

Preparation and Characterization of Hybrid Nanocomposite of Polyacrylamide/Silica-Nanoparticles

Ahmad Rabiee, Amir Ershad Langroudi*, Hajar Jamshidi, and Mahdi Gilani

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115

Received 28 July 2012, accepted 6 January 2013

ABSTRACT

Polyacrylamides are water soluble macromolecules. These polymers are widely used for flocculation, separation and treatment of solid-liquid phase materials. In this research, organic-inorganic hybrid of polyacrylamide/silica nanoparticle is prepared via radical polymerization. First, the silica nanoparticle surfaces were modified by 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane as coupling agent using a sol-gel technique in aqueous media in acidic condition. Afterwards, the modified nanoparticles are copolymerized by acrylamide monomer in presence of a peroxide initiator during a free radical polymerization. The chemical structure of the prepared modified nano-silica as well as polyacrylamide nanocomposite was studied and confirmed by FTIR spectroscopy technique. The morphology of nanocomposite was investigated by scanning electron microscopy. The SEM micrograph showed that the surface of the composite did not display any phase separation. Nanoparticles distribution was investigated by SEM-EDX technique. The results showed a uniform distribution of particles throughout the polymer bulk. TEM analysis showed the presence of silica nanoparticles in bulk of polymer which is an indicative of suitable dispersion of nanoparticles. The thermal stability of hybrid nanocomposite with that of polyacrylamide was compared by TGA technique. The higher thermal stability of hybrid nanocomposite with respect to homopolymer is indicative of a reaction between the modified nanoparticles and polyacrylamide chain. The presence of silica particles in copolymer was also confirmed with EDX analysis in ash content of hybrid nanocomposite.

Keywords:

polyacrylamide,
silica nanoparticle,
free radical polymerization,
hybrid nanocomposite,
thermal stability

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.ershad@ippi.ac.ir

تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت هیبریدی پلی آکریل آمید - نانوذرات سیلیکا

احمد ربیعی، امیر ارشاد لنگرودی*، هاجر جمشیدی، مهدی گیلانی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۹۱/۵/۷، پذیرش: ۹۱/۱۰/۱۷

چکیده

پلی آکریل آمیدها درشت مولکول‌های محلول در آب هستند. این پلیمرها به دلیل داشتن قابلیت انعقاد و جداسازی فازهای جامد و مایع از یکدیگر، کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف از جمله معادن، تصفیه پساب صنعتی، دباغی و کاغذسازی دارند. از سوی دیگر، استفاده از هیبرید ترکیبات آلی - معدنی شامل پلیمر و نانوذرات معدنی به‌طور روزافزون گسترش یافته است. در این پژوهش، هیبرید آلی - معدنی پلی آکریل آمید - سیلیکا به روش پلیمرشدن رادیکالی آزاد در محلول تهیه شد. برای تهیه نانوکامپوزیت، ابتدا سطح نانوذرات سیلیکا در شرایط اسیدی فعال و با عامل اصلاح‌کننده ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات به روش سل - ژل در محیط آبی اصلاح شد. سپس، مونومر آکریل آمید با استفاده از نانوذرات اصلاح‌شده به کمک آغازگر رادیکالی پتاسیم پرسولفات کوپلیمر شد. ساختار شیمیایی نانوذرات سیلیکای اصلاح‌شده و نانوکامپوزیت تهیه‌شده به روش طیف‌سنجی FTIR بررسی و تأیید شد. شکل‌شناسی نانوکامپوزیت حاصل به روش میکروسکوپی الکترونی پویشی بررسی شد. این روش سطح کامپوزیت را بدون جدایی فاز نشان داد. نحوه پراکنش ذرات در پلیمر به کمک روش SEM-EDX بررسی شد. نتایج نشان داد که نانوذرات در پلیمر به‌طور یکنواخت پراکنده شده‌اند. تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) نیز پراکنش ذرات سیلیکا را در مقیاس نانو در کامپوزیت هیبریدی تأیید کرد. بیشتر بودن پایداری گرمایی نانوکامپوزیت هیبریدی در مقایسه با هوموپلیمر آکریل آمید که به روش گرماوزن‌سنجی ارزیابی شد، مؤید واکنش نانوذرات اصلاح‌شده و وجود آنها در زنجیر پلی آکریل آمید است. خاکستر حاصل از نانوکامپوزیت هیبریدی نیز به روش تجزیه EDX بررسی شد که نتیجه حاصل وجود ذرات سیلیس را در ساختار نانوکامپوزیت تأیید می‌کند.

واژه‌های کلیدی

پلی آکریل آمید،
نانوذرات سیلیکا،
نانوکامپوزیت هیبریدی،
پلیمرشدن رادیکالی،
پایداری گرمایی

مقدمه

پلی‌آکریل‌آمید از مهم‌ترین و رایج‌ترین پلیمرهای مصنوعی محلول در آب است که به دلیل خواص متنوع آن بخش قابل‌توجهی از پلیمرهای مصنوعی محلول در آب بر پایه این پلیمر تهیه می‌شوند. از خواص مهم پلی‌آکریل‌آمید جذب و باقی ماندن آب در توده پلیمر و عدم جدایی فاز در محلول‌های آبی در دمای محیط است. قابلیت دستیابی به وزن‌های مولکولی زیاد، قیمت مناسب، انحلال‌پذیری در آب در شرایط مختلف، تنظیم وزن مولکولی و امکان ایجاد گروه‌های یونی از ویژگی‌های دیگر پلی‌آکریل‌آمید است [۱،۲]. پلیمرهای بر پایه آکریل‌آمید به‌طور ویژه در حوزه عملیات نفت به عنوان عوامل کنترل‌کننده گرانروی در افزایش بهره‌وری نفت و با درجه اهمیت کمتر در مهندسی سیالات، برای روان‌سازی و بازیابی پساب و بازکردن مجراهای عبور نفت در صخره‌های نفت‌خیز استفاده می‌شوند. در صنایع مختلف نیز می‌توان به کاربرد این پلیمر در کاغذسازی و معادن، تصفیه آب و پساب کارخانه‌های نفت و پتروشیمی و جداسازی انواع مختلف ناخالصی از مخلوط‌های کلوییدی اشاره کرد [۳،۴].

اما امروزه، با پیشرفت‌های صنعتی و وجود انواع مختلف آلودگی در پساب‌های صنعتی توسعه‌یافته‌ی سازه‌های پلیمری جدید با روش‌های اصلاح، پیوندزنی و تهیه ساختارهای هیبریدی برای اهداف مختلف مدنظر قرار گرفته است. از این رو، استفاده از هیبرید ترکیبات آلی - معدنی شامل پلیمر و نانوذرات معدنی به‌طور روزافزون گسترش یافته است. این ترکیبات افزون بر داشتن خواص هریک از اجزا، به دلیل داشتن گروه‌های عاملی متفاوت و وجود آثار هم‌افزایی در ساختار اجزای آنها خواصی جدیدی را نشان می‌دهند که مشخصه هیچ یک از اجزای آنها به تنهایی نیست [۵].

تاکنون نانوکامپوزیت‌های مختلفی بر پایه آکریل‌آمید تهیه شده‌اند. برای مثال، از ترکیبات نانوکامپوزیتی آکریل‌آمید - آلومینا برای تصفیه پساب کارخانه‌ها، مانند تغلیظ سنگ معدن آلومینا استفاده شده که نتایج بهتری از هوموپلیمر آکریل‌آمید نشان داده است. از نانوذرات تیتانیم با سه ساختار بلوری روتیل، آناتاز و بروکیت به دلیل شفافیت و ضریب شکست زیاد و پایداری شیمیایی در ناحیه مرئی و IR نزدیک، به عنوان نورکاتالیزور استفاده می‌شود [۶]. در پژوهش اخیر مؤلفان، نانوکامپوزیت هیبریدی پلی‌آکریل‌آمید نانوذرات آناتاز (PAM/TiO_2) با اصلاح‌کننده سیلانی تهیه و خواص لخته‌سازی نانوکامپوزیت حاصل در مقایسه با پلی‌آکریل‌آمید خالص مقایسه شد. کارایی بهتر نانوکامپوزیت در فرایند لخته‌سازی به وجود نانوذرات تیتانیم و پراکنش یکنواخت آنها در ماتریس پلیمر نسبت داده شده

است [۷]. از بین نانوکامپوزیت‌های مختلف، نانوکامپوزیت‌های پلیمر - سیلیکا به دلیل داشتن مساحت سطح زیاد از لحاظ صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و از دید کاربردی در زمینه‌های مختلف [۸] مانند رنگدانه در رنگ و به عنوان پوشش سطح در فیلم‌های نازک نوری، خواص بهتری نشان می‌دهند [۹].

Kang و همکاران اثر سه عامل اصلاح‌کننده مختلف را برای اصلاح سطح ذرات سیلیکا در پلیمرشدن امولسیون متیل متاکریلات و هیدروکسیل اتیل متاکریلات بررسی کرده‌اند. نتایج نشان داد، کامپوزیت حاصل در حالتی که از اصلاح‌کننده حاوی گروه عاملی آکریلات استفاده شود، دارای توزیع اندازه ذرات یکنواخت است [۱۰]. نتایج کلی حاصل از این بررسی‌ها نشان داد، کامپوزیت‌های اصلاح‌شده با ذرات در ابعاد میکرو، برای انعقاد و آبگیری عملکرد بهتری دارند در مقایسه با سامانه‌های منعقدکننده معمولی که اصلاح نشده‌اند [۱۱].

در بین ذرات معدنی، از ذرات سیلیکا به شکل فیزیکی نیز برای کاربردهای مختلف استفاده شده است [۹]. این ذرات غیرسمی و پایدارند و مقاومت گرمایی زیادی دارند. اما، آب‌دوستی شدید این ذرات به علت وجود گروه‌های هیدروکسی در ساختار آنها سبب تجمع آسان و پراکنش بسیار سخت آنها در بسترهای پلیمری می‌شود. در سال‌های اخیر، اصلاح سطح ذرات سیلیکا به دلیل جنبه کاربردی آن اهمیت زیادی یافته است. به عنوان مثال، برای اصلاح سطح ذرات می‌توان از الکل‌های معمولی [۱۲،۱۳]، عوامل اصلاح‌کننده سطح [۱۴]، مواد فعال سطحی [۹]، پلیمرهای عامل‌دار [۱۵] یا از روش‌های پلیمرشدن امولسیون استفاده کرد [۱۶]. در بین روش‌های متفاوت اصلاح سطح، اصلاح سطح ذرات با عوامل اصلاح‌کننده بیشتر به کار گرفته می‌شود [۱۰].

اصلاح سطح این ذرات با استفاده از عامل سیلانی دارای پیوند دوگانه از یک سو باعث کاهش تجمع ذرات در محیط پلیمر می‌شود و از سوی دیگر به نانوذرات این قابلیت را می‌دهد تا به عنوان مونومری مستقل وارد واکنش پلیمرشدن شوند. نانوذرات سیلیکا با عامل اصلاح‌کننده سیلانی، ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات واکنش داده و نشان داده شد که با افزایش مقدار اصلاح‌کننده مقدار پیوند این ماده سیلانی روی سطح نانوذرات سیلیکا افزایش می‌یابد [۱۷]. نتایج پژوهش دیگری نیز نشان می‌دهد، اصلاح سطح ذرات سیلیکا با عامل سیلانی که طول زنجیر آلفاتیکی در آنها متفاوت است، از نظر اندازه ذرات و گرانروی نتایج متفاوتی داشته است [۱۸].

هدف از انجام این پژوهش، تهیه نانوکامپوزیت آکریل‌آمید - سیلیکا به کمک اصلاح‌کننده سیلانی است که با توجه به گروه

Cambridge مجهز به آشکارساز EDX استفاده شد. برای انجام این آزمون، ابتدا نمونه‌های آسیاب شده در آب حل و مجدداً با متانول رسوب داده شدند تا ذرات سیلیکا که احتمالاً به شکل فیزیکی با پلیمر اتصال دارند، در آب حل شده و از پلیمر جدا شوند. نمونه پودر شده با لایه‌ای نازک از طلا پوشانده شد تا رسانا شود.

برای مشاهده ریزساختار نانوذرات سیلیکا، نحوه پراکنش و تعیین اندازه ذرات در ابعاد نانومتر، میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل (CM120) ساخت شرکت Philips کشور هلند با ولتاژ 120 kV به کار گرفته شد. برای تصویربرداری از نانوکامپوزیت هیبریدی، ابتدا نمونه‌های هیبرید شده با الکل و سپس با آب شسته و خشک شدند. پس از آن، آزمون میکروسکوپی الکترونی عبوری روی نمونه‌ها انجام شد.

گرمایزن سنج (TGA) مدل Pyris ساخت شرکت PerkinElmer برای بررسی خواص گرمایی نمونه‌ها به کار گرفته شد. برای اندازه‌گیری‌های گرمایزن‌سنجی، $12-10\text{ mg}$ از نمونه‌ها در جو خنثی (نیتروژن) با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط تا 700°C گرما داده شدند. برای تکمیل فرایند، نمونه‌ها 5 min در 700°C زیر جو اکسیژن قرار گرفتند.

روش‌ها

اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا

200 mL محلول آب و اتانول به نسبت حجمی $50/50$ تهیه شد. سپس عامل اصلاح‌کننده سیلانی (MPS) به آن اضافه و pH محلول با کلریدریک اسید به حدود $2-3$ رسانده شد. در نهایت، نانوذرات سیلیکا با نسبت 180 g سیلیکا به 248 g از MPS به محلول آب و الکل اضافه شد. تعلیق حاصل به مدت 3 min برای پراکنش ذرات نانوسیلیکا در دستگاه فراصوت با توان 60 درصد و زمان تناوب $0.5/0$ قرار گرفت. سپس، محلول داخل بالن متصل به چگالنده در 50°C به مدت یک روز با همزن مغناطیسی همزده شد. در نهایت مخلوط واکنش، در دستگاه مرکزگریز با سرعت 4000 rpm به مدت 30 min سه مرتبه جداسازی و رسوب حاصل چند مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده شد [۱۰]. از رسوب حاصل در مرحله کولیم شدن استفاده شد.

پلیمر شدن آکریل‌آمید خالص

پلیمر شدن مونومر آکریل‌آمید در مجاورت آغازگر رادیکالی پتاسیم پرسولفات در محیط آبی انجام شد [۳]. ابتدا محلول 10 درصد وزنی مونومر در آب تهیه شد. محلول مونومر آکریل‌آمید، در غلظت مدنظر با جریان آرامی از گاز نیتروژن به مدت 15 min گاز زدایی شد. این محلول

عاملی موجود در اصلاح‌کننده باعث سازگاری بین سطح نانوذرات معدنی و ماتریس پلیمری می‌شود. برای افزایش سازگاری بین‌سطحی نانوذرات و ماتریس پلیمر، نانوذرات پس از اصلاح سطح به عنوان مونومر دوم به روش پلیمر شدن رادیکالی آزاد در ماتریس پلیمر قرار گرفت. استفاده از امواج فراصوت، همچنین شرایط اختلاط بهینه و اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا با اصلاح‌کننده سیلانی، مانع از تجمع و کلوخه شدن نانوذرات شده و در نتیجه موجب پراکنش بهتر آنها در ماتریس پلیمر شده است. ساختار شیمیایی اصلاح‌کننده، نانوذرات اصلاح سطحی شده، هوموپلیمر و نانوکامپوزیت هیبریدی حاصل به کمک طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه بررسی شد. میکروسکوپ‌های الکترونی پویشی و عبوری برای بررسی شکل‌شناسی و نحوه پراکنش و پخش نانوذرات در کولیمر حاصل به کار گرفته شد. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت هیبریدی در مقایسه با پلی‌آکریل‌آمید بررسی و ارزیابی شد.

تجربی

مواد

مونومر آکریل‌آمید، پتاسیم پرسولفات و هیدروکلریک اسید از شرکت Aldrich تهیه و بدون آماده‌سازی اولیه استفاده شدند. نانوذرات سیلیکا ساخت شرکت Degussa آلمان با متوسط اندازه ذرات 20 تا 80 nm و اصلاح‌کننده سیلانی 3 -تری‌متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات (MPS) از شرکت Aldrich تهیه و استفاده شد. متانول، اتانول و آب یون‌زدوده از منابع داخلی تهیه شد.

دستگاه‌ها

طیف‌سنج زیرقرمز (FTIR) Bruker مدل IFS48 برای شناسایی ساختار شیمیایی نمونه‌ها و نوع گروه‌های عاملی موجود در ساختار آنها استفاده شد. پس از اختلاط پلیمر با KBr و تهیه قرص، طیف‌سنجی در محدوده $4000-500\text{ cm}^{-1}$ انجام شد. دستگاه فراصوت دهی مدل HD 3200 ساخت شرکت Bandelin با توان متغیر 0 تا 100 W برای پراکنش نانوذرات در محلول آب و اتانول به کار گرفته شد. pH سنج رقمی مدل Corning 240 برای اندازه‌گیری قدرت اسیدی نمونه‌ها استفاده شد.

برای بررسی شکل‌شناسی و تأیید وجود یون‌های سیلیسیم در نمونه‌های پلیمر و نحوه پراکندگی این عنصر در ماتریس پلیمر از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل S360 ساخت شرکت

گاززدایی شدند. سپس، این مخلوط به راکتور مجهز به همزن مکانیکی، چگالنده و ورودی گاز نیتروژن منتقل و با استفاده از آغازگر رادیکالی واکنش شروع شد (مشابه روش گفته شده در بخش پیشین برای تهیه پلی‌آکریل‌آمید). در پایان زمان واکنش، کوپلیمر به روش رسوب‌دهی در متانول جداسازی و خالص‌سازی شد، سپس ۱ h در گرم‌خانه خلأ در دمای ۷۰°C خشک شد.

نتایج و بحث

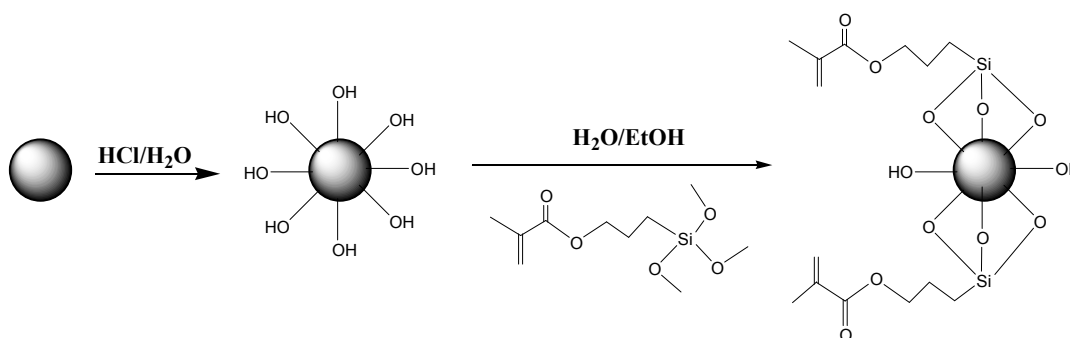
نانوکامپوزیت هیبریدی پلی‌آکریل‌آمید - نانوسیلیکا به روش پلیمر شدن رادیکالی در محلول تهیه شد. مراحل کلی واکنش در طرح ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در این طرح مشاهده می‌شود، در مرحله اول سنتز، سطح نانوذرات سیلیکا در شرایط اسیدی فعال و با عامل اصلاح‌کننده ۳-تری‌متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات به

به راکتور مجهز به همزن مکانیکی، چگالنده و ورودی گاز نیتروژن منتقل شد. سپس، محلول پتاسیم پرسولفات با غلظت ۱۰۰۰ ppm که حداقل ۲۰ min با جریان آرامی از گاز نیتروژن گاززدایی شده بود، به راکتور اضافه شد. واکنش پلیمر شدن در دمای ۷۰-۶۰°C آغاز و ۲ h در همین شرایط ادامه یافت. در پایان زمان واکنش، هموپلیمر حاصل به روش رسوب‌دهی در متانول جداسازی و خالص‌سازی شد. محصول ۱ h در گرم‌خانه خلأ در دمای ۷۰°C خشک شد.

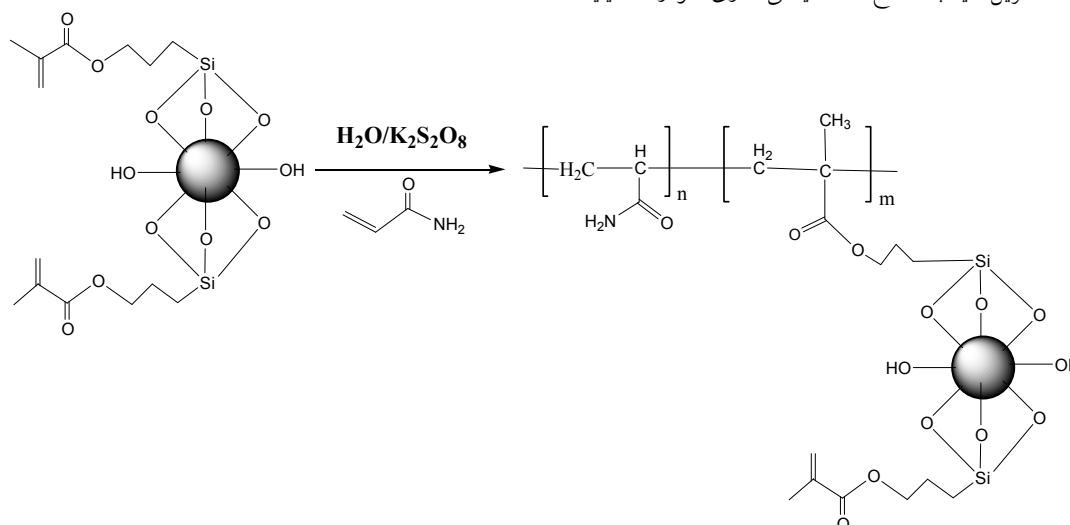
تهیه نانوکامپوزیت هیبریدی

محلولی از مونومر آکریل‌آمید با غلظت ۱۰ درصد وزنی در آب تهیه شد و همراه با نانوذرات سیلیکای اصلاح‌شده با استفاده از آغازگر پتاسیم پرسولفات در محیط آبی واکنش کوپلیمر شدن انجام شد [۲۱-۱۹]. ابتدا، محلول آکریل‌آمید و نانوسیلیکای اصلاح‌شده (۱ g نانوذرات اصلاح‌شده و ۱۰ g آکریل‌آمید) با جریان آرامی از گاز نیتروژن

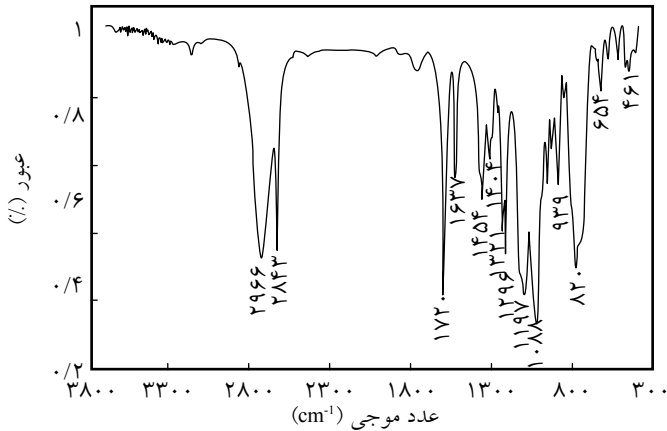
مرحله اول: اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا



مرحله دوم: کوپلیمر شدن آکریل‌آمید با اصلاح‌کننده سیلانی حاوی نانوذرات سیلیکا



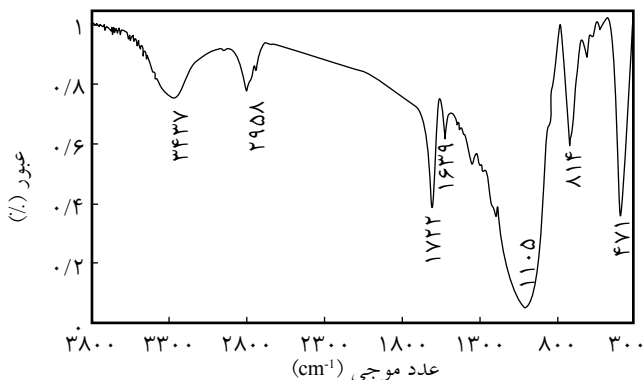
طرح ۱- مراحل سنتز نانوکامپوزیت هیبریدی پلی‌آکریل‌آمید - نانوسیلیکا.



شکل ۲- طیف FTIR اصلاح‌کننده سیلانی ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات.

از پدیده‌هایی که در نانوکامپوزیت‌های هیبریدی ممکن است، اتفاق بیفتد جدایی فاز است که در اثر ناسازگاری بین نانوذرات سیلیکا و ماتریس پلیمر رخ می‌دهد. از این رو، روش‌های مختلفی برای افزایش سازگاری بین سطحی نانوذرات و ماتریس پلیمر گزارش شده است، از جمله اتصال کووالانسی پلیمرهای حاوی گروه‌های عاملی انتهایی به سطح سیلیکا که از لحاظ سینتکی، نانوذرات به روش پلیمرشدن رادیکالی آزاد در ماتریس پلیمر قرار می‌گیرند [۲۳].

در پژوهش حاضر نیز برای تأیید ایجاد پیوند شیمیایی بین گروه‌های هیدروکسیل موجود روی ذرات سیلیکا و اصلاح‌کننده سیلانی، پس از اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا با اصلاح‌کننده سیلانی به روش سل - ژل، طیف نانوسیلیکای اصلاح شده وجود نوارهای مشخصه دو ماده اروزیل و سیلان را تأیید می‌کند. این موضوع مؤید انجام واکنش و ایجاد پیوند شیمیایی بین گروه‌های هیدروکسیل موجود روی ذرات سیلیکا و اصلاح‌کننده سیلانی است (شکل ۳). پیک جذب پدیدار شده در ناحیه 1722 cm^{-1} مربوط به گروه کربنیل $\text{C}=\text{O}$ و جذب 1639 cm^{-1} نمایانگر وجود گروه وینیلی $\text{C}=\text{C}$ در ترکیب است.



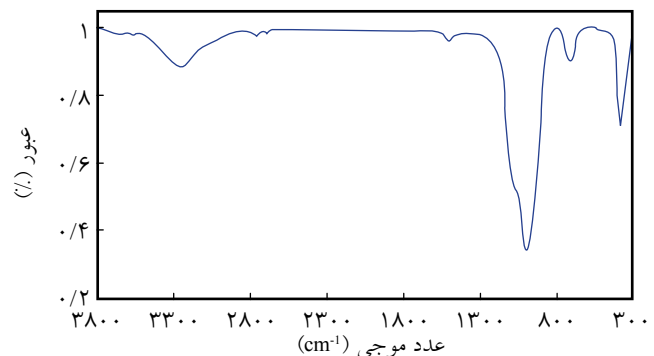
شکل ۳- طیف FTIR نانوسیلیکای اصلاح شده.

روش سل - ژل در محیط آبی اصلاح شد. در مرحله بعد، نانوذرات سیلیکای اصلاح شده حاوی پیوند دوگانه با مونومر آکریل آمید کوپلیمر شد.

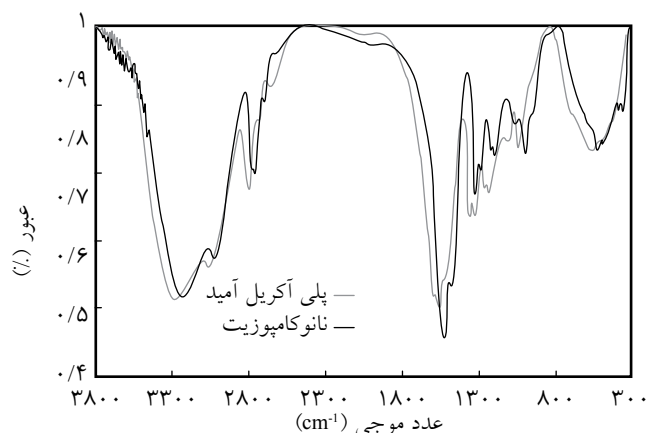
بازده کامپوزیت هیبرید پلیمری تهیه شده در چند مرحله محاسبه شد. مرحله اول، شامل تبدیل سیلیکای اصلاح شده با اصلاح‌کننده سیلانی است که طی مراحل خالص سازی با اتانول و جداسازی به روش مرکزگریزی با استفاده از حلال و حذف اصلاح‌کننده واکنش نداده از محیط واکنش، محصولی با بازده ۵۰ درصد به دست آمد. مرحله دوم، شامل محاسبه بازده تهیه کوپلیمر آکریل آمید و نانوسیلیکای اصلاح شده است که با توجه به خالص سازی با ضدحلال (متانول) و شست و شوی مکرر برای خارج کردن مونومرهای عمل نکرده و سپس خشک و توزین کردن، بازده این مرحله از واکنش برابر با ۷۰ درصد است. در تهیه هوموپلیمر آکریل آمید نیز محصول با بازده بیش از ۹۰ درصد حاصل شده است.

شناسایی مواد سنتز شده به روش طیف سنجی

طیف FTIR نانوسیلیکای خالص در شکل ۱ نشان داده شده است. در این طیف چهار پیک جذب در نواحی 3428 ، 1110 ، 817 و 474 cm^{-1} دیده می‌شود، که پیک‌های مشخصه این ماده‌اند. جذب در ناحیه 3428 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه OH - و سایر جذب‌ها به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه Si-O-Si مربوط هستند [۲۲]. روش‌های مختلفی برای اصلاح سطح ذرات سیلیکا وجود دارد، اما در این پژوهش به دلیل سازوکار شناخته شده واکنش مشتقات سیلانی، از این ترکیبات برای هدف مدنظر استفاده شده است. در شکل ۲ طیف FTIR اصلاح‌کننده سیلانی آمده است. جذب ظاهر شده در ناحیه 2966 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی CH_2 - و نوارهای جذبی 1637 ، 1404 و 1720 cm^{-1} به ترتیب نمایانگر گروه‌های $\text{C}=\text{H}$ ، $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}=\text{O}$ در ساختار این ترکیب است [۱۰].



شکل ۱- طیف FTIR نانوسیلیکای خالص.

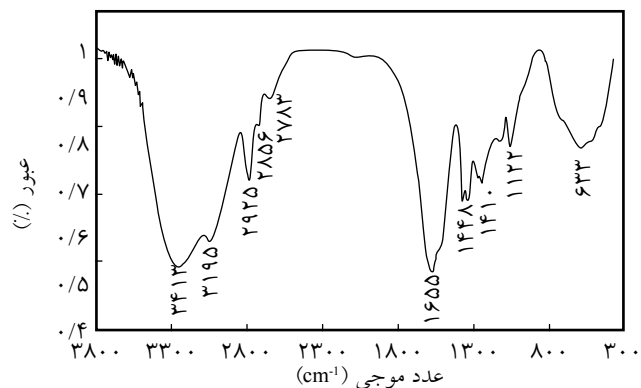


شکل ۵- مقایسه طیف FTIR نانوکامپوزیت هیبریدی با پلی‌آکریل‌آمید خالص.

FTIR مربوط به ساختار کopolymer شدن نانوذرات اصلاح شده با مونومر آکریل‌آمید است که پس از شست‌وشوی کopolymer تهیه شده است. پیک‌های مشخصه سیلیکا که در نواحی ۱۱۱۰، ۸۱۷ و 474 cm^{-1} ظاهر شده‌اند، با نوارهای پلی‌آکریل‌آمید هم‌پوشانی دارند. وضوح نوار جذبی 474 cm^{-1} در طیف کopolymer در مقایسه با هومopolymer را می‌توان به وجود نانوذرات سیلیکا در کopolymer نسبت داد.

بررسی وجود ذرات سیلیکا در نانوکامپوزیت هیبریدی و شکل‌شناسی آن

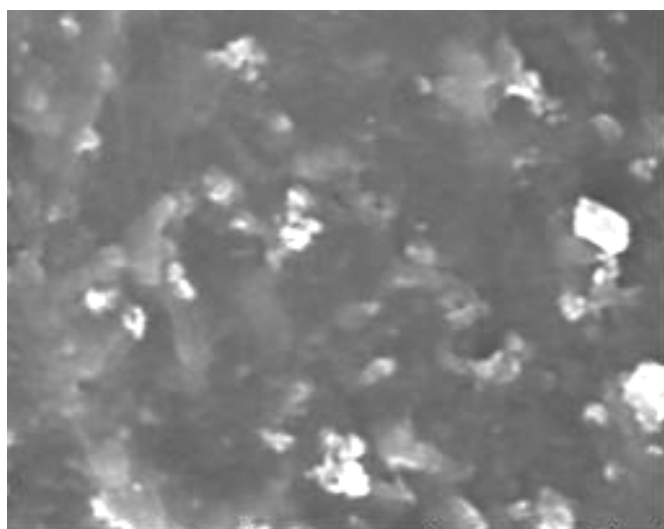
برای بررسی شکل‌شناسی، شناسایی و تأیید وجود ذرات سیلیسیم در



شکل ۴- طیف FTIR پلی‌آکریل‌آمید خالص.

نوارهای جذبی ظاهر شده در ناحیه 2958 cm^{-1} و 3437 cm^{-1} به ترتیب به گروه‌های CH_2 - و OH - در ترکیب نسبت داده شده است. نوار جذبی ناحیه 1105 cm^{-1} تأییدی بر وجود گروه‌های Si-O-Si در ترکیب است و ارتعاشات کششی متقارن گروه نیز با کمی جابه‌جایی در ناحیه 814 cm^{-1} و 471 cm^{-1} ظاهر شده‌اند [۲۲].

برای شناسایی ساختار نانوکامپوزیت هیبریدی و تأیید کopolymer شدن نانوذرات اصلاح شده با مونومر آکریل‌آمید، ابتدا ساختار هومopolymer آکریل‌آمید بررسی شد. شکل ۴، طیف FTIR هومopolymer پلی‌آکریل‌آمید را نشان می‌دهد. نوار جذبی ظاهر شده در ناحیه 3413 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه NH_2 و جذب ظاهر شده در ناحیه 2925 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی CH_3 است. پیک مشخصه گروه کربونیل آمیدی در ناحیه 1667 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲۴]. شکل ۵، طیف

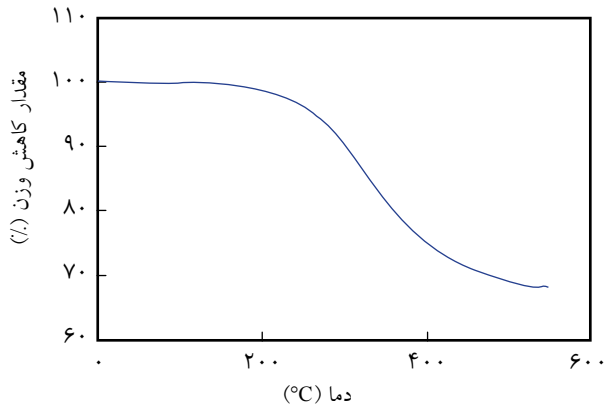


(ب)



(الف)

شکل ۶- تصویر سطح نانوکامپوزیت هیبریدی پلی‌آکریل‌آمید - نانوسیلیکا: (الف) نقشه عنصری سیلیسیم (Si Map) و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی.

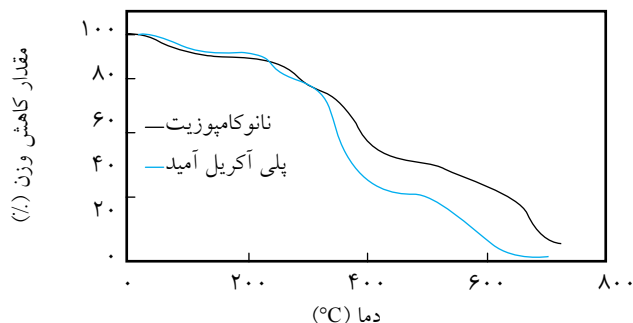


شکل ۸ - گرمانگاشت TGA نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با اصلاح کننده سیلانی.

اندازه ذرات کمتر از ۷۵ nm دیده می شوند که بیانگر توزیع مناسب ذرات و عدم تجمع ذرات در اثر بهم پیوستگی و کلوخه شدن است. استفاده از امواج فراصوت، همچنین شرایط اختلاط بهینه، از تجمع نانوذرات و کلوخه شدن آنها در ماتریس پلیمری جلوگیری کرده و در نتیجه موجب پراکنش بهتر نانو ذرات در ماتریس پلیمر شده است. نانوذرات اصلاح شده به شکل زنجیری در کنار یکدیگر قرار گرفته اند که نشان دهنده اتصال یکنواخت و پیوسته آنها به زنجیر پلیمر است.

آزمون گرماوزن سنجی

برای دستیابی به شواهد بیشتر درباره تأیید ساختار نانوکامپوزیت هیبریدی آزمون گرماوزن سنجی (TGA) انجام شده است. نتایج آزمون گرماوزن سنجی نانوذرات اصلاح شده، پلی آکریل آمید و نانوکامپوزیت هیبریدی در شکل های ۸ و ۹ نشان داده شده است. وجود ذرات سیلیکا و اصلاح کننده سیلانی در نانوذرات اصلاح شده مشهود است، چرا که اصلاح کننده دارای دمای جوش زیاد در حدود ۱۶۰°C است که حاکی از پایداری گرمایی نسبتاً زیاد این ماده است [۲۰، ۲۵]. بنابراین، می توان پایداری گرمایی تا ۱۳۰°C و شروع تخریب در



شکل ۹ - مقایسه گرمانگاشت TGA نانوکامپوزیت هیبریدی و پلی آکریل آمید خالص.

جدول ۱- درصد پراکندگی عناصر در نانوکامپوزیت هیبریدی.

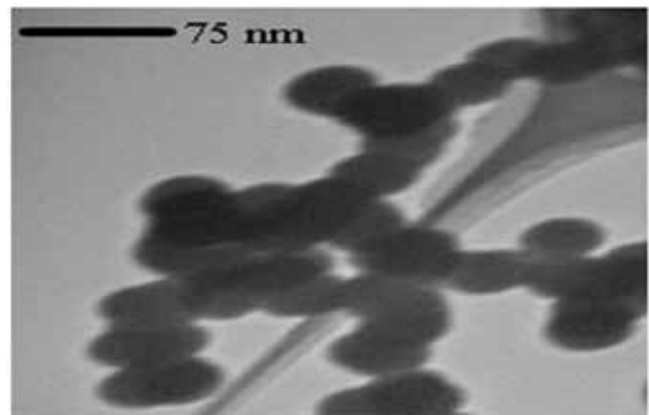
عناصر	شدت	درصد وزنی (%)	درصد اتمی
C K	۰/۳۱۸۶	۶۹/۹۵ ± ۰/۹۹	۷۷/۴۳
O K	۰/۱۹۰۸	۲۳/۹۷ ± ۱	۱۹/۹۲
Si K	۰/۸۶۹۱	۱/۳۲ ± ۰/۰۶	۰/۶۳

نمونه ها و نحوه پراکندگی این عنصر در پلیمر از آزمون میکروسکوپی الکترونی پوشی بهره گرفته شد (شکل ۶). در این شکل، نقشه عنصری سیلیسیم (Si Map) از سطح شکست نمونه پلی آکریل آمید و نانوکامپوزیت هیبریدی نشان داده شده است. این تصاویر ضمن تأیید وجود عنصر سیلیسیم، پراکندگی یکنواخت این عنصر را در ساختار نانوکامپوزیت هیبریدی به خوبی نشان می دهد. شکل شناسی نانوکامپوزیت پس از خالص سازی به روش رسوب دهی، سطح نانوکامپوزیت حاصل را بدون جدایی فاز تأیید می کند.

درصد پراکندگی اتم ها در ساختار نانوکامپوزیت هیبریدی که با استفاده از آشکارساز EDX معین شده در جدول ۱ آمده است. طبق داده های این جدول، عناصری که در ساختار این کوپلیمر وجود دارند به شکل درصد وزنی معین شده و مقدار هریک از آنها بر حسب درصد وزنی به طور نسبی با مقدار خوراک اولیه مونومرها مطابقت خوبی دارد.

آزمون میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)

آزمون میکروسکوپی الکترونی عبوری برای مشاهده نحوه پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمر انجام شده است. در شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت هیبریدی تهیه شده آمده است. با توجه به این شکل، ذرات سیلیکا در مقیاس نانو و میانگین



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکامپوزیت هیبریدی پلی آکریل آمید - نانوسیلیکا.

شناسایی، پراکنش یکنواخت نانوذرات و وجود ذرات در ابعاد نانو در ساختار نانوکامپوزیت با روش طیف سنجی پرتو X با انرژی پاشنده (EDX) و میکروسکوپی الکترونی عبوری تأیید شد. شکل شناسی نانوکامپوزیت حاصل با میکروسکوپی الکترونی پویشی بررسی و عدم جدایی فاز ماتریس تأیید شد. نتایج نشان می‌دهد، به کارگیری امواج فراصوت، شرایط اختلاط بهینه اجزای کامپوزیت و اصلاح سطح نانوذرات با اصلاح کننده سیلانی، مانع از تجمع و کلوخه شدن نانوذرات در ماتریس پلیمر و در نتیجه موجب پراکنش مناسب نانوذرات در بستر پلیمر شده است. مقایسه نتایج گرماوزن سنجی نمونه‌ها مؤید پایداری گرمایی بیشتر نانوکامپوزیت در مقایسه با هوموپلیمر آکریل آمید است. وجود نانوذرات در نانوکامپوزیت هیبریدی سبب جابه‌جایی پیک‌ها و انتقال آنها به دماهای بالاتر می‌شود. این موضوع نیز به خوبی وجود نانوذرات سیلیکا را در ساختار نانوکامپوزیت هیبریدی نشان می‌دهد. نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده پتانسیل کاربرد به عنوان لخته‌ساز را در تعلیق‌های کلوییدی، تصفیه پساب‌های صنعتی و جداسازی سامانه‌های مایع - جامد دارد که بررسی آن در پژوهش‌های آتی مدنظر است.

مراجع

- Salamone J.C., *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC, **1**, 47-61, 1996.
- Finch C.A., *Industrial Water Soluble Polymers*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 62-75, 1996.
- Rabiee A., Acrylamide-based Anionic Polyelectrolytes and their Applications: A Survey, *J. Vinyl Add. Technol.*, **16**, 111-119, 2010.
- Rembaun A., *Polyelectrolytes and their Applications*, Reidel D., University of Michigan, 1975.
- Ovenden C. and Xiao H., Flocculation Behavior and Mechanisms of Cationic Inorganic Microparticle/Polymer Systems, *Colloid. Surface. A*, **197**, 225-234, 2002.
- Gülşen G. and Naci Inci M., Thermal Optical Properties of TiO₂ Films, *Opt. Mater.*, **18**, 373-381, 2002.
- Ershad-Langroudi A. and Rabiee A., A Novel Acrylamide-Anatase Hybrid Nanocomposite, *J. Polym. Res.*, **19**, 9970, 2012, DOI:10.1007/s10965-012-9970-x.
- Zhang L., Study on the Surface Modification and Characterization of Nano-SiO₂, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **50**, 925-930, 2005.
- Lee Y.L., Du Z.C., Lin W.X., and Yang Y.M., Monolayer Behavior of Silica Particles at Air/Water Interface: A Comparison between Chemical and Physical Modifications of Surface, *J. Colloid Interface Sci.*, **296**, 233-241, 2006.
- Kang J.S., Yu C.L., and Zhang F.A., Effect of Silane Modified SiO₂ Particles on Poly(MMA-HEMA) Soap-free Emulsion Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **18**, 927-935, 2009.
- Swerin A., Odberg L., and Wagberg L., An Extended Model for the Estimation of Flocculation Efficiency Factors in Multi-component Flocculent Systems, *Colloid. Surface. A*, **113**, 25-38, 1996.
- Qian X.J., Liu X.H., Lu L.D., Chen W.J., and Wang X., Surface Modification of the Nano-SiO₂ with 1-Octyl Alcohol, *Chin. J. Inorg. Chem.*, **20**, 335-338, 2004.
- Fuji M., Takei T., Watanabe T., and Chikazawa M., Wettability of fine Silica Powder Surfaces Modified with several Normal Alcohols, *Colloid. Surface. A*, **154**, 13-24, 1999.
- Gao J.C., Tan X.W., and Wang Y., Characteristics and Properties of Surface Coated Nano-TiO₂, *Trans Nonferrous Met. Soc.*

نتیجه‌گیری

سطح نانوذرات سیلیکا با استفاده از اصلاح کننده سیلانی به روش سل - ژل اصلاح شد. نانوذرات اصلاح شده از راه پیوندهای دوگانه کربن - کربن موجود در ساختار اصلاح کننده سیلانی با مونومر وینیلی آکریل آمید در فرایند کوپلیمر شدن رادیکالی شرکت کرده و نانوکامپوزیت هیبریدی حاوی نانوذرات سیلیکا با پراکنش یکنواخت ایجاد می‌کند. ساختار شیمیایی نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت حاصل به روش طیف سنجی زیرقرمز تأیید شد.

- Chin.*, **16**, 1252-1258, 2006.
15. Bauer F.S.V., Glasel H.J., Ernst H., Findeisen M., Hartmann E., Langguth H., Marquardt B., and Mehnert R., Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, 3-Effect of Filler Particles and Grafting Agents, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 546-552, 2002.
 16. Yoshinaga K. and Kondo A., Capabilities of Polymer-Modified Monodisperse Colloidal Silica Particles as Biomaterial Carrier, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 220-226, 1997.
 17. Guo Y.K., Wang M.Y., Zhang H.Q., Liu G.D., Zhang L.Q., and Qu X.W., 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**, 2671-2680, 2008.
 18. Kim K.J. and White J.L., Silica Surface Modification Using Different Aliphatic Chain Length Silane Coupling Agents and their Effects on Silica Agglomerate Size and Processability, *Compos. Interface.*, **9**, 541-556, 2002.
 19. An F., Feng X., and Gao B., Adsorption of Aniline from Aqueous Solution Using Novel Adsorbent PAM/SiO₂, *Chem. Eng. J.*, **151**, 183-187, 2009.
 20. An F., Feng X., and Gao B., Adsorption Mechanism and Property of a Novel Adsorption Material PAM/SiO₂ towards 2,4,6-Trinitrotoluene, *J. Hazard. Mater.*, **168**, 352-357, 2009.
 21. Jang J. and Park H., Formation and Structure of Polyacrylamide-Silica Nano-Composites by Sol-Gel Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1817-1823, 2002.
 22. Farhadyar N., Rahimi A., and Ershad-Langroudi A., Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Nano-Composite based on Tetramethoxysilane and Epoxy Resin by Sol-Gel Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **18**, 19-27, 2005.
 23. Yoon D.H., Jang J. W., and Cheong I.W., Synthesis of Cationic Polyacrylamide/Silica Nanocomposites from Inverse Emulsion Polymerization and their Flocculation Property for Papermaking, *Colloid. Surface. A*, **411**, 18-23, 2012.
 24. Saeidi A., Katbab A.A., Vasheghani-Farahani E., and Afshar F., Formulation Design, Optimization, Characterization and Swelling Behaviour of a Cationic Superabsorbent based on a Copolymer of [3-(methacryloylamino)propyl] Trimethylammonium-chloride and Acrylamide, *Polym. Int.*, **53**, 92-100, 2005.
 25. Silva M.E., Dutra E.R., Mano V., and Machado J.C., Preparation and Thermal Study of Polymers Derived from Acrylamide, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 491-495, 2000.
 26. Leung W.M., Axelson D.E., and Van Dyke J.D., Thermal Degradation of Polyacrylamide and Poly(acrylamide-co-acrylate), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **25**, 1825-1846, 1987.