مراجع

- [1] A.N. Khan, B.A. Ahmed, *Angewandte Chemie International Edition*, **72**, 2015, 1207.