

# بررسی اثر نانوذرات سیلیکا بر اندازه و توزیع ذرات لاتکس ترپلیمر اکریلیک /

## نانوسیلیکا و خواص سطحی آن

حسین سلیمانی، روح الله باقری، احمد اسدی نژاد

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۵/۰۱ - پذیرش مقاله: ۹۷/۰۲/۳۱)

### چکیده

پوشش‌های پلیمری بر پایه اکریلیک به دلیل کاربری متنوع دارای اهمیت زیادی هستند. بمنظور تقویت این پوشش‌ها به لحاظ خواص سطحی، فیزیکی و مکانیکی، اقدامات زیادی صورت می‌گیرد از جمله استفاده از نانوذرات برای تهیه پوشش‌های نانوساختار اکریلیکی با استفاده از پلیمریزاسیون امولسیون است. در این پژوهش، هدف، بررسی اثر نانوذرات سیلیکا بر واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی و برهمکنش‌های سطحی این نانوذرات با ذرات لاتکس است. علاوه بر این اثر نانوذرات سیلیکا بر درصد تبدیل نهایی، درصد لخته واکنش و اندازه ذرات و توزیع اندازه آن‌ها در لاتکس مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج حاصل آزمون تفرق نور پویا، نشان دهنده تغییر در اندازه و ذرات پلیمر با تغییر در غلظت نانوذرات سیلیکا بودند بنحوی که افزودن نانوذرات سیلیکا در طی واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی موجب پهن شدن و بزرگ شدن اندازه ذرات لاتکس شده است. در تمامی نمونه‌های سنتز شده باوجود نانوذرات سیلیکا میزان تبدیل بالاتر از ۹۵٪ و میزان لخته کمتر از ۰.۲٪ بدست آمد که حاکی از انتخاب فرمولاسیون مناسب و شرایط مطلوب است. پس از تهیه فیلم از لاتکس سنتز شده آزمون‌های چسبندگی کراس-کات، سختی مدادی و زاویه تماس برای بررسی خواص سطحی نانوکامپوزیت بکار گرفته شدند.

واژه‌های کلیدی: پلی (متیل متاکریلات-بوتیل اکریلات-اکریلیک اسید)/ نانوسیلیکا، پلیمریزاسیون امولسیونی، رزین اکریلیک پایه آب، خواص سطحی.

## Investigation of The Effect of Nanosilica Particles on the Particle Size and Distribution of Acrylate Terpolymer/Nanosilica Latex and Surface Properties

Hossein Soleimani, Rouhollah Bagheri, Ahmad Asadinezhad  
Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology  
8415683111, Esfahan, Iran

(Received 23 July 2017, accepted 21 May 2018)

### Abstract

Acrylic-based polymer coatings are of paramount importance owing to their versatile potential applications. In order to improve various properties of such coatings, different attempts are usually carried out, among which is to employ nanoparticles, which results in nanostructured acrylic coatings. In this study, the effect of silica nanoparticles on emulsion polymerization reaction and surface interaction of nanoparticles with latex particles has been investigated. In addition, the effect of silica nanoparticles on final conversion percentage, reaction coagulum percentage and particle size and distribution of latex has been evaluated. The results of dynamic light scattering analysis showed a change in the size of polymer particles along with a change in the concentration of silica nanoparticles. Therefore, the addition of silica nanoparticles during the emulsion polymerization reaction broadens the size distribution of the latex particles. In all synthesized samples, in spite of the presence of silica nanoparticles, the conversion percentage was higher than 95%, and the amount of coagulum was less than 0.2%, indicating the choice of suitable formulation and favorable conditions. Subsequently, the synthesized latex film was made; Cross-Cut adhesion tests, pencil hardness, and contact angle were used to study the surface properties of the nanocomposite.

**Keywords:** Emulsion polymerization, nanosilica particles, poly (methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-acrylic acid), surface properties, water-based acrylic resins.

**E-mail of Corresponding author:** asadinezhad@cc.iut.ac.ir.

## مقدمه

نانوکامپوزیت‌های مذکور در مقیاس صنعتی می‌شود. به همین علت هنوز هم نیاز به تحقیقات گسترده در زمینه روش‌های سنتز با صرفه اقتصادی و مقیاس‌پذیری نانوکامپوزیت‌ها از جمله نانوکامپوزیت‌های اکریلیک/سیلیکا وجود دارد [۶]. استراتژی خوراک‌دهی نیمه‌پیوسته این امکان را می‌دهد که مونومرها بصورت پیوسته یا در بازه‌ای مشخص بصورت خالص یا امولسیون شده به راکتور اضافه شوند. از مزایای دیگر پلیمریزاسیون امولسیونی نیمه‌پیوسته؛ کنترل حرارت تولید شده در حین واکنش و کنترل ترکیب درصد کوپلیمر است که در اصطلاح شرایط "گرسنگی مونومر"<sup>۴</sup> را ایجاد می‌کند. همچنین جرم مولکولی و اندازه ذرات لاتکس با استفاده از این راهبرد قابل کنترل هستند [۸،۷].

در این پژوهش ترپلیمریزاسیون امولسیونی نیمه پیوسته دانه‌ای<sup>۵</sup> مونومرهای متیل متاکریلات، بوتیل اکریلات و اکریلیک اسید در حضور نانوذرات خالص سیلیکا (اصلاح نشده) بمنظور ساخت نانوکامپوزیت پلی (متیل متاکریلات- بوتیل اکریلات- اکریلیک اسید)/سیلیکا تا درصدهای ۱، ۲ و ۳٪ وزنی نانوسیلیکا انجام شده است که از لحاظ اقتصادی و مقیاس‌پذیری فرآیندی مطلوب است. همچنین در این درصدها امکان کلوخه شدن نانوذرات کم بوده و انتقال آسان‌تر به راکتور در حین واکنش به دلیل ویسکوزیته متوسط، چندان دشوار نیست. از آنجایی که اندازه و توزیع ذرات از مهم‌ترین شاخصه‌ها در تولید و استفاده رزین‌های پایه آبی هستند؛ در این پژوهش اثر نسبت امولسیفایرها و غلظت نانوذرات سیلیکا بر اندازه و توزیع ذرات لاتکس برای نخستین بار مورد ارزیابی و بحث قرار گرفته است.

امروزه امولسیون‌های اکریلیک پایه آبی (لاتکس اکریلیک) در بسیاری از پوشش‌های تزئینی ساختمانی<sup>۱</sup> و ترافیکی بعنوان رنگ‌پایه<sup>۲</sup> مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله دلایل استفاده گسترده از آن‌ها کاهش چشم‌گیر آلاینده‌گی محیطی (مقدار مواد فرار آلی بسیار کم) و قیمت پایین را می‌توان نام برد. فیلم حاصل از امولسیون‌های اکریلیک خواص بسیار خوبی مانند مقاومت بالا در برابر شرایط جوی، سختی، مقاومت در برابر پرتو فرابنفش و براقیت بالا از خود نشان می‌دهد [۴-۱]. مشارکت مواد معدنی با ابعاد نانومتری در پوشش‌های آلی یکی از رایج‌ترین راهکارها برای ساخت پوشش‌های نانوکامپوزیتی است [۵]. در طول دهه‌های اخیر انواع مختلفی از نانوذرات به پوشش‌های آلی اضافه شده‌اند که از جمله آن‌ها نانورس‌ها، اکسیدهای معدنی، نانولوله کربن و سیلسسکوئی اکسان‌های الیگومری چندوجهی<sup>۳</sup> هستند. از این بین نانوذرات سیلیکا بعنوان یک تقویت کننده پرمصرف بمنظور بهبود خواص پوشش‌های آلی مانند سختی در ابعاد میکرو و ماکرو، افزایش‌دهنده مقاومت سایشی، مقاومت در برابر خراش و مدول یانگ بشمار می‌روند. علاوه بر این کرنش شکست را کاهش می‌دهند [۶]. خواص این نانوکامپوزیت‌ها بطور قابل توجهی تحت تأثیر دو عامل توزیع نانوذرات و برهمکنش جزء معدنی و آلی است. از جمله روش‌های مرسوم برای رسیدن به پراکنش و توزیع مناسب نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلیمر؛ انجام عملیات اصلاح سطح بر روی سطح این نانوذرات است. با این حال واضح است که اصلاح سطح فرآیندی زمانبر و پرهزینه است که مانع تولید

<sup>4</sup> monomer-starved condition<sup>5</sup> seeded semi-batch emulsion polymerization<sup>1</sup> architectural decorative coatings<sup>2</sup> binder<sup>3</sup> Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)

برش‌های قبل بر سطح فیلم ایجاد شد. سپس چسب نواری مخصوص روی برش‌های ایجاد شده چسبانده شده و بسرعت با زاویه ۱۸۰ درجه از فیلم جدا شد و طبق الگوهای استاندارد میزان چسبندگی گزارش شد. برای سنجش سختی ابتدا مانند حالت قبل فیلمی از لاتکس روی ورق فولادی نورد سرد اعمال شد؛ و مطابق با استاندارد ASTM D3363 آزمون سختی مدادی انجام شد به این صورت که ابتدا مدادهای ساخت شرکت Faber-Castell آلمان تهیه و طبق روش استاندارد تراشیده و آماده شدند. از سخت‌ترین تا نرم‌ترین مداد با زاویه ۴۵ درجه نسبت به سطح نمونه با سرعت و فشار یکنواخت کشیده شد و مدادی که نتواند ۳ mm برش یا پارگی در فیلم ایجاد کند بعنوان سختی آن فیلم گزارش شد (۳ بار تکرار). لازم به ذکر است که شرایط محیطی دمای و رطوبت نسبی به ترتیب  $23 \pm 2$  °C و  $50 \pm 5$ ٪ بود.

#### ساخت پیش‌امولسیون

در ابتدا بمنظور ساخت پیش‌امولسیون، امولسیفایرهای NP20 و SDS با نسبت وزنی دو به یک در ۳۴ گرم آب بدون یون با دور همزن ۵۰۰ rpm حل شده و سپس نانوذرات با درصدهای وزنی ۱، ۲ و ۳ نسبت به کل مونومر در محلول امولسیفایر توسط امواج مافوق صوت با قدرت ۱۰۰ وات به مدت ۳۰ دقیقه پخش شدند و پس از آن مخلوط مونومر به آرامی با همزدن با دور rpm ۱۵۰۰ به ظرف پیش‌امولسیون افزوده شد.

#### پلیمریزاسیون امولسیونی درجای نیمه پیوسته

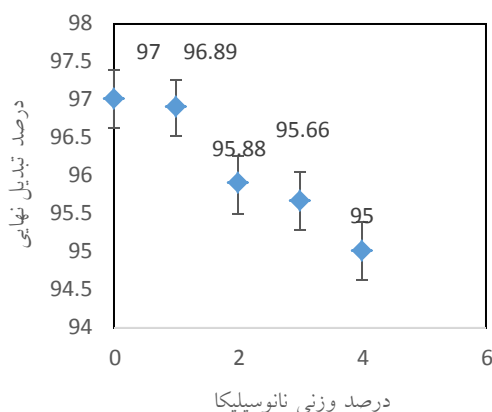
واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی مونومرهای اکریلیک در حضور نانوذرات سیلیکا در یک راکتور شیشه‌ای چهاردهانه دارای ورودی گاز نیتروژن، کندانسور، دماسنج و چکاننده دوقلو بمنظور خوراک‌دهی نیمه پیوسته طبق مراحل پیش رو انجام شد. ابتدا ۱۰٪ وزنی مقدار کل امولسیفایر و ۰.۶ گرم سدیم بی‌کربنات در ۱۱۴ گرم آب بدون یون به همراه ۱۳ گرم از مخلوط مونومر به راکتور افزوده شد. دور همزن ۳۰۰ rpm بوده و pH توسط

#### مواد و روش‌ها

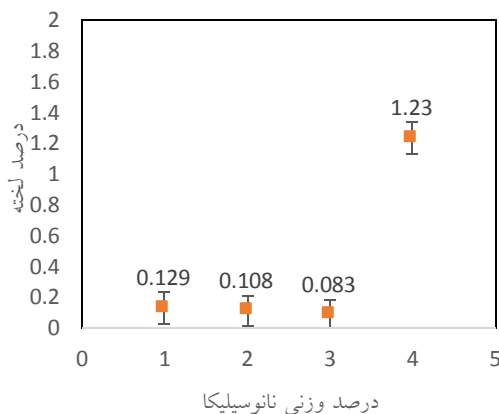
مونومرهای متیل متاکریلات (شرکت BASF آلمان)، بوتیل اکریلات و اکریلیک اسید (شرکت LG کره)، نونیل فنول اتوکسیلات ۲۰ مول (NP20) (شرکت اصفهان کوپلیمر، ایران) بعنوان امولسیفایر غیریونی، سدیم دودسیل سولفات (SDS) بعنوان امولسیفایر آنیونی (شرکت Beijing چین)؛ آغازگر رادیکالی آمونیم پرسولفات (APS) (شرکت Tianjin چین)، سدیم هیدروکسید (NaOH) سدیم هیدروژن کربنات ( $\text{NaHCO}_3$ ) و محلول ۲۵٪ آمونیاک ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) بعنوان بافر و تنظیم‌کننده pH همگی ساخت شرکت مرک آلمان، پودر نانوسیلیکا با اندازه ذرات ۲۰-۳۰ نانومتر (شرکت فدک نانو پویان، اصفهان، ایران) و آب بدون یون بدون هرگونه خالص‌سازی؛ برای انجام پلیمریزاسیون امولسیونی نیمه پیوسته مورد استفاده قرار گرفتند. دستگاه اندازه‌گیری اندازه و توزیع ذرات (پراکندگی نور پویا) مدل (VASCO-3, Cordouan co.) با قابلیت اندازه‌گیری در محدوده ۱-۶۰۰۰ nm ساخت سال ۲۰۱۴ فرانسه و نرم‌افزار (Cordouan Technologies NanoQ) واقع در آزمایشگاه تخصصی سنجش اندازه و توزیع ذرات اصفهان برای بررسی اندازه و توزیع ذرات لاتکس مورد استفاده قرار گرفت. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XI30 Philips (دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان) بمنظور بررسی ریزساختار نمونه‌های ساخته شده بکار گرفته شد. برای بررسی میزان چسبندگی فیلم حاصل از لاتکس با توجه به ASTM D3359 ابتدا فیلم توسط فیلم کش بر زیرآیند فولادی نورد سرد اعمال شد و توسط شابلون مخصوص طراحی شده (با برش لیزر) طبق استاندارد مذکور و با تیغ کاملاً تیز (به مقداری که به زیرآیند برسد) ۶ ردیف برش با فاصله ۲ mm و ۶ ردیف مشابه دیگر در حالت عمود بر

<sup>6</sup> Dynamic light scattering analyzer (DLS)

امولسیفایرهای SDS و NP20 کارایی بهتری نسبت به امولسیفایر مورد استفاده در پژوهش مذکور را داراست. درصد لخته با افزودن یک درصد نانوسیلیکا از ۰.۰۴ به ۰.۱۲۹٪ افزایش پیدا کرده است (نسبت به حالت بدون نانوذره) اما در نمونه‌های لاتکس نانوکامپوزیتی حاوی ۳،۲،۱٪ نانوسیلیکا تغییر چندانی با افزوده شدن درصد نانوسیلیکا مشاهده نشد که با نتایج حاصل از پژوهش رومو- اوربیه و همکاران مطابقت دارد.



شکل ۱ درصد تبدیل نمونه‌های نانوکامپوزیتی بر حسب درصد وزنی نانوذرات سیلیکای موجود در نمونه‌ها.



شکل ۲ درصد لخته نمونه‌های نانوکامپوزیتی بر حسب درصد وزنی نانوذرات سیلیکای موجود در نمونه‌ها.

#### اثر نانوسیلیکا بر اندازه و توزیع ذرات لاتکس

مکانیسم پلیمریزاسیون امولسیون زمانی که در حضور نانوذرات معدنی انجام شود پیچیده‌تر خواهد شد؛

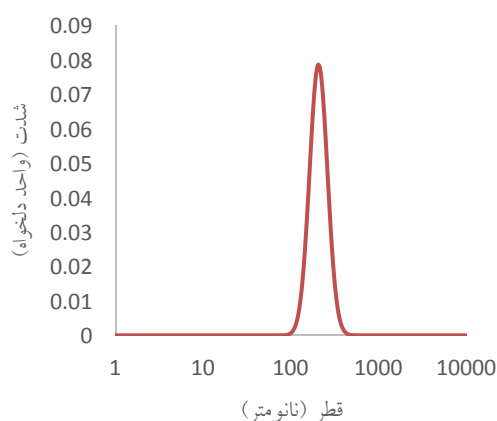
آمونیاک روی ۹ تنظیم شد. زمانی که دمای راکتور به ۸۰°C رسید؛ ۵ گرم از محلول آغازگر (۰.۸ w/w) به راکتور اضافه شده و واکنش آغاز شد. پس از گذشت ۲۰ دقیقه باقیمانده محلول آغازگر و پیش امولسیون طی ۳ ساعت به راکتور اضافه شد و پس از پایان خوراک یک ساعت دیگر به سیستم زمان داده شد تا مونومرهای باقیمانده مصرف شوند. برای تعیین درصد تبدیل مونومر از درصد جامد، مقدار معینی از نمونه روی سه فویل آلومینیومی توزین شده و به مدت ۵ ساعت در دمای ۵°C در آن قرار گرفت تا اجزای فرار خارج شود، سپس با توزین نمونه‌ها (لاتکس خشک شده و لاتکس تر) درصد جامد بدست آمد و میانگین سه نمونه گزارش گردید. درصد تبدیل بر اساس درصد جامد و وزن کل مونومرها، لاتکس و مواد جامد غیر فرار محاسبه شد. برای محاسبه درصد لخته، مواد موجود در صافی، جداره راکتور و همزن درون فویل آلومینیومی ریخته شده و در آن با دمای ۸۵°C خشک گردید. سپس درصد لخته شونده بر اساس نسبت وزن لخته به وزن کل لاتکس محاسبه شد.

#### نتایج و بحث

##### اثر نانوسیلیکا بر درصد تبدیل و درصد لخته

نمودار شکل ۱ نشان می‌دهد که با اضافه شدن نانوسیلیکا به محیط واکنش مقدار درصد تبدیل افت پیدا خواهد کرد چون نانوذرات با جلوگیری از ورود رادیکال‌ها از فاز آبی به درون مایسل‌ها موجب کند شدن واکنش و در نتیجه کاهش درصد تبدیل نهایی می‌شوند. باین‌حال درصد تبدیل نهایی در نمونه لاتکس حاوی ۳٪ نانوسیلیکا در پژوهش رومو- اوربیه و همکاران [۹] برای نانوکامپوزیت پلی (متیل متاکریلات- بوتیل اکریلات- اکریلیک اسید)/ سیلیکا حدود ۸۴٪ بوده در حالی که در پژوهش حاضر در نمونه حاوی ۳٪ سیلیکا؛ درصد تبدیل بالای ۹۵٪ مشاهده شده است که نشان می‌دهد استفاده از ترکیب

شکل ۴ نشان می‌دهد اندازه و توزیع ذرات لاتکس با افزودن نانوسیلیکا دچار تغییرات زیادی شده است از جمله این‌که نمودار توزیع ذرات به سمت راست انتقال پیدا کرده (نشان‌دهنده بزرگ شدن ذرات) و پهن‌تر شده است. از طرفی جمعیت ذرات کوچک نیز بیشتر شده و  $z$ -average کاهش یافته است. می‌توان این‌طور توضیح داد که با افزایش غلظت نانوذرات سیلیکا احتمال جذب این ذرات بر سطح ذرات لاتکس بیشتر شده که در نهایت موجب افزایش قطر ذرات لاتکس پلی (متیل متاکریلات - بوتیل اکریلات - اکریلیک اسید) / سیلیکا خواهد شد [۱۴] و یا شاید بخشی از نانوذرات در واکنش شرکت نکرده‌اند و با تجمع کنار هم کلوخه شده‌اند [۱۵]. علت کلوخه‌ای شدن در خصوص نانوذرات سیلیکا انرژی سطح بالا به دلیل سطح ویژه زیاد است.



شکل ۳. منحنی اندازه و توزیع ذرات لاتکس اکریلیک خالص.

بخصوص از این جهت که ذرات در مقیاس نانو هستند. با اضافه کردن نانوذرات سیلیکا به محلول حاوی امولسیفایر غیر یونی NP20 زنجیره‌های نسبتاً بلند پلی (اتیلن اکساید) در اثر پیوندهای هیدروژنی بر سطح نانوذرات سیلیکا به صورت فیزیکی جذب خواهند شد و بخش عمده‌ای از آن را می‌پوشانند [۱۰]. در پلیمریزاسیون امولسیون مکان‌های اصلی هسته گذاری هم در فاز آبی یا در مایسل‌های متورم شده هستند؛ در حضور نانوذرات معدنی در فاز آبی سطح آن‌ها نیز می‌تواند بعنوان مکان دیگری برای هسته‌گذاری ذرات باشد؛ بنابراین نانوذرات معدنی از جمله نانوسیلیکا می‌توانند تغییرات قابل توجهی بر مکانیسم پلیمریزاسیون امولسیون و در نهایت اندازه و توزیع اندازه ذرات لاتکس‌های نانوکامپوزیتی ایجاد کنند [۱۱، ۱۲]. با توجه به فرمول‌بندی و شرایط پلیمریزاسیون امولسیونی در پژوهش حاضر احتمال حضور نانوذرات سیلیکا در سه ناحیه وجود دارد: (۱) در لخته با فرآیند تجمع<sup>۷</sup> درون رآکتور رسوب کرده‌اند (۲) ذرات آزادی که بعنوان دانه‌های اولیه<sup>۸</sup> در پلیمریزاسیون امولسیونی شرکت نکرده‌اند و (۳) ذراتی که در واکنش با ترپلیمرهای تشکیل شده در حین پلیمریزاسیون درگیر شده‌اند [۱۳].

در نمودار شکل ۳ که مربوط به لاتکس اکریلیک خالص است میانگین اندازه ذرات در حدود ۲۰۰ نانومتر با توزیعی باریک است؛ که نشان دهنده انجام صحیح پلیمریزاسیون امولسیونی نیمه پیوسته است. عبارتی دیگر یکی از مهم‌ترین اهداف انجام پلیمریزاسیون امولسیونی با استراتژی نیمه پیوسته علاوه بر کنترل پارامترهای سینتیکی بمنظور ایجاد کوپلمری با درصد ترکیب یکنواخت؛ جلوگیری از پدیده هسته گذاری ثانویه در طول واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی است که در این نمونه با موفقیت اجرا گردیده است. همان‌طور که نمودار

<sup>7</sup> Aggregation

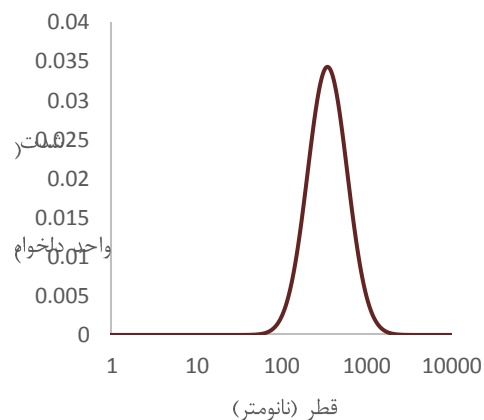
<sup>8</sup> Primary seeds

چسبندگی آن به سطوح است. البته باید ذکر گردد که یکی از محدودیت‌های آزمون چسبندگی cross-hatch عدم تشخیص میزان چسبندگی بالای 5B و کیفی بودن آن است. نتایج آزمون سختی مدادی برای نمونه‌های لاتکس اکریلیک و لاتکس نانوکامپوزیتی اکریلیک اعمال شده بر سطح فولاد نورد سرد (با ضخامت فیلم تر ۱۵۰ میکرون) بعد از خشک شدن کامل لاتکس (به مدت یک هفته) در جدول ۲ آورده شده است. لازم به ذکر است که سازگاری و چسبندگی نانوذرات سیلیکا در لاتکس به کمک آزمون بررسی پایداری طی یک دوره چند ماهه نیز انجام شده که جهت پرهیز از طولانی شدن مقاله از ذکر نتایج خودداری می‌شود. این آزمون بر اساس استاندارد ASTM D1649 توسط امولسیفایرهای غیر یونی انجام شد.

جدول ۲. نتایج آزمون سختی مدادی برای نمونه‌های لاتکس اکریلیک و لاتکس نانوکامپوزیتی اکریلیک.

نمونه	درصد وزنی نانوسیلیکا	نوع	سختی مدادی
AC-1	۰	ترپلیمر (MMA/BA/AA)	3B
ACN1	۱	ترپلیمر (MMA/BA/AA) - نانوسیلیکا	B
ACN2	۲	"	HB
ACN3	۳	"	F

بطور کلی سختی سطحی یک پوشش اکریلیک حاوی نانوذرات سیلیکا تحت تأثیر دو عامل دمای انتقال شیشه ای ( $T_g$ ) رزین و حضور نانوذرات سیلیکا در سطح است. افزایش هر کدام از این عوامل موجب افزایش سختی پوشش خواهد شد [۱۶]. با افزوده شدن نانوذرات سیلیکا در ماتریس ترپلیمر در حین پلیمریزاسیون نمونه‌های



شکل ۳. منحنی اندازه و توزیع ذرات لاتکس نمونه‌های نانوکامپوزیتی حاوی ۲٪ وزنی نانوسیلیکا.

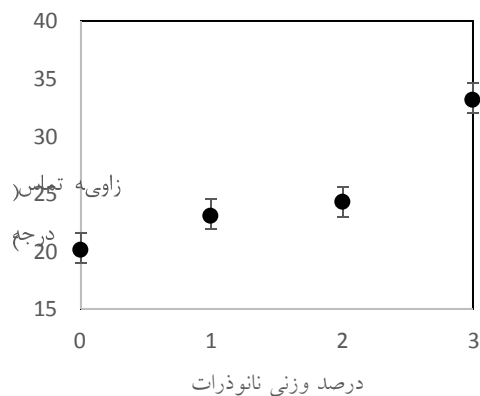
اثر نانوسیلیکا بر چسبندگی و سختی مدادی پوشش

نتایج آزمون چسبندگی cross-hatch برای نمونه‌های لاتکس اکریلیک و لاتکس نانوکامپوزیتی اکریلیک اعمال شده بر سطح فولاد نورد سرد (با ضخامت فیلم تر ۱۵۰ میکرون) بعد از خشک شدن کامل لاتکس (به مدت یک هفته) در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. نتایج آزمون چسبندگی برای نمونه‌های لاتکس اکریلیک و لاتکس نانوکامپوزیتی اکریلیک.

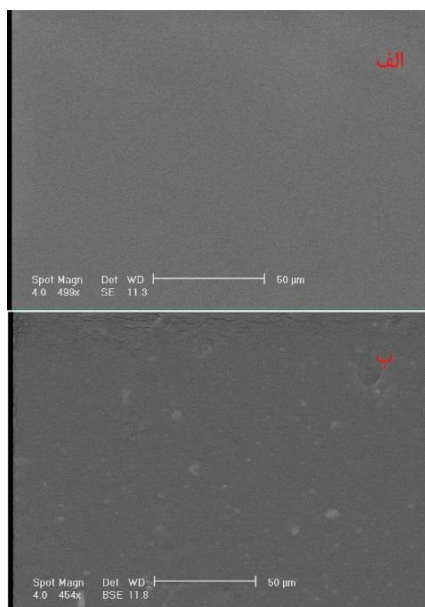
نمونه	درصد وزنی نانوسیلیکا	نوع	چسبندگی
AC-1	۰	ترپلیمر (MMA/BA/AA)	5B
ACN1	۱	ترپلیمر (MMA/BA/AA) - نانوسیلیکا	5B
ACN2	۲	"	5B
ACN3	۳	"	5B

نتایج این آزمون نشان می‌دهد که اثر اندازه و توزیع ذرات نمونه‌های مختلف بر روی چسبندگی برجسته نخواهد بود؛ بلکه ترکیب ساختاری پلیمر تعیین‌کننده میزان



شکل ۴. منحنی زاویه تماس قطره آب بر روی نمونه‌های

نانوکامپوزیتی برحسب درصد نانوسیلیکا.



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست

نمونه شاهد (بالایی) و نمونه حاوی ۲٪ نانوذرات سیلیکا (پایینی).

### نتیجه‌گیری

پوشش‌های پلی (متیل متاکریلات- بوتیل اکریلات- اکریلیک اسید)/ نانوسیلیکا با تکنیک پلیمریزاسیون امولسیون درجای نیمه‌پیوسته بدون هیچ گونه اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا با موفقیت تولید شدند. نتایج حاصل از آزمون DLS نشان دادند که با شرکت نانوذرات

اکریلیک (ACN1, ACN2, ACN3) تغییرات میزان سختی مدادی با افزایش درصد وزنی نانوذرات سیلیکا افزایش قابل ملاحظه‌ای نشان داد؛ بنحوی که در نمونه حاوی ۱٪ وزنی نانوسیلیکا نسبت به نمونه فاقد نانوسیلیکا سختی مدادی از 3B به B افزایش پیدا کرده و در نمونه حاوی درصد وزنی ۳٪ به F رسید. از جمله دلایل این افزایش سختی می‌توان به سختی بالای نانوذرات سیلیکا که در واقع موادی سرامیکی هستند و در ماتریس پلیمر ایجاد نواحی معدنی<sup>۹</sup> می‌کنند، اشاره کرد.

### اثر نانوسیلیکا بر آگریزی سطح

برای بررسی تغییرات خواص آگریزی- آبدوستی سطح فیلم‌های حاصل از نانوکامپوزیت‌های ساخته شده در این پژوهش با تغییر در غلظت نانوسیلیکا؛ آزمون زاویه تماسی برای نمونه‌های ACN3، ACN2، ACN1 و AC-2 بعنوان نمونه شاهد انجام شد. نتایج آزمون زاویه تماس نشان داد که خواص سطحی ترپلیمر اکریلیک با افزوده شدن نانوذرات سیلیکا بهبود یافته است. شکل ۵ زاویه تماس را به صورت تابعی از غلظت نانوسیلیکا نشان می‌دهد. با افزایش مقدار نانوسیلیکا در ماتریس نانوکامپوزیت زاویه تماسی روندی افزایش داشته است و از ۲۰ درجه در نمونه فاقد نانوسیلیکا (AC-2) به ۳۳ درجه در نمونه ACN3 رسیده است. این افزایش زاویه تماسی به چند دلیل می‌تواند روی دهد که بیشتر ناشی از کاهش آبدوستی سطح به دلیل تغییرات شیمی فیزیک سطح است. مقایسه تصاویر SEM از سطح شکست نمونه حاوی ۲٪ نانوذره با نمونه فاقد نانوذره نشان دهنده تغییراتی در مورفولوژی سطح شکست در نمونه‌های حاوی نانوذرات سیلیکا است (شکل ۶) که به دلیل وجود نانوذرات پدید آمده و می‌تواند انرژی سطح را به دلیل تغییر در ترکیب شیمیایی سطح نیز تغییر دهد.

<sup>9</sup> Inorganic domains

6. S. Ghosh and N. Krishnamurti, *Preparation and properties of UV-curable polyurethane methacrylate cationomers and their use as adhesives*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 40(2001)539-559.
7. B. Li and B. Brooks, *Semi-batch Processes for Emulsion Polymerisation*, Polymer international, 29(1992)41-46.
8. A. R. Mahdavian, M. Ashjari and A. Bayat Makoo, *Preparation of poly (styrene-methyl methacrylate)/SiO<sub>2</sub> composite nanoparticles via emulsion polymerization. An investigation into the compatibilization*, European Polymer Journal, 43(2007)336-344.
9. A. Romo-Urbe, J. A. Arcos-Casarrubias, M. L. Hernandez-Vargas, A. Reyes-Mayer, M. Aguilar-Franco and J. Bagdhachi, *Acrylate hybrid nanocomposite coatings based on SiO<sub>2</sub> nanoparticles by in-situ batch emulsion polymerization*, Progress in Organic Coatings, 97(2016)288-300.
10. B. Midmore, *Synergy between silica and polyoxyethylene surfactants in the formation of O/W emulsions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 145(1998)133-143.
11. A. J. Paine, F. M. Pontes and K. A. Moffat, *Starve fed emulsion polymerization process*, 1995: Google Patents.
12. A. Romo-Urbe, J. Arcos-Casarrubias, A. Reyes-Mayer and R. Guardian-Tapia, *Acrylate hybrid nanocomposite coatings based on SiO<sub>2</sub> nanoparticles. In-situ semi-batch emulsion polymerization*, European Polymer Journal, 76(2016)170-187.
13. S. Sugii and H. Motozaki, *Acrylic Emulsion Adhesives*, Technology on Adhesion & Sealing(Japan), 36(1992) 14-19.
14. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Polymer nanocomposites: status and opportunities*, MRS bulletin, 26(2001) 394-401.
15. K. D. Weiss, *Paint and coatings: a mature industry in transition*, Progress in Polymer Science, 22(1997)203-245.
16. H. Xia, C. Zhang and Q. Wang, *Study on ultrasonic induced encapsulating emulsion polymerization in the presence of nanoparticles*, Journal of applied polymer science, 80(2001)1130-1139.

سیلیکا در واکنش پلیمریزاسیون تغییرات اندازه ذرات و توزیع آن‌ها روند پیچیده‌تری داشتند بنحوی که جمعیت‌هایی از ذرات ریز و جمعیت‌هایی از ذرات درشت در انتهای فرآیند تولید شدند و PDI برای نمونه‌های ۱ و ۲٪ پهن گردید و سپس پهنای آن در ۳٪ کاهش یافت که به علت نقش نانوذرات در هسته گذاری و از طرفی ممانعت رشد ذرات لاتکس هست که منجر به افت درصد تبدیل نهایی واکنش هم شده است. چسبندگی (ASTM D3359) نمونه‌های ساخته شده در حد مطلوب 5B و سختی (ASTM D3363) نمونه‌های فاقد نانوسیلیکا در محدوده 2B-3B نمونه‌های نانوکامپوزیتی تا F برای نمونه ۳٪ افزایش پیدا کرد درحالی که چسبندگی و سختی برای نمونه شاهد به ترتیب 5B و 2B بودند.

#### مراجع

1. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media: 1. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene*, Journal of Colloid and Interface Science, 197(1998)293-308.
2. Z. Chen, Y. Zhang, Y. Liu, L. Duan, Z. Wang, C. Liu, Y. Li and P. He, *Nonionic surfactant-stabilized raspberry-like polymer/silica nanoparticles latex with film formability*, Progress in Organic Coatings, 86(2015)79-85.
3. A. Dashtizadeh, M. Abdouss, H. Mahdavi and M. Khorassani, *Acrylic coatings exhibiting improved hardness, solvent resistance and glossiness by using silica nano-composites*, Applied Surface Science, 257(2011)2118-2125.
4. A. Dashtizadeh, M. Abdouss, H. Mahdavi, M. Khorassani and J. Hosseini, *Modification and improvement of acrylic emulsion paints by reducing organic raw materials and using silica nanocomposite*, Journal of Polymer Engineering, 33(2013)357-367.
5. S. Fatemi, M. K. Varkani, Z. Ranjbar and S. Bastani, *Optimization of the water-based road-marking paint by experimental design, mixture method*, Progress in organic coatings, 55(2006)337-344.