

SPB₁ and SPB_{1,2}: Synthesis and Determination of the Microstructure and Physical Properties

Mohammad Ali Semsarzadeh* and Milad Fardi

Polymer Engineering Group, Chemical Engineering Department, Tarbiat Modares University,
P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received 16 November 2013, accepted 4 February 2014

ABSTRACT

New nano-structures of silica namely SPB particles (silica mesoporous particles, prepared by sol-gel method using triblock copolymers as template) were successfully synthesized, in water/n-octane (co-solvent) system and acidic media. Tetraethoxysilane (TEOS) as silica precursor, ethanol as co-surfactant and mixture of two copolymers of PPG-*b*-PEG-*b*-PPG and PEG-*b*-PPG-*b*-PEG (Pluronic) as template were used. The prepared new mesoporous silica particles were characterized using nitrogen adsorption-desorption (BET), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) analyses. The obtained results indicated that the porosity of mesoporous materials and their surface properties could be improved by using a mixture of two copolymers as template. Also mixed triblock copolymers could adjust the pore size distribution of the mesoporous silica particles to a normal distribution. As confirmed by BET analysis, the mean pore diameters of SPB₁ and SPB_{1,2} silica particles were found to be 5.48 nm and 3.21 nm respectively. The specific surface area and pore volume for SPB_{1,2} silica particles also increased with mixed block copolymers ($S_{\text{BET}} = 632.36 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p = 0.342 \text{ cm}^3/\text{g}$) compared to SPB₁ particles ($S_{\text{BET}} = 577.27 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p = 0.231 \text{ cm}^3/\text{g}$). SEM results confirmed that the structures of these samples were spherical. Furthermore, the results also revealed that elimination of n-octane co-solvent from the reaction produced non-uniform large aggregates where the shape of particles changed from the spherical to non-spherical porous particles. These results showed that using a mixture of two triblock copolymers as template have outstanding effect on porosity, specific surface area, morphology, and microstructure of the new mesoporous silica particles.

Keywords:

synthesis,
mesoporous silica particles,
surfactant,
triblock copolymer,
co-solvent

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: semsarzadeh@modares.ac.ir

سنتز ذرات میان‌متخلخل جدید سیلیکای SPB_1 و $SPB_{1,2}$ و بررسی ریزساختار و خواص فیزیکی آنها

محمد علی سمسارزاده*، میلاد فردی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۹۲/۸/۲۵، پذیرش: ۹۲/۱۱/۱۵

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هفتم، شماره ۲،
صفحه ۱۷۱-۱۶۱، ۱۳۹۳
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

نانوساختارهای جدید سیلیکا با نام ذرات SPB (ذرات سیلیکونی تهیه شده به روش سل - ژل و با استفاده از قالب کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای) با موفقیت در سامانه آب - نرمال اکتان (کمک‌حلال)، در محیط اسیدی سنتز شدند. از تترا اتوکسی سیلان (TEOS) به عنوان منبع سیلیکا، اتانول به عنوان کمک‌عامل سطح فعال و مخلوط دو کوپلیمر $PPG-b-PEG-b-PPG$ و $PEG-b-PPG-b-PEG$ (پلورونیک) به عنوان قالب، استفاده شد. ذرات جدید سیلیکای میان‌متخلخل تهیه شده، با استفاده از آزمون‌های جذب و دفع نیتروژن (BET)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) شناسایی شدند. نتایج به دست آمده نشان داد، می‌توان با به کارگیری مخلوط دو کوپلیمر سه‌قطعه‌ای به عنوان قالب، تخلخل ذرات میان‌متخلخل و خواص سطحی آنها را بهبود بخشید. همچنین، مخلوط کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای می‌تواند توزیع اندازه حفره‌های ذرات میان‌متخلخل سیلیکا را به شکل توزیع نرمال تنظیم کند. مطابق با آزمون BET متوسط قطر حفره‌های ذرات سیلیکونی SPB_1 و $SPB_{1,2}$ به ترتیب $5/48$ و $3/21$ nm تأیید شد. استفاده از مخلوط کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای، سطح ویژه و حجم حفره را برای ذرات سیلیکونی $SPB_{1,2}$ ($V_p = 0/342 \text{ cm}^3/\text{g}$ ، $S_{BET} = 632/36 \text{ m}^2/\text{g}$) در مقایسه با ذرات $SPB_{1,2}$ ($V_p = 0/231 \text{ cm}^3/\text{g}$ ، $S_{BET} = 577/27 \text{ m}^2/\text{g}$) افزایش داد. نتایج SEM تأیید کرد، شکل‌شناسی این نمونه‌ها کروی شکل است. افزون بر این، حذف کمک‌حلال نرمال اکتان از محیط واکنش، انبوهه‌های بزرگ ناهمگنی را ایجاد می‌کند که منجر به تغییر شکل ذرات از کروی به غیرکروی متخلخل می‌شود. این داده‌ها نشان می‌دهد، استفاده از قالب مخلوط دو کوپلیمر سه‌قطعه‌ای اثر مهمی بر تخلخل، سطح ویژه، شکل‌شناسی و ریزساختار ذرات جدید میان‌متخلخل سیلیکا دارد.

واژه‌های کلیدی

سنتز،
ذرات سیلیکای میان‌متخلخل،
عامل سطح فعال،
کوپلیمر سه‌قطعه‌ای،
کمک‌حلال

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
semsarzadeh@modares.ac.ir

مقدمه

مواد متخلخل را می‌توان به روش‌های مختلف مانند اندازه خلل و فرج، شکل و روش‌های ساخت دسته‌بندی کرد. مؤسسه بین‌المللی IUPAC مواد متخلخل را براساس اندازه خلل و فرج آنها دسته‌بندی کرده است. طبق این دسته‌بندی، مواد متخلخل به سه گروه درشت‌متخلخل، میان‌متخلخل و ریزمتخلخل تقسیم می‌شوند. مواد با خلل و فرج و اندازه کوچک‌تر از ۲ nm را ریزمتخلخل، بزرگ‌تر از ۵۰ nm را درشت‌متخلخل و بین ۲ nm تا ۵۰ nm را میان‌متخلخل می‌گویند [۱، ۲]. اولین بار در سال ۱۹۹۲، پژوهشگران شرکت موبیل آمریکا روش تهیه مستقیم سیلیکای میان‌متخلخل را با ساختار منظم (M41S) ارائه کردند.

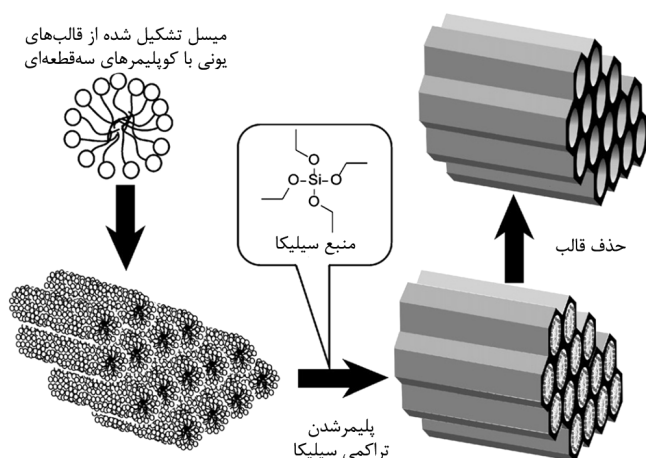
کاربردهای زیاد و متنوع این مواد منجر به گسترش و توسعه ساختارهای مختلفی از آنها شد که می‌توان به مواد میان‌متخلخل KIT، FDU، SBA-n، AMS و اشاره کرد (شکل ۱) [۳، ۴]. به‌طور کلی، برای ساخت ذرات متخلخل سیلیکا از قالب یا هدایت‌کننده ساختار استفاده می‌شود. مولکول‌های این مواد در حلال، با غلظتی بیش از غلظت بحرانی میسل (CMC) در کنار یکدیگر اجتماع کرده و میسل تشکیل می‌دهند [۵]. در فرایند ساخت ذرات متخلخل سیلیکا، انتخاب قالب مناسب بیشترین اثر را بر شکل و اندازه میسل‌های نهایی می‌گذارد. این مواد سطحی فعال دارند و سیلیکا می‌تواند روی سطح آنها جذب شده و شکل بگیرد [۶].

در ذرات میان‌متخلخل سیلیکا، اندازه حفره‌ها به‌طور عمومی به اندازه زنجیر آبگریز عامل سطح فعال بستگی دارد. عامل سطح فعال ممکن است از نوع یونی یا غیر یونی باشد. کopolymerهای قطعه‌ای از جمله مواد غیر یونی (خشتی) هستند که می‌توانند به‌عنوان قالب عمل کنند. همچنین، می‌توان از کopolymerهای قطعه‌ای سه‌تایی محلول در آب نیز استفاده کرد که در این حالت اندازه حفره‌های ذرات

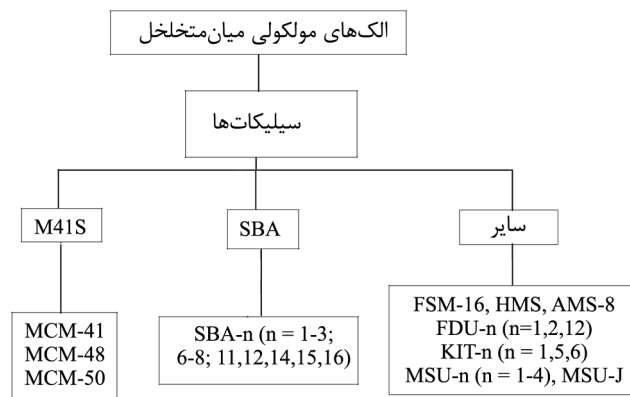
میان‌متخلخل تا ۳۰ nm نیز قابل افزایش است. بنابراین، از مزایای اصلی استفاده از کopolymerها به‌عنوان قالب می‌توان به ایجاد حفره‌های بزرگ‌تر و دیواره‌های ضخیم‌تر نسبت به سایر قالب‌ها اشاره کرد. پلی‌اتیلن اکسید، پلی‌متیل آکریلات و پلی‌استیرن پلیمرهایی هستند که به شکل دوقطعه‌ای و سه‌قطعه‌ای ممکن است، استفاده شوند [۷-۹]. از کopolymerهای قطعه‌ای برای ساخت ذرات میان‌متخلخل خانواده SBA (Santa Barbara amorphous type material) و از عامل سطح فعال سدیم دودسیل سولفات (نوع آنیونی) و آلکیل تری‌متیل آلومینیم هالید نظیر ستیل تری‌اتیل آمونیوم برمید و ستیل تری‌اتیل آمونیوم کلرید (نوع کاتیونی) که از ترکیبات غیر پلیمری هستند، به‌عنوان قالب در ساخت ذرات خانواده MCM استفاده می‌شود (شکل ۱) [۱۰، ۱۱]. پس از تشکیل میسل‌ها، در واکنشی مرحله‌ای با کاتالیزور اسیدی یا بازی، منبع سیلیکا پلیمر می‌شود و مونومر سیلیکا روی میسل‌ها قرار می‌گیرد. بدین ترتیب، ذرات سیلیکا شکل می‌گیرند. در مرحله پایانی با فرایند تکلیس، مولکول‌های قالب در اثر دمای زیاد تخریب شده و از بستر سیلیکا حذف می‌شوند. در نهایت آنچه باقی می‌ماند، ذرات میان‌متخلخل سیلیکاست [۱۲]. شکل ۲ به‌طور خلاصه فرایند تشکیل ذرات سیلیکای میان‌متخلخل MCM-41 را نشان می‌دهد [۱].

امروزه با کنترل شرایط محیطی واکنش و استفاده از قالب‌ها و کمک‌قالب‌های مختلف، ذراتی با شکل‌های متنوع از جمله لوله‌ای، کروی، تجمع توپی و فیلم نازک ساخته می‌شوند [۱۳-۱۵]. افزون بر این، با تغییر شکل و کنترل اندازه میسل اولیه، می‌توان ساختارهای مختلفی از منافذ با ابعاد مشخص را در ذرات میان‌متخلخل نهایی ایجاد کرد. به‌طور کلی، این ساختارها نوع مکعبی، شش‌وجهی و نامنظم هستند [۱۶-۱۸].

در این راستا، ساخت ذرات جدید SPB₁ برای اولین بار توسط



شکل ۲- روند تشکیل ذرات سیلیکای میان‌متخلخل MCM-41 [۵].



شکل ۱- دسته‌بندی کلی ذرات میان‌متخلخل سیلیکا [۱].

آزمون SEM به مدت ۲ min تا ۳ min از دستگاه پوشاننده ساخت شرکت BAL-TEC مدل SCDOOS برای ایجاد لایه‌ای از طلا به ضخامت ۲۰ nm تا ۳۰ nm استفاده شد. دستگاه TEM مدل EM 208 ساخت شرکت Philips برای مشاهده حفره‌ها و منافذ و بررسی شکل‌شناسی حفره‌ها به کار گرفته شد. برای انجام آزمون TEM، نمونه‌ها به‌طور یکنواخت تا ضخامت چند ده نانومتر نازک شدند، به‌طوری که قابلیت عبور پرتو الکترونی را داشته باشند. سپس، نمونه‌های پودری ذرات ساخته شده در اتانول به حالت تعلیق درآمد و با میکروپیت چند قطره از آن روی شبکه‌های مسی چکانده و در دمای محیط خشک شد. درنهایت، تصاویر ساختارهای ذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری مشاهده شد.

روش‌ها

ساخت ذرات SPB₁

۰/۵ g از کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PEG-PPG در ۴۸ mL آب یون‌زدوده، درون بالن حل شده و پس از انحلال کامل، ۳/۵ mL سیتریک اسید ۱ M به آن اضافه شد. پس از گذشت ۳۰-۲۰ min، مخلوطی از ۱۲ mL اتانول و ۱ mL نرمال اکتان به آن اضافه شد و ۱ h پس از آن ۱/۵ g از TEOS قطره‌قطره به مخلوط اضافه و pH مخلوط با اضافه کردن قطره‌قطره مقدار مناسب محلول سدیم سیترات ۱ مولار روی ۴/۵ ثابت شد. دمای مخلوط با حمام روغن روی ۶۰°C و سرعت همزن روی سرعت ۴۰۰ rpm تنظیم شد. شایان ذکر است، برای جلوگیری از تغییر حجم مخلوط طی واکنش، مبرد به بالن متصل بود (شکل ۳). پس از گذشت ۲۴ h از اضافه کردن آخرین جزء، ذرات تشکیل شده و مخلوط شیری‌رنگ به دست آمد. پودر سفیدرنگ تشکیل شده با فرایند مرکزگریزی جدا شده و سپس پنج مرتبه با آب یون‌زدوده شسته شد. در این مرحله برای خشک شدن کامل، محصول به مدت ۷ h تا ۹ h درون گرم‌خانه با دمای ۸۰°C قرار داده شد. پس از خشک شدن، برای فرایند تکلیس و حذف مولکول‌های قالب، پودر سیلیکا داخل بوتله چینی و درون کوره قرار داده شد. ابتدا با سرعت ۱°C/min، از دمای محیط تا ۵۰۰°C و سپس، ۵ h در آن دما قرار گرفت تا تمام مولکول‌های قالب حین فرایند تکلیس حذف شده و فقط حفره‌های حاصل از آنها باقی بماند و درنهایت ذرات میان‌متخلخل سیلیکا تشکیل شود [۶-۸].

ساخت ذرات SPB_{1,2}

در ساخت ذرات SPB_{1,2} از دو کوپلیمر سه‌قطعه‌ای به‌عنوان قالب استفاده شد. مخلوطی از ۰/۳۷۵ g PPG-PEG-PPG و ۰/۱۲۵ g

سمسارزاده و همکاران و طراحی و ساخت SPB_{1,2} برای اولین بار در این گزارش، ارائه شده است [۱۹]. هم‌زمان با این پژوهش، بررسی اثر عامل سطح‌فعال سیکلو هگزانون بر خواص سطحی و تخلخل دو ذره جدید SPB₁ و SPB_{1,2} نیز انجام شد [۲۰]. در این پژوهش، با استفاده از دو کوپلیمر سه‌قطعه‌ای تشکیل شده از واحدهای پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌پروپیلن گلیکول به‌عنوان قالب، دو نوع ذره SPB₁ و SPB_{1,2} ساخته شد. در روش‌های ساخت ذرات میان‌متخلخل سیلیکا، انتخاب روش و محیط ساخت، نوع قالب، کمک‌حلال و کمک‌عامل سطح‌فعال، خواص نهایی ذرات را بسیار تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین، استفاده از مخلوط کوپلیمرهای قطعه‌ای به‌عنوان قالب می‌تواند افزون بر دست‌یافتن به ساختارهای جدید سیلیکا، به‌عنوان عاملی مؤثر در کنترل و اصلاح ساختار ذرات نقش ایفا کند. همچنین، استفاده از اتانول به‌عنوان کمک‌عامل سطح‌فعال و کمک‌حلال نرمال اکتان، در یکنواخت کردن شکل ذرات و ساختار منافذ بسیار مؤثر بود. در فرایند ساخت ذرات، نسبت‌های مختلفی از اجزا به کار برده شد که پس از بررسی اثر این نسبت‌ها در بازده، ساختار و شکل ذرات، نسبت‌های مناسب گزارش شد. این ذرات جدید به علت داشتن سطح ویژه زیاد و منافذی با حجم زیاد و قطر کم برای استفاده در سامانه‌های رهایش دارو و نگه‌دارنده‌های کاتالیزوری و ساخت غشا بسیار مناسب‌اند [۲۱-۲۳].

تجربی

مواد

کوپلیمر سه‌قطعه‌ای ۹۹(PEG)۶۹(PPG)۹۹ (PEG) با نام تجاری Pluronic F 127 به شکل پودر سفید، ۱۴(PPG)۷(PEG)۱۴ (PPG) به شکل مایع غلیظ و سیتریک اسید از Sigma تهیه شدند. اتانول، سدیم سیترات و نرمال اکتان از Merck و تترا اتیل ارتو سیلیکات از Kruss تهیه شدند.

دستگاه‌ها

دستگاه BELSORP- mini II ساخت شرکت ژاپنی BEL Japan برای تعیین مشخصات فیزیکی و خواص سطحی ذرات میان‌متخلخل سیلیکا (در دمای ۷۷ K) به کار گرفته شد. سطح ویژه ذرات به روش BET و حجم حفره‌ها و ابعاد آنها به روش BJH (Barrett-Joyner-Halenda) محاسبه شد. برای بررسی شکل‌شناسی ذرات از میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) مدل XL 30 ساخت شرکت Philips هلند استفاده شد. همچنین، به منظور رسانا کردن سطح نمونه‌ها برای

جدول ۱- مشخصات تخلخل ذرات SPB₁ و SPB_{1,2}، نتیجه آزمون BET.

SPB _{1,2}	SPB ₁	کمیت
۶۳۲/۳۶	۵۷۷/۲۷	سطح ویژه، S_{BET} (m ² /g)
۰/۳۴۲	۰/۲۳۱	حجم کل حفره ها، V_p (m ³ /g)
۵/۴۸	۳/۲۱	قطر حفره ها، d_p (nm)

اندازه حفره ها، مقدار تغییرات حجم گاز جذب شده به تغییرات اندازه حفره ها به دست می آید که با رسم این پارامتر برحسب اندازه حفره ها، توزیع آن نیز محاسبه می شود. مقدار بیشینه این نمودار به عنوان متوسط اندازه حفره های محاسبه شده از روش BJH اعلام می شود. شکل نمودار یاد شده چگونگی توزیع اندازه حفره ها را در نمونه نشان می دهد [۲۴، ۲۵]. نتایج ریزساختار در جدول ۱ به طور خلاصه آمده است. همچنین، شکل و ساختار ذرات نیز در تصاویر SEM و TEM نشان داده شده است.

نتایج و بحث

اهمیت قالب در تشکیل میسل و اثر آن بر ریزساختار ذرات جدید میان متخلخل SPB₁ و SPB_{1,2}

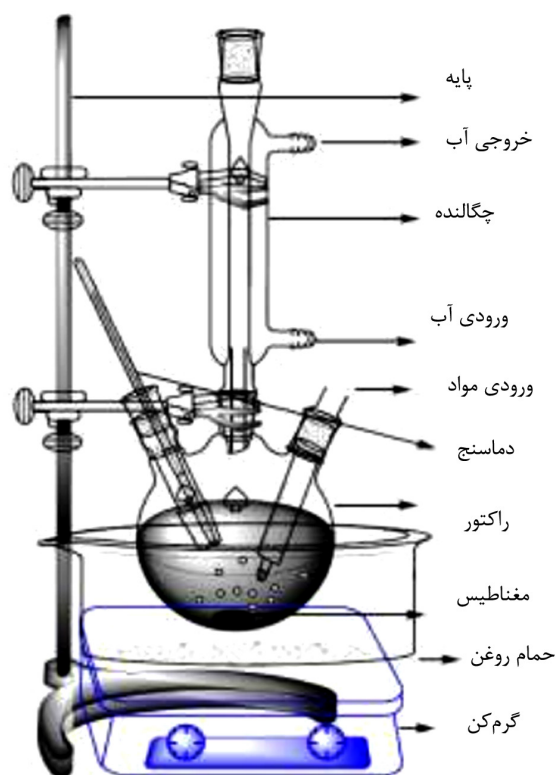
با انحلال کوپلیمر سه قطعه ای در حلال، میسل ها تشکیل می شوند. ولی در غلظت بسیار کم کوپلیمر سه قطعه ای، میسل ها تشکیل نمی شوند و زنجیرهای پلیمری به شکل پراکنده در حلال وجود دارند، که با افزایش غلظت، میسل ها به تدریج شکل می گیرند [۲۶]. این ناحیه مربوط به ناحیه بحرانی CMC است که با افزایش دما در سامانه کاهش می یابد. یعنی با افزایش دما، میسل ها سریع تر تشکیل می شوند [۲۷]. در ساخت ذرات میان متخلخل سیلیکا، کوپلیمرهای قطعه ای، نقش اساسی در ریزساختار ذرات میان متخلخل و کنترل اندازه آنها دارند. بنابراین، همواره باید غلظت مناسبی از قالب متناسب با دما و سایر شرایط محیط، وجود داشته باشد تا ذراتی با خواص مطلوب به دست آید. با تغییر ساختار قالب، شکل و نوع میسل نیز تغییر می یابد. شکل میسل تشکیل شده به وسیله کوپلیمرها به طول زنجیرها، نوع آنها و ترتیب قرارگرفتن مونومرها و قطعه ها وابسته است. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، میسل ها می توانند به شکل های مختلف تشکیل شوند.

شکل ۴ - الف زنجیر آزاد در محلول رقیق را نشان می دهد. از محلول PPG-b-PEG-b-PPG در آب حالت ۴- ج تشکیل می شود و

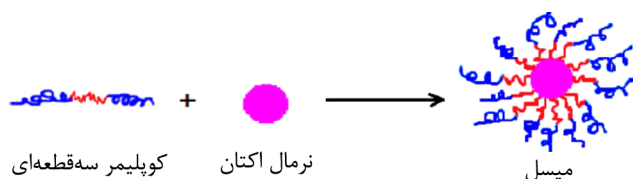
PEG-b-PPG-b-PEG در ۴۸ mL آب یون زدوده شده، درون بالن به خوبی حل و سپس ۴ mL سیتریک اسید ۱ مولار به آن اضافه شد. پس از گذشت ۳۰ min، مخلوطی از ۱۲ mL اتانول و ۲ mL نرمال اکتان به بالن اضافه و با افزودن مقدار مناسبی از محلول سدیم سیترات ۱ مولار، pH محلول روی ۴ ثابت شد. پس از آن به مدت ۲۴ h، بالن متصل به میرد در حمام روغن با دمای ۶۰°C، قرار داده شد. پس از این مدت، مخلوط شیرین رنگ حاصل جداسازی و خشک شده و سپس فرایند تکلیس به روش گفته شده در ساخت ذره SPB_{1,2} انجام شد. سامانه استفاده شده در ساخت ذرات در شکل ۳ نشان داده شده است.

شناسایی ریزساختار SPB₁ و SPB_{1,2}

برای شناسایی ریزساختارهای ذرات SPB₁ و SPB_{1,2} از آزمون BET استفاده شد. در این آزمون که از جذب و دفع نیتروژن روی ذرات استفاده می شود، قطر و سطح ویژه ذرات محاسبه شد. همچنین، حجم و توزیع اندازه منافذ به روش BJH محاسبه شد. در این روش، فواصل معینی برای اندازه حفره ها در نظر گرفته می شود. در این فاصله ها، براساس نظریه های جذب تک لایه یا چند لایه، مقدار سطح در تماس با نیتروژن و حجم نیتروژن جذب شده محاسبه می شود. بنابراین به غیر از محاسبه سطح و حجم حفره ها، در فاصله های معین از



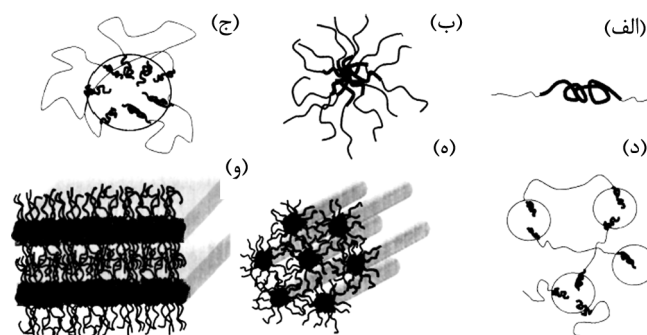
شکل ۳- سامانه ساخت ذرات سیلیکای میان متخلخل SPB.



شکل ۵- نقش کمک حلال نرمال اکتان در تشکیل میسل‌ها [۲۴].

کوپلیمر دارای قطعه‌های آبدوست و آبگریز از جنس همسان (ولی با طول متفاوت) هستند، در نهایت قطعه‌های آبدوست و آبگریز همسان دو کوپلیمر، در کنارهم منظم می‌شوند. تشکیل و اختلاط هر دو این قطعه‌ها در غلظتی مشخص (نسبت وزنی $\frac{PPGPEGPPG}{PEGPPGPEG} = \frac{3}{1}$)، حالت بهینه‌ای را به وجود می‌آورد. این نسبت وزنی، میسل جدیدی را با ریزساختاری جدید ایجاد می‌کند. همچنین در این حالت، تداخل میسل‌ها بسیار کمتر شده و میسلی به وجود می‌آید که با میسل‌های جداگانه تشکیل شده از هر یک از کوپلیمرها، تفاوت دارد. وجود کوپلیمر دوم نیز باعث کاهش تداخل میسل‌ها می‌شود و نظم و تفکیک حفره‌ها را بهبود می‌بخشد که این مطلب در ادامه بیشتر بحث و بررسی می‌شود. شایان ذکر است، در قالب‌های کوپلیمری، هرچه طول قطعه‌ها بلندتر باشد، شعاع میسل تشکیل شده نیز بیشتر می‌شود. در نتیجه، قطر حفره‌های ذرات نهایی بزرگ‌تر و به کوپلیمر با طول قطعه‌های بلندتر، وابسته‌تر خواهد بود [۲۷].

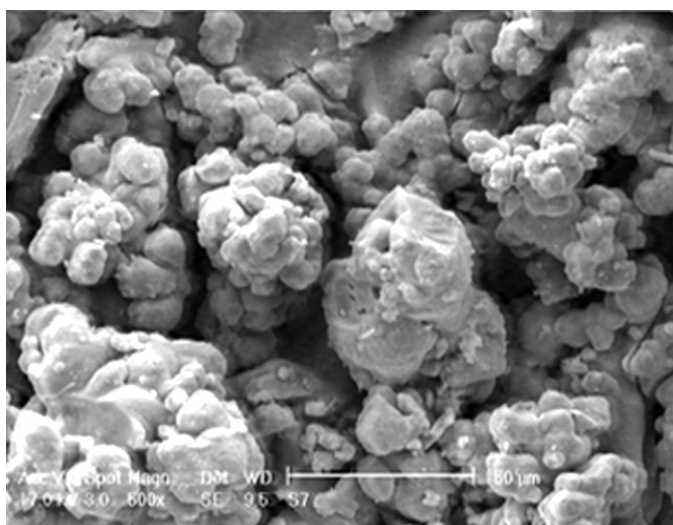
اثر الکل و کمک حلال نرمال اکتان در ساخت ذرات میان‌متخلخل جدید
فرایند تشکیل میسل‌ها را با عوامل دیگری نیز می‌توان تحت تأثیر قرار



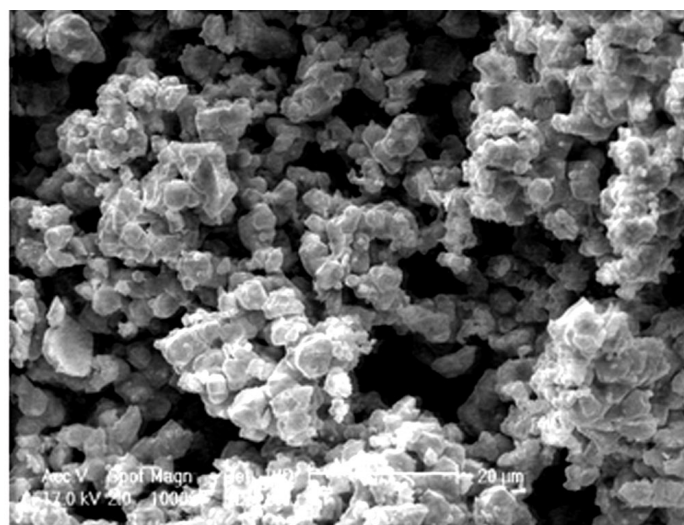
شکل ۴- (الف) زنجیر در حالت رقیق و آزاد، (ب) میسل تشکیل شده در حلال مناسب برای قطعه‌های دو طرف، (ج) میسل کروی تشکیل شده در حلال مناسب برای قطعه میانی، (د) شبکه میسل‌های مرتبط کروی در حلال مناسب برای قطعه میانی، (ه) میسل میله‌ای در حالت شش‌وجهی و (و) میسل لایه‌ای [۲۲].

شکل ۴- ب در آب، ساختار ۴-ب را تشکیل می‌دهد. برای کوپلیمرهای به شکل $PEG-b-PPG-b-PEG$ ، تشکیل میسل‌های میله‌ای منظم ۴-ه و صفحه‌ای ۴-و در شرایط غلیظ‌تر امکان‌پذیر است [۲۸]. همان‌طور که در ابتدا نیز اشاره شد، در ساخت ذرات میان‌متخلخل با ساختار شش‌وجهی (مانند MCM-41) از تجمع سطح‌های فعال به شکل ۴-ه استفاده شده است.

برای ساخت ذرات SPB_{۱,۲} که از دو کوپلیمر قطعه‌ای با یکدیگر و هم‌زمان به عنوان عامل سطح فعال، برای تشکیل میسل استفاده شده است، تشکیل میسل دشوارتر می‌شود. در این حالت، زنجیرها در تشکیل میسل با یکدیگر رقابت می‌کنند، ولی از آنجا که هر دو

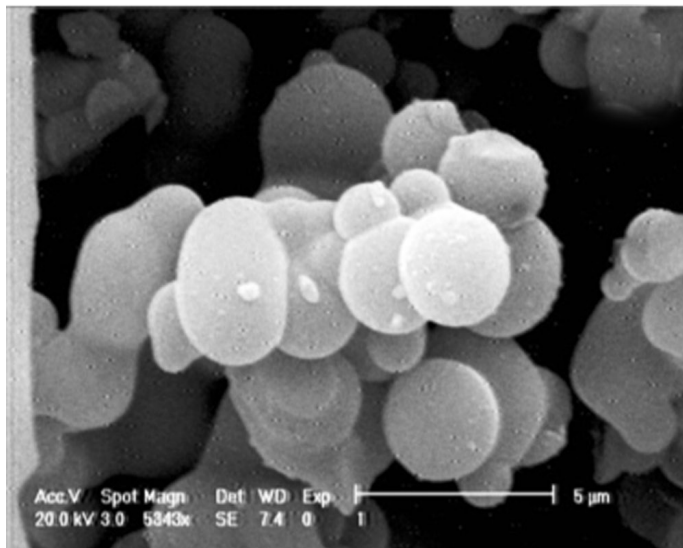


(ب)

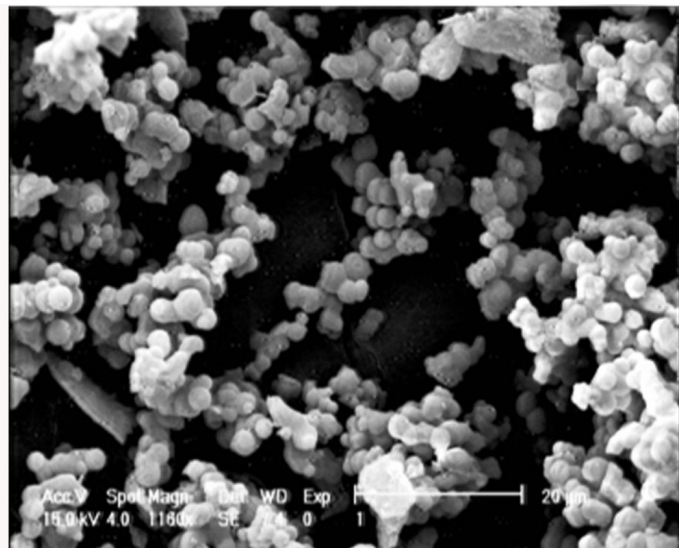


(الف)

 شکل ۶- تصاویر SEM مربوط به تجمع ذرات در غیاب کمک حلال: (الف) ذرات SPB_۱ در مقیاس ۲۰ μm و (ب) ذرات SPB_{۱,۲} در مقیاس ۵ μm.



(ب)



(الف)

شکل ۷- تصاویر SEM از نمونه $SPB_{1,2}$ در دو مقیاس $20\ \mu m$ و $5\ \mu m$.

$4\ \mu m$ است. شکل ۸ تصاویر TEM مربوط به نانوساختارهای ذرات SPB_1 و $SPB_{1,2}$ را نشان می‌دهد. این آزمون، ریزساختار دقیق ذرات میان تخلخل را نشان می‌دهد و همان‌طور که در این شکل نیز ملاحظه می‌شود، ذرات دارای نظم ساختاری درونی هستند.

حساسیت به دما

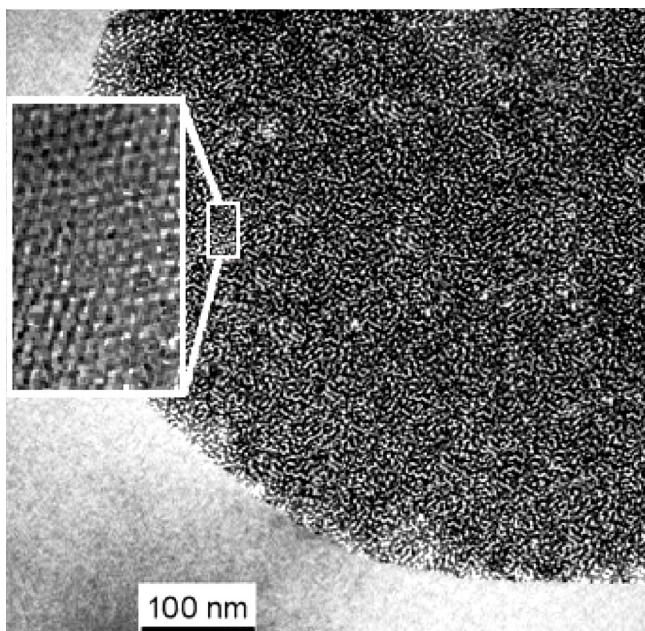
سامانه‌های ساخت نانوساختارهای ذرات SPB_1 و $SPB_{1,2}$ بیش از سامانه ساخت ذرات شناخته شده SBA-16 به دما حساس هستند. در ساخت ذرات جدید SPB در دماهای کمتر از $40^\circ C$ واکنش به کندی پیش می‌رود و پس از $24\ h$ فقط حدود 15% از TEOS واکنش می‌دهد. ولی در دمای $60^\circ C$ و شرایط گفته شده در بخش ساخت ذرات، تا 65% از TEOS به سیلیکا تبدیل می‌شود. در سامانه ساخت SBA-16، افزایش دما از $20^\circ C$ تا $60^\circ C$ ، افزایش بازده را از 13% تا 27% به دنبال دارد. شایان ذکر است، ذرات تشکیل شده در دمای $20^\circ C$ ، ذرات مفید متخلخل نیستند و واکنش تراکمی فقط از لحاظ شیمیایی پیشرفت می‌کند. افزون بر اثر کلی دما بر سینتیک واکنش‌ها، دما در تشکیل میسل‌ها نیز اثرگذار است. به‌طور کلی، ذرات یکنواخت‌تر در دمای بیشتر به دست می‌آیند [۱۸].

مشخصات تخلخل

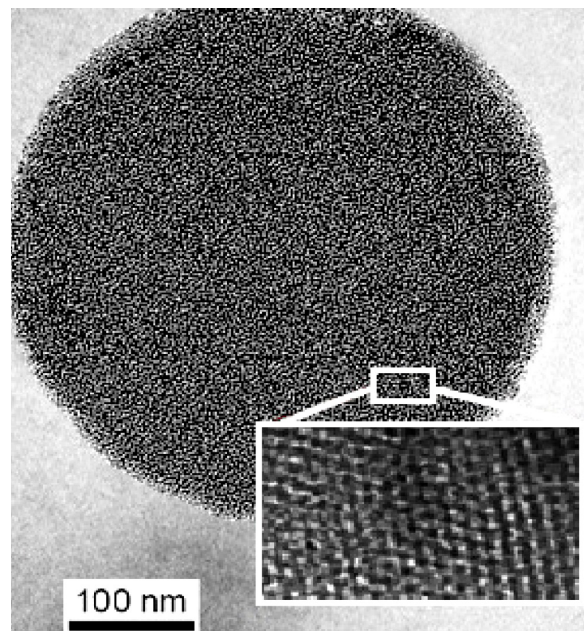
ذرات SPB_1 و $SPB_{1,2}$ با روش جذب و دفع نیتروژن (BET) دقیق بررسی شدند و اندازه حفره‌ها، حجم و سطح ویژه هر یک مشخص شد (جدول ۱). قطر متوسط منافذ در SPB_1 و $SPB_{1,2}$ به ترتیب

داد. یکی از آنها وجود نرمال اکتان است. استفاده از نرمال اکتان به عنوان کمک حلال در ساخت SPB_1 و $SPB_{1,2}$ ، باعث بهبود یکنواختی و کنترل اندازه ذرات می‌شود. چگونگی اثر این کمک حلال، در شکل گیری میسل‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود، زمانی که بخش آبگریز کوپلیمرهای قطعه‌ای به نرمال اکتان، نزدیک می‌شود، نرمال اکتان با انحلال آنها باعث نزدیکی این قطعه‌ها به یکدیگر می‌شود که در نتیجه، فرایند تشکیل میسل‌ها بهبود می‌یابد. افزودن کمک حلال نرمال اکتان نیز باعث کاهش مقدار CMC می‌شود و به دلیل جذب بخش‌های آبگریز کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای روی سطح خود، در نهایت میسل‌هایی با هسته مرکزی نرمال اکتان که بخش‌های آبگریز کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای به آن جذب شده، ایجاد می‌شود. این پدیده میسل‌ها را تا حدی بزرگ‌تر و کروی‌تر می‌سازد. وجود الکل اتانول در سامانه نیز منجر به کاهش چگالی بار میسل شده و با این کار، فرایند کنار هم قرار گرفتن میسل‌ها را سرعت می‌بخشد [۲۸]. افزایش غلظت الکل در سامانه تا مقداری ویژه، افزایش بازده کلی را به همراه دارد. ولی اگر غلظت بیش از این مقدار شود، اثرگذاری افزایش بیشتری نخواهد داشت [۲۹،۳۰].

در شکل ۶ اثر تغییرات حاصل از بود و نبود کمک حلال در شکل ذرات ساخته شده نشان داده شده است. با حذف کمک حلال، شکل ذرات نامنظم می‌شود و ذرات از حالت کروی خارج می‌شوند. نبود کمک حلال، منجر به تجمع ذرات شده و شکل ذرات را به سمت غیرکروی سوق می‌دهد. شکل ۷ نیز تصاویر SEM ذرات $SPB_{1,2}$ را نشان می‌دهد که ساختار کروی منظم دارند و اندازه آنها بین $2\ \mu m$ تا



(ب)

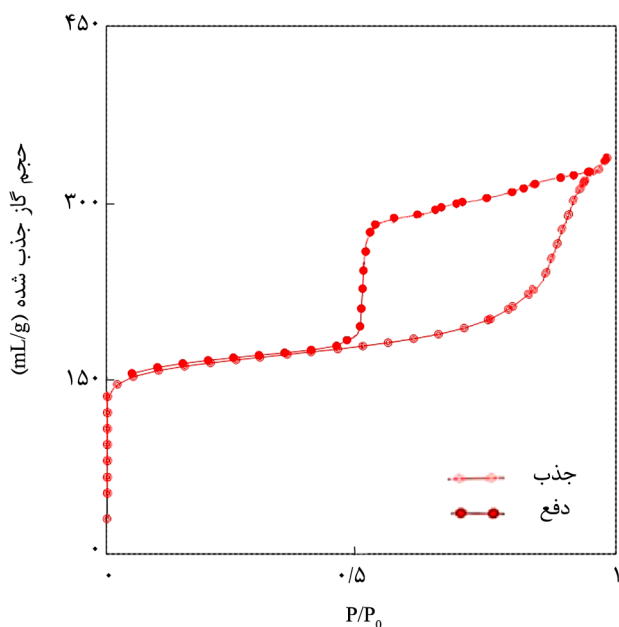


(الف)

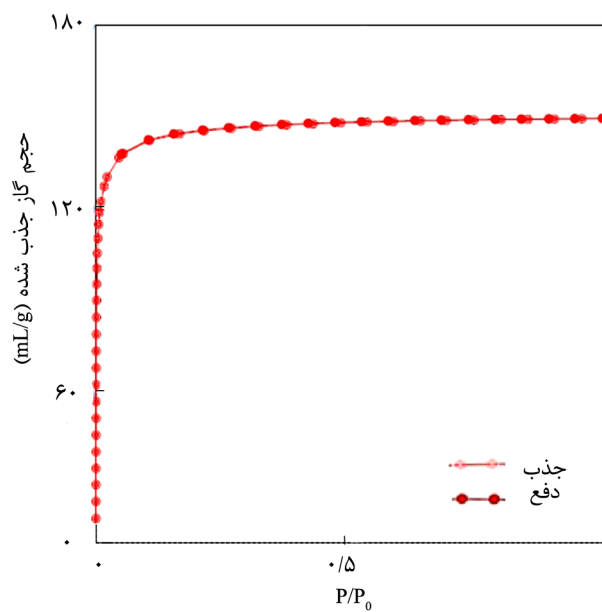
شکل ۸- تصاویر TEM از دو نوع ذره: (الف) SPB_1 و (ب) $SPB_{1,2}$.

نانومتر بیشتر نیست (بین ۳ nm تا ۶ nm). بنابراین، طبق تعریف IUPAC جزو ذرات میان‌متخلخل قرار می‌گیرند [۱]. نمودار جذب و دفع همدمای نیتروژن مربوط به دو ذره در شکل ۹ نشان داده شده است. SPB_1 رفتار نوع I دارد که مربوط به جامدات با منافذ ریز است و $SPB_{1,2}$ رفتار نوع IV نشان داده است. نوع IV رایج‌ترین رفتار ذرات

برابر ۲/۳ و ۵/۵ گزارش شد. درواقع، وجود کوپلیمر قطعه‌ای دوم باعث افزایش قطر حفره‌ها در ذرات $SPB_{1,2}$ شده است. کم‌بودن قطر حفره‌ها، کم‌شدن حجم منافذ را به دنبال دارد که به ترتیب مقادیر ۰/۲۳ و ۰/۳۴ cm^3/g برای SPB_1 و $SPB_{1,2}$ مشاهده شد. ولی، سطح فعال ذرات SBET زیاد است. قطر حفره‌ها در هر دو ذره از چند

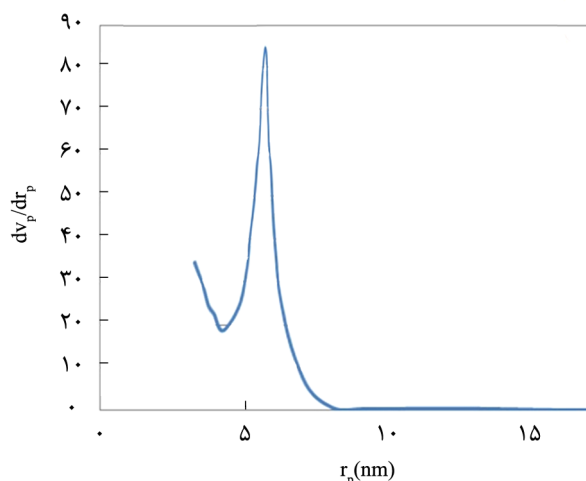


(ب)

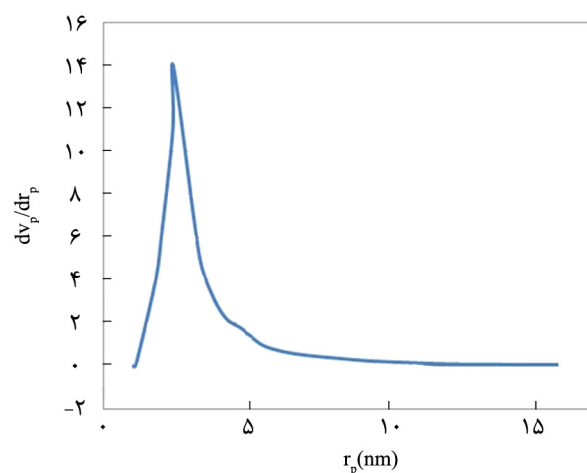


(الف)

شکل ۹ - نمودارهای همدمای جذب و دفع نیتروژن ذرات سیلیکای میان‌متخلخل: (الف) SPB_1 و (ب) $SPB_{1,2}$.



(ب)



(الف)

شکل ۱۰- نمودار توزیع اندازه قطر حفره‌های محاسبه شده به روش BJH برای ساختار ذرات: (الف) SPB_1 و (ب) $SPB_{1,2}$.

اثرگذار است، بحث تداخل حفره‌هاست. اگر حین فرایند تشکیل میسل‌ها، آنها مقداری با هم تداخل داشته باشند، در این شرایط برخی از حفره‌های نهایی ذرات، بزرگ‌تر از سایر حفره‌ها خواهد بود (هر چند که اکثریت حفره‌ها ریز باشند). اثر وجود این حفره‌های بزرگ، در بخش سطح ویژه ذرات خود را نشان می‌دهد. بدین ترتیب که وجود حفره‌های بزرگ در ساختار ذرات با وجود متوسط توزیع ریز حفره‌ها، باعث کاهش سطح ویژه می‌شود. این پدیده به احتمال قوی در ذره SPB_1 که از یک کوپلیمر در فرایند تشکیل میسل‌ها استفاده شده، رخ داده است. اما در ذره $SPB_{1,2}$ تداخل میسل‌ها کمتر است. به عبارت دیگر، در ذره $SPB_{1,2}$ که دارای حفره‌هایی با متوسط قطر بزرگ‌تر از ذرات SPB_1 و توزیع نرمال اندازه حفره‌هاست (شکل ۱۰ - ب)، وجود کوپلیمر دوم منجر به نظم و تفکیک بهتر میسل‌ها در فرایند تشکیل میسل شده که در نهایت ذرات نهایی، دارای چیدمانی منظم‌تر، توزیعی نرمال‌تر و تداخل حفره‌های کمتری نسبت به ذرات SPB_1 هستند. این عوامل در کنار هم باعث افزایش سطح ویژه این ذرات نسبت به ذرات SPB_1 می‌شود.

نتیجه‌گیری

از قالب‌های غیریونی کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای تشکیل شده از واحدهای پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌پروپیلن گلیکول در ساخت ذرات جدید نانو ساختار سیلیکا استفاده شد. برای ساخت ذرات سیلیکای $SPB_{1,2}$ ، از دو کوپلیمر قطعه‌ای و در ساخت ذرات SPB_1 از یک کوپلیمر استفاده شد. در فرایند ساخت $SPB_{1,2}$ ، اختلاط دو کوپلیمر

میان متخلخل است [۳۱، ۳۲]. این رفتار را می‌توان با استفاده از نمودار توزیع پراکندگی قطر حفره‌ها، دقیق‌تر بررسی کرد (شکل ۱۰). در این منحنی‌ها باریک‌تر شدن منحنی، بیانگر نظم و همگن‌تر بودن اندازه منافذ است که در ذرات $SPB_{1,2}$ این پدیده بیشتر نمایان است (شکل ۱۰ - ب). اما، منحنی توزیع اندازه منافذ در ذرات SPB_1 قدری پهن‌تر است. نتایج حاکی از این است که ریزساختار دو ذره با یکدیگر متفاوت‌اند. براساس نتایج به دست آمده، اندازه ذرات، سطح ویژه و نیز قطر حفره‌های ذرات $SPB_{1,2}$ از SPB_1 بزرگ‌تر است. این نتایج به روش ساخت این دو ذره مرتبط می‌شود، چرا که روش ساخت دو ذره مشابه بوده با این تفاوت که در ذرات $SPB_{1,2}$ از دو کوپلیمر قطعه‌ای استفاده شده است.

وجود دو کوپلیمر در تشکیل میسل‌ها افزون بر قطر میسل، تعداد صورت‌بندی‌ها را برای در کنار هم قرار گرفتن بخش‌های آبدوست و آبگریز دو کوپلیمر (نسبت به زمانی که فقط یک کوپلیمر در فرایند تشکیل میسل‌ها شرکت دارد) افزایش می‌دهد که در نهایت میسل‌هایی با شعاع بزرگ‌تر و اندازه‌های همگن‌تر ایجاد می‌کند. این پدیده با نتایج به دست آمده از آزمون BET و توزیع اندازه حفره‌های محاسبه شده به روش BJH نیز منطبق است (جدول ۱ و شکل ۱۰). نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد، ذرات SPB_1 با وجود داشتن متوسط قطر حفره‌های کوچک‌تر از ذرات $SPB_{1,2}$ ، سطح ویژه کمتری دارند. این مسئله به فرایند تشکیل میسل از قالب‌ها مرتبط است. به‌طور کلی هرچه قطر حفره‌ها کوچک‌تر باشد، سطح ویژه ذرات نیز بیشتر می‌شود. این مسئله زمانی درست است که تمام حفره‌ها در ساختار ذره به‌طور کاملاً مجزا از هم باشند. اما پدیده‌ای که روی این مسئله

نشان می‌دهد، حذف نرمال اکتان باعث تجمع ذرات و تغییر شکل ذرات از حالت کروی به غیرکروی متخلخل می‌شود. نانوساختارهای سیلیکونی جدید SPB_{1,2} و SPB₁ به دلیل داشتن سطح و حجم ویژه زیاد و توزیع نرمال اندازه حفره‌ها، ذراتی مناسب برای کاربردهای جدید علم پلیمر به‌ویژه در ساخت غشا، پایه کاتالیزورها، ساخت جاذب‌ها، سامانه‌های رهایش دارو و کاربردهای زیست‌پزشکی هستند.

قدردانی

از مساعدت‌های مهندس حامد خلیلیان برای انجام این طرح تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Rouquerol J., Avnir D., and Farbridge C.W., Recommendations for the Characterization of Porous Solids, *IUPAC, Pure Appl. Chem.*, **66**, 1739-1758, 1994.
- Lu G.Q. and Zhao X.S., *Nanoporous Materials*, Series on Chemical Engineering, Imperial College, London, **4**, 2004.
- Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., Cullen S.B.Mc., Higgins J.B., and Schlenker J.L., A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843, 1992.
- Selvam P., Bhatia S.K., and Sonwane C.G., Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM41 Silicate Molecular Sieves, *Am. Chem. Soc.*, **40**, 3237-3261, 2001.
- Vinu A., Mori T., and Ariga K., New Families of Mesoporous Materials, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **7**, 753-764, 2006.
- El-Safty Sh.A., Instant Synthesis of Mesoporous Monolithic Materials with Controllable Geometry, Dimension and Stability: A Review, *J. Porous Mater.*, **18**, 259-287, 2010.
- Deng Y., Yu T., Wan Y., Shi Y., Meng Y., Gu D., Zhang L., Huang Y., Liu C., Wu X., and Zhao D., Ordered Mesoporous Silicas and Carbons with Large Accessible Pores Templated from Amphiphilic Diblock Copolymer Poly(ethylene oxide)-*b*-Polystyrene, *Am. Chem. Soc. J.*, **129**, 1690-1697, 2007.
- Bloch E., Phan T., Bertin D., Llewellyn Ph., and Hornebecq V., Direct Synthesis of Mesoporous Silica Presenting Large and Tunable Pores Using BAB Triblock Copolymers: Influence of Each Copolymer Block on the Porous Structure, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **112**, 612-620, 2008.
- Smarsly B., Xomeritakis G., Yu K., Liu N., Fan H., Assink R.A., Drewien C.A., Ruland W., and Brinker C.J., Microstructural Characterization of Polystyrene-*block*-Poly(ethylene oxide)-Templated Silica Films with Cubic-Ordered Spherical Mesopores, *Langmuir*, **19**, 7295-7301, 2003.
- Lin H.Y. and Chen Y.W., Preparation of Spherical Hexagonal Mesoporous Silica, *J. Porous Mater.*, **12**, 95-105, 2005.
- Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D., Takahashi R., Sato S., Sodesawa T., and Kawakita M., Synthesis, Characterization of Bimetallic Ce-Fe-SBA-15 and its Catalytic Performance in the Phenol Hydroxylation, *J. Am. Chem.*, **353**, 1501-1507, 2007.
- Ramaswamy V., Shah P., Lazar K., and Ramaswamy A.V., Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Sn-SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves, *Catal. Surv. Asia*, **12**, 283-309, 2008.
- Shimauchi Y., Ode S., Yamazaki T., Matsushima Y., and Maeda K., Preparation of Mesoporous Silica Replica Using Ordered Mesoporous Carbon by Vapor Phase Transport of Silica Source, *J. Porous Mater.*, **17**, 305-312, 2010.
- Misran H., Yarmo M.A., and Ramesh S., Synthesis and Characterization of Silica Nanospheres Using Nonsurfactant Template, *Ceramics Int.*, **39**, 931-940, 2013.

15. Ermokhina N.I., Nevinskiy V.A., Manorik P.A., Ilin V.G., Novichenko V.N., Scherbatiuk M.M., Klymchuk D.O., and Tsyba M.M., Synthesis and Characterization of Thermally Stable Large-pore Mesoporous Nanocrystalline anatase, *J. Solid State Chem.*, **200**, 90-98, 2013.
16. Lee K., Lee D., Lee H., Kim Ch-K., Wu Zh., and Lee K., Comparison of Amine-functionalized Mesoporous Silica Particles for Ibuprofen Delivery, *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 1333-1337, 2009.
17. Kumai Y., Sugimoto N., Tsukada H., and Inagaki Sh., Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Silica Thin Films for Nano-Fabrication of Platinum Nanodot Arrays, *J. Porous Mater.*, **17**, 529-534, 2010.
18. Prouze É. and Boissière C., A Review on the Synthesis, Structure and Applications in Separation Processes of Mesoporous MSU-X Silica Obtained with the Two-step Process, *Comptes Rendus Chim.*, **8**, 579-596, 2005.
19. Li Z., Chen D., Tu B., and Zhao D., Synthesis and Phase Behaviors of Bicontinuous Cubic Mesoporous Silica from Triblock Copolymer Mixed Anionic Surfactant, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **115**, 34-40, 2007.
20. Semsarzadeh M.A. and Azadeh M., Mesoporous Silica Formation by Block Copolymers and Cetyltrimethylammonium Bromide as Structure Control Agent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 445-453, 2012.
21. Semsarzadeh M.A. and Fardi M., Using Cyclohexanol as a Co-surfactant in the Synthesis of the New Mesoporous Silica Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **26**, 513-524, 2014.
22. Semsarzadeh M.A. and Ghalei B., Preparation, Characterization and Gas Permeation Properties of Polyurethane-Silica/Polyvinyl Alcohol Mixed Matrix Membranes, *J. Membr. Sci.*, **432**, 115-125, 2013.
23. Lin L.Y. and Bai H., Aerosol Processing of Low-cost Mesoporous Silica Spherical Particles from Photonic Industrial Waste Powder for CO₂ Capture, *Chem. Eng. J.*, **197**, 215-222, 2012.
24. Thörn Ch., Gustafsson H., and Olsson L., QCM-D as a Method for Monitoring Enzyme Immobilization in Mesoporous Silica Particles, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **176**, 71-77, 2013.
25. Goel A., *Surface Chemistry*, Discovery, New Delhi, 2006.
26. Bandi T., *Construction of a Sinter Press and a BET-system to Measure Specific Surface Areas*, Semester Project, University Basel, 2008.
27. Hamley I.W., *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, 20-22, 2005.
28. Han Sh., Hou W., Yan X., Li Zh., Zhang P., and Li D., Effect of Pentanol on Morphologies and Pore Structure of Mesoporous Silica, *Langmuir*, **19**, 4269-4271, 2003.
29. Yu G.E., Yang Z., Ameri M., Attwood D., Collett J.H., Price C., and Booth C., Diblock Copolymers of Ethylene Oxide and 1,2-Butylene Oxide in Aqueous Solution: Effect of E-block-length Distribution on Self-association Properties, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 4394-4401, 1997.
30. Loh W., Methods for Forming Improved Self-assembled Patterns of Block Copolymers, *Patentstorm*, 770-779, 2002.
31. Hough D.B. and Thompson L., *Nonionic Surfactants*, Marcel Dekker, New York, Chapt. 11, 1987.
32. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., and Siemieniewska T., Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity Recommendations, *IUPAC, Pure Appl. Chem.*, **57**, 603-619, 1985.