



سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت های آلی - معدنی بر پایه پلی آکریلات - سیلیکا

مرتضی گنجایی ساری^۱، محسن محسنی*^۱، یاسمن عقیلی^۱، عزالدین مهاجرانی^۲، سیامک مرادیان^۱

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۱۳

۲- تهران، دانشگاه شهید بهشتی، کدپستی ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳

دریافت: ۸۵/۱۰/۲۷، پذیرش: ۸۶/۴/۱۳

چکیده

در این پژوهش، مواد هیبریدی آلی - معدنی با استفاده از کوپلیمر شدن ۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) و ۳- متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS) به روش سل - ژل تهیه شدند. پیش مواد پلیمری دارای MPTMS با ترکیب درصدهای مختلف تهیه شدند. سپس این پیش مواد طی فرایند آبکافت و تراکم، به نانوکامپوزیت های آکریلیک - سیلیکا تبدیل شدند. نمونه ها با استفاده از آزمایش های طیف سنجی زیرقرمز و تجزیه گرمایی مورد بررسی قرار گرفتند. خواص نوری و سختی نمونه ها به ترتیب با استفاده از طیف بینی نور مرئی و سختی سنجی شور D اندازه گیری شد. شکل شناسی نمونه ها به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی و تشکیل و پخش ذرات نانو SiO₂ با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی شد. طیف سنجی زیرقرمز تشکیل پیوندهای سیلیکا (Si-O-Si) و نمودارهای TGA پایداری گرمایی زیاد نمونه های هیبریدی را تا ۳۴۰°C نشان دادند. همچنین، خواص نوری خوبی در محدوده طول موج مرئی برای نمونه ها مشاهده شد. تصاویر میکروسکوپی وجود نانوذرات سیلیکا و پخش مناسب آنها را نشان دادند.

واژه های کلیدی

مواد هیبریدی آلی - معدنی،
نانوکامپوزیت ها، سیلیکا،
سل - ژل، پلی آکریلات

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

mmohseni@cic.aut.ac.ir

Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Polyacrylate-Silica Nanocomposites

M. Ganjaiee Sari¹, M. Mohseni¹, Y. Aghili¹, A. Mohajerani² and S. Moradian¹

1. Amirkabir University, P.O. Box: 15875/4413, Tehran, Iran

2. Shahid Beheshti University, Postal Code: 1983963113, Tehran, Iran

Abstract

In this article, hybrid organic-inorganic materials were prepared by free radical copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and 3-methacryloxy-propyltrimethoxysilane (MPTMS) via sol-gel process. The methoxysilane-containing copolymer precursors were synthesized at different compositions. These copolymer precursors were then hydrolyzed and condensed to produce PHEMA-SiO₂ nanocomposites. The samples were characterized by FTIR spectra and TGA thermograms. Optical properties and hardness were measured by visible spectroscopy and Shore D, respectively. Morphological characteristics were investigated with SEM images and finally the formation and distribution of nano SiO₂ particles were characterized by AFM images. FTIR spectra showed the formation of silica bonds (Si-O-Si) and TGA thermograms showed high thermal resistance up to 340°C for hybrid samples. Also samples possessed very good transparency in visible wavelength range. Microscopical images showed the existence and suitable distribution of nano silica particles.

Key Words

organic-inorganic hybrid materials,
nanocomposites, silica,
polyacrylate, sol-gel

(*) To whom correspondence should
be addressed.

E-mail: mmohseni@cic.aut.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر مواد هیبریدی آلی - معدنی که با استفاده از فرایندهای سل - ژل به دست می‌آیند، به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این نوع مواد توسط Wilkes و همکاران [۱]، Ceramer و Schmidt و همکاران [۲]، Ormocer نامیده شدند. مواد هیبریدی آلی - معدنی با داشتن هم‌زمان مزایای فاز آلی (انعطاف‌پذیری، وزن سبک، ضربه‌پذیری زیاد و فرایندپذیری آسان) و فاز معدنی (مقاومت مکانیکی زیاد، پایداری شیمیایی، پایداری گرمایی و خواص نوری خوب) بسیار مورد توجه هستند. آنها به دلیل پتانسیل زیادی که در کاربردهای متفاوت مانند اپتیک، اپتوالکترونیک، فتونیک، لیزرهای حالت جامد و اپتیک غیرخطی دارند، علاوه بر مجامع علمی در مجامع صنعتی نیز بسیار جلب نظر کرده‌اند [۳].

آلاییدن این مواد هیبریدی با مواد رنگ‌زای آلی، در کاربردهای متفاوتی مانند حافظه‌های جدید، سلول‌های خورشیدی، سپرهای موج نوری (optical waveguide)، محیط فعال لیزرهای حالت جامد، حسگرهای نوری و مواد اپتیکی غیرخطی مطالعه شده است و برخی از این موارد در حال تجاری شدن هستند [۴].

فرایند سل - ژل در تهیه مواد هیبریدی آلی - معدنی به دلیل شرایط متوسطی که بر آن حاکم است، مانند دما و فشار کم، مورد توجه پژوهشگران است. این فرایند راهی ساده را برای تهیه موادی یکنواخت و همگن فراهم می‌کند. بسیاری از پژوهشگران نشان داده‌اند که با کنترل واکنش‌های آبکافت و تراکم در فرایند سل - ژل می‌توان قطعات شفاف‌ی تهیه کرد که در ابعاد میکرونی جدایی فاز ندارند [۵].

مهم‌ترین پارامتر مورد توجه در این مواد، کنترل ساختار به دست آمده و جدایی فاز بین اجزای آلی و معدنی است. بنابراین، تمام پژوهشگران برای غلبه بر این مسئله، به افزایش برهم‌کنش‌های بین دو فاز با استفاده از پیوندهای هیدروژنی و به ویژه پیوندهای محکم کووالانسی تمایل دارند [۶].

از طرفی، خواص مکانیکی و گرمایی مواد هیبریدی بسیار به اندازه ذرات و برهم‌کنش‌های بین فاز پراکنده و فاز پیوسته بستگی دارد [۵]. پلیمرهایی که گروه‌های عاملی خاصی دارند، با گروه‌هایی مانند سیلانول (Si-OH)، که در ساختار پیش‌ماده سل - ژلی مرسوم وجود دارد، واکنش می‌دهند و پیوندهای کووالانسی را از راه ایجاد پیوند Si-C برقرار می‌کنند. بدین ترتیب، با افزایش برهم‌کنش‌های بین دو فاز، همگنی کل سامانه بیشتر می‌شود. برای مثال، پلی‌هیدروکسی‌اتیل متاکریلات (PHEMA)، به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسی، انتخاب مناسبی است که علاوه بر تشکیل پیوندهای هیدروژنی، قابلیت تشکیل

پیوندهای Si-O-C را بعد از متراکم شدن با گروه‌های سیلانول دارد [۷]. وقتی اندازه ذرات تشکیل شده در محدوده نانومتر قرار می‌گیرد، خواص به طور محسوسی بهبود می‌یابد. تلاش‌های متعددی انجام شده است تا با استفاده از کوپلیمرهای دارای گروه‌های خودشبکه‌ای شونده مانند گروه‌های سیلانول، نانومواد با خواص مطلوب به دست آید. شیمی سل - ژل که با این کوپلیمرها همراه می‌شود، به عنوان روشی مناسب برای تولید نانوساختار شناخته شده است [۸].

در این پژوهش، برای اولین بار مجموعه‌ای از کوپلیمرهای هیبریدی با استفاده از مونومرهای ۲-هیدروکسی‌اتیل متاکریلات (HEMA) و ۳-متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS) تهیه شده‌اند که هدف از آن، به کارگیری این مواد به عنوان شبکه میزبان برای ماده رنگ‌زای آلی لیزری ردآمین ۵۷۵ بوده است [۳،۴]. قطعات حاوی مواد رنگ‌زای لیزری به عنوان محیط لیزری جامد در دستگاه‌های تولید باریکه‌های لیزری استفاده می‌شوند که در سال‌های اخیر، پژوهش‌های فراوانی روی آنها انجام شده است [۳،۴]. پیش‌ماده پلیمری که دارای گروه عاملی تری متوکسی سیلان است، با استفاده از پلیمر شدن رادیکالی سنتز شده و در مرحله بعد با استفاده از فرایند سل - ژل، آبکافت و سپس متراکم شده است.

نمونه‌های به دست آمده که به دو شکل فیلم و توده (قطعات استوانه‌ای) تهیه شده‌اند با استفاده از آزمایش‌های طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، تجزیه گرمایی (TGA)، سختی سنجی شور D، میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) و میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفتند.

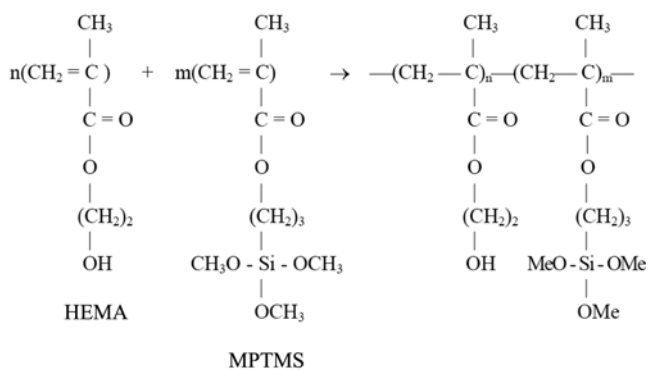
تجربی

مواد

مونومر هیدروکسی‌اتیل متاکریلات (HEMA) از شرکت Degussa، مونومر متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS) از شرکت Wacker Silicones، اتانول به عنوان حلال نوع ویژه سنتز و آغازگر گرمایی AIBN از شرکت Merck تهیه شد. تمام مواد به جز آغازگر گرمایی بدون خالص‌سازی اضافی مصرف شدند. آغازگر بعد از تبلور مجدد با استفاده از اتانول خالص سازی شد و سپس مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاه‌ها

برای شناسایی پیوندهای تشکیل شده در ساختار نمونه‌های هیبریدی



واکنش ۱- تبدیل مونومرها به پلیمر.

پر و تخلیه کردن راکتور، زیر هود قرار گرفت. برای افزودن مواد به داخل راکتور از فن One-shot استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا در دمای محیط آغازگر به نصف مقدار کل حلال افزوده و برای مدت ۲h مخلوط شد، سپس این محلول صاف و بقیه حلال به آن اضافه گردید.

پس از آماده کردن محلول آغازگر به حلال، مونومرهای وزن شده با هم زدن آرام در دمای محیط به این محلول اضافه شدند. بعد از حدود ۳۰ min اختلاط در دمای محیط، کل مواد داخل راکتور ریخته شد و راکتور نیز درون حمامی که در دمای محیط بود، قرار گرفت و با سرعت متوسطی هم زده شد.

در ادامه، دمای حمام با شیب گرمایی ملایم بالا برده شد و در دمای $70 \pm 2^\circ\text{C}$ ثابت گردید. پس از رسیدن به این دما راکتور برای مدت ۶h در حالت به هم خوردن باقی ماند. پس از اتمام این زمان، گرمادهی حمام قطع و کل سامانه به آرامی خنک شد. واکنش ۱ تبدیل مونومرهای HEMA و MPTMS را به پلیمر نشان می دهد.

واکنش های سل - ژل

فرایند آبکافت با استفاده از آب خالص و هم زدن شدید مکانیکی با چرخنده مغناطیسی (به جز در مورد نمونه PHM۰ که گروه عاملی برای آبکافت شدن ندارد) انجام شد. نسبت مولی آب به محلول پلیمر بر اساس ضرایب استوکیومتری یعنی ۳ به ۱ در نظر گرفته شد (واکنش ۲). با شروع واکنش تراکم بین گروه های سیلانول، آلکوکسی و هیدروکسیل موجود و ایجاد گروه های SiO_2 ، ترکیب شبکه ای شده تشکیل می شود و با پیشرفت شبکه ای شدن محلول از حالت اولیه خود خارج شده و به حالت ژل کامل درمی آید، واکنش های محتمل در مرحله تراکم به سه گروه کلی دسته بندی می شوند. این سه گروه واکنش در طرح ۱ مشاهده می شوند.

پس از مرحله ژل شدن نمونه ها، باید حلال فراوانی که در سامانه

سنتر شده، طیف جذبی زیرقرمز آنها با استفاده از دستگاه Bomem Hartmann & Braun برداشت شد. تجزیه گرمایی نمونه های تهیه شده با استفاده از دستگاه TGA V5.1A DuPont مدل ۲۰۰۰ انجام شد. برای بررسی شکل شناسی و ویژگی های ساختاری نمونه های تهیه شده، میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) Philips مدل XL30 و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) DME Scanner DS ۹۵-۵۰ به کار گرفته شد. برای بررسی خواص مکانیکی نمونه های سنتر شده، سختی آنها به روش شور D اندازه گیری شد.

روش ها

سنتر پیش مواد پلیمری

فرایند سنتر در این پژوهش به دو بخش اصلی دسته بندی می شود. بخش اول که شامل تشکیل شبکه آلی است، با استفاده از فرایند پلیمر شدن رادیکالی انجام می شود. بخش دوم که شامل تشکیل شبکه معدنی است، با فرایند سل - ژل انجام می شود.

پلیمر شدن رادیکالی

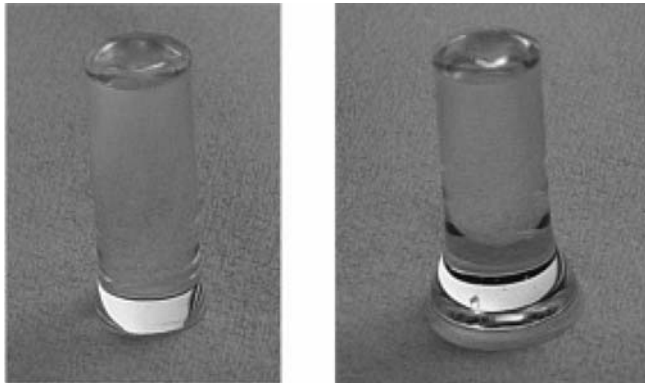
مونومرهای مصرفی با نسبت های مختلف در مقدار مناسبی از حلال و آغازگر با یکدیگر مخلوط شدند. جدول ۱، درصد اجزای مختلف در نمونه های تهیه شده و کدبندی مورد استفاده را نشان می دهد.

راکتور به کار رفته برای سنتر از جنس شیشه به حجم ۱۰۰ mL است که با درب لاستیکی مسدود می شود. دمای راکتور به وسیله حمام آب کنترل می شود و روی گرم کن مجهز به چرخنده مغناطیسی قرار می گیرد. دماسنج جیوه ای نیز در تمام مدت فرایند، دمای حمام را کنترل می کند. برای اختلاط سامانه از هم زن مغناطیسی که داخل راکتور قرار داده شده بود، استفاده شد. کل سامانه نیز به منظور تهویه مناسب هنگام

جدول ۱- درصد اجزای کوپلیمرهای سنتر شده و کدبندی نمونه ها.

نمونه	مونومر HEMA (%mol)*	مونومر MPTMS (%mol)*	شروع کننده (%w مونومر)	حلال (%)
PHM۰	۱۰۰	۰	۰/۰۵	۷۰
PHM۲۵	۷۵	۲۵	۰/۰۵	۷۰
PHM۵۰	۵۰	۵۰	۰/۰۵	۷۰
PHM۷۵	۲۵	۷۵	۰/۰۵	۷۰
PHM۱۰۰	۰	۱۰۰	۰/۰۵	۷۰

* نسبت به کل مونومرها

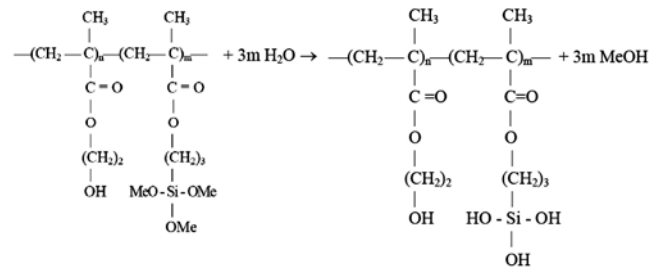


شکل ۱- شبکه جامد شده بعد از اتمام فرایند گرمادهی.

متفاوت است. روند تغییر شدت به این ترتیب است که نمونه PHM۰ بیشترین مقدار را دارد، سپس این مقدار در نمونه‌های PHM۲۵، PHM۵۰ و PHM۷۵ به ترتیب کاهش می‌یابد و با اندکی اغماض در نمونه PHM۱۰۰ نسبت به PHM۷۵ بدون تغییر می‌ماند. این ناحیه مربوط به گروه هیدروکسیل (-OH) آزاد است [۹،۱۰].

نمونه PHM۰ هموپلیمری از هیدروکسی اتیل متاکریلات است و در ساختار این مونومر گروه هیدروکسی وجود دارد. همچنین، با توجه به این که طی واکنش پلیمر شدن رادیکالی، این گروه در واکنش هیچ نوع دخالتی ندارد و در تمام مدت واکنش بدون تغییر باقی می‌ماند، شدت پیک مورد نظر در این نمونه از بقیه نمونه‌ها بیشتر است. علت بدون تغییر ماندن این گروه، واکنش‌های آبکافت و تراکم در مورد نمونه PHM۰ است. با در نظر گرفتن این موضوع که واکنش‌های تراکم با مصرف گروه هیدروکسی همراه است، گروه‌های هیدروکسی نمونه PHM۰ بدون تغییر باقی می‌مانند.

اما، علت کاهش شدت این پیک در نمونه‌های PHM۲۵ تا PHM۷۵ به چند دلیل است. اول آن که درصد مونومر HEMA در این نمونه‌ها نسبت به نمونه PHM۰ کاسته شده است. در ساختار مولکولی مونومر MPTMS گروه هیدروکسی وجود ندارد، اما گروه‌های متوکسی (-OCH₃) موجود بعد از واکنش آبکافت به گروه‌های هیدروکسی تبدیل می‌شوند. بنابراین، در نگاه اول به نظر می‌آید که باید شدت پیک مربوط به گروه هیدروکسی در این نمونه‌ها افزایش یابد. نکته مهم در این بخش همان طور که قبلاً هم ذکر شد، مصرف شدن گروه‌های هیدروکسی در واکنش تراکم است. گروه‌های هیدروکسی روی سیلان علاوه بر واکنش با یکدیگر و با گروه‌های متوکسی، می‌توانند با گروه‌های هیدروکسی موجود روی مونومر HEMA نیز واکنش دهند. بنابراین، دلیل دیگر کاهش شدت پیک هیدروکسی می‌تواند انجام واکنش تراکم با گروه‌های سیلانول (-SiOH) باشد. در صورت واکنش



واکنش ۲- واکنش آبکافت پیش مواد پلیمری تهیه شده در آب.

وجود دارد، خارج شود تا نمونه‌های جامد بدون حلال به دست آیند. این عمل با استفاده از فرایند گرمادهی طی یک پروفیل با شیب گرمایی بسیار کم که به وسیله گرم‌خانه آزمایشگاهی فراهم شد، انجام گردید. شکل ۱، دو نمونه بالک را بعد از اتمام فرایند گرمادهی نشان می‌دهد.

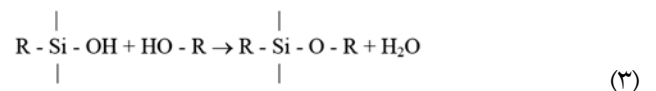
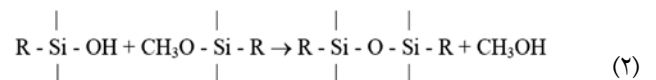
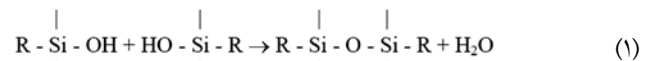
نتایج و بحث

شناسایی ساختار نمونه‌های تهیه شده با FTIR

نمونه‌های تهیه شده با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز بررسی شدند. شکل ۲، طیف‌های مختلف مربوط به پنج نمونه تهیه شده را نشان می‌دهد.

با توجه به این که مونومرهای مورد استفاده در تهیه نمونه‌های هیبریدی دارای گروه‌های آکرلیکی هستند، پیک شاخص گروه کربونیل (C=O) در تمام طیف‌ها در ناحیه حدود 1730 cm^{-1} مشخص است. از آنجا که گروه یاد شده در سراسر واکنش بدون تغییر می‌ماند، بنابراین با شدت و موقعیت یکسان در طیف ظاهر می‌شود [۹].

ناحیه حدود 3100 تا 3600 cm^{-1} یکی از مهم‌ترین بخش‌های طیف است. همان طور که از شکل مشخص است، این پیک پهن در تمام طیف‌ها وجود دارد، اما شدت آن در نمونه‌های مختلف با یکدیگر



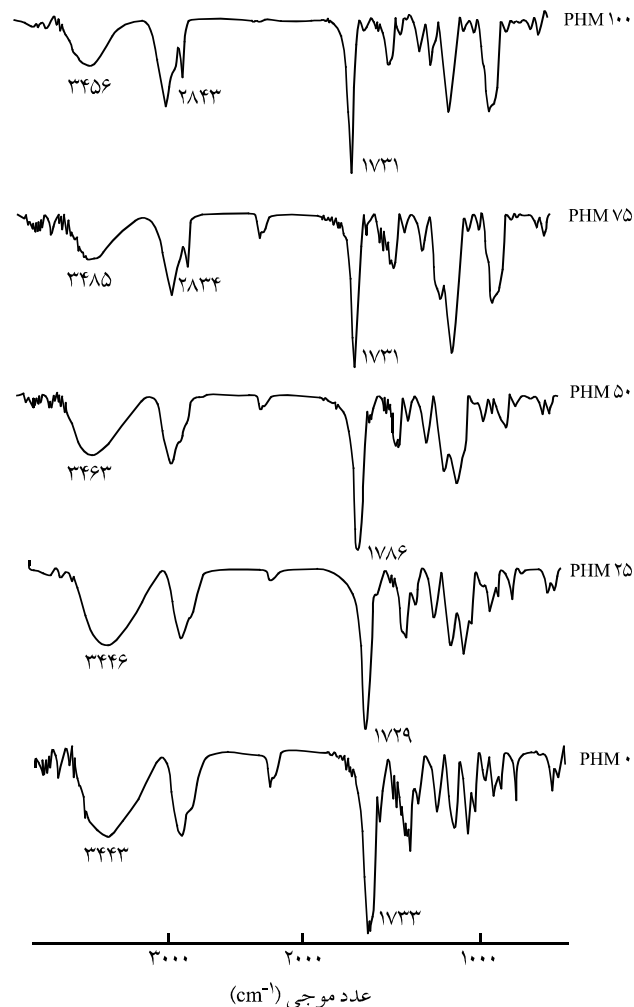
طرح ۱- واکنش‌های محتمل تراکم بعد از آبکافت.

گفت که واکنش های تراکم کامل نیست و گروه های سیلانول در سامانه باقی می ماند. با توجه به این که بیشتر گروه های سیلانول در واکنش شرکت کرده اند، شدت این پیک چندان زیاد نیست. شاید بتوان ناقص بودن واکنش های تراکم و باقی ماندن گروه های سیلانول را به ممانعت فضایی ساختار این هموپلیمر مربوط دانست.

اما، شاید مهم ترین بخش طیف های به دست آمده، پیک هایی باشد که تشکیل پیوندهای Si-O-Si را نشان می دهد. زیرا، وجود این پیوندها به معنای تشکیل ذرات سیلیکا در زمینه پلیمری است. پیک موجود در حدود 1080 و 1170 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش متقارن و نامتقارن پیوندهای Si-O-Si است. وجود این پیک در نمونه های PHM25 تا PHM100 ناشی از انجام واکنش تراکم گروه های سیلانول با یکدیگر یا با گروه های متوکسی آبکافت نشده است. نتیجه هر دوی این واکنش ها تشکیل یک پیوند است و نمی توان بین آنها تفاوتی را تشخیص داد. البته وجود این پیوند در نمونه ها حتماً به مفهوم تشکیل ذرات سیلیکا و جدایی فاز در ابعاد مورد نظر نیست، اما می توان امیدوار بود که این اتفاق افتاده باشد. شدت مختلفی که این پیک ها در نمونه های متفاوت نشان داده اند، بیان کننده تشکیل ذرات سیلیکا به حالت های متفاوت در آنهاست [9-13].

وجود پیک های حدود 2840 ، 1460 و 1190 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش متقارن، ارتعاش نامتقارن و تغییر شکل نامتقارن گروه CH_3 در گروه Si-O-CH_3 و پیک حدود 815 cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه C-O است. با دقت در طیف های مربوط به PHM75 و PHM100 ظاهر شدن این پیک ها وجود گروه های متوکسی سیلان را در این نمونه ها نشان می دهد و این خود دلیل بر واکنش ناقص آبکافت در این نمونه هاست [10، 11].

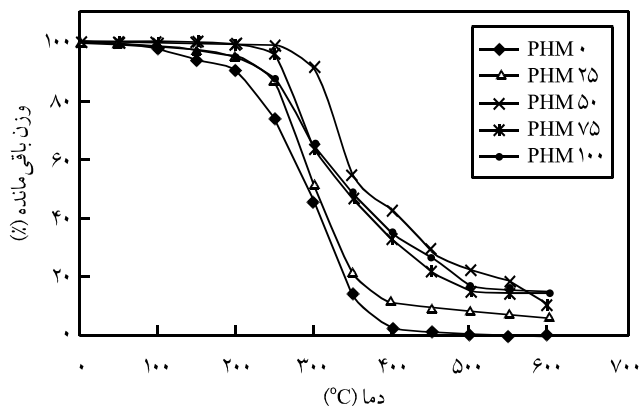
پیک دیگری که می تواند در شناسایی بیشتر نمونه ها کمک کند، پیک حدود 1630 cm^{-1} است که مربوط به باندهای دوگانه کربن ($\text{C}=\text{C}$) در



شکل ۲- طیف جذب FTIR مربوط به نمونه های سنتز شده.

گروه های سیلانول با گروه های هیدروکسی موجود روی HEMA، پیوندهای C-O-Si- تشکیل می شود و با در نظر گرفتن پیک مربوط به این گروه که در ناحیه حدود 1050 cm^{-1} قرار می گیرد، می توان تا حدودی صحت این موضوع را بررسی کرد. با توجه به هم پوشانی این پیک با پیک مربوط به پیوند Si-O-Si-، که در ناحیه حدود 1080 cm^{-1} قرار می گیرد، بررسی آن مشکل است [9-11].

در مورد نمونه PHM100 موضوع کمی متفاوت است. در ساختار اولیه این هموپلیمر گروه هیدروکسی وجود ندارد. اما، پس از واکنش آبکافت، با فرض کامل بودن واکنش، هر یک از گروه های متوکسی موجود روی سیلان به گروه های هیدروکسی تبدیل می شوند و همان طور که گفته شد، در واکنش تراکم شرکت می کنند. اگر واکنش تراکم کامل باشد و تمام گروه های هیدروکسی متراکم شوند، هیچ نوع پیکی در ناحیه 3100 تا 3600 cm^{-1} مشاهده نمی شود. اما با توجه به این که پیک مزبور در طیف مربوط به نمونه PHM100 وجود دارد، می توان



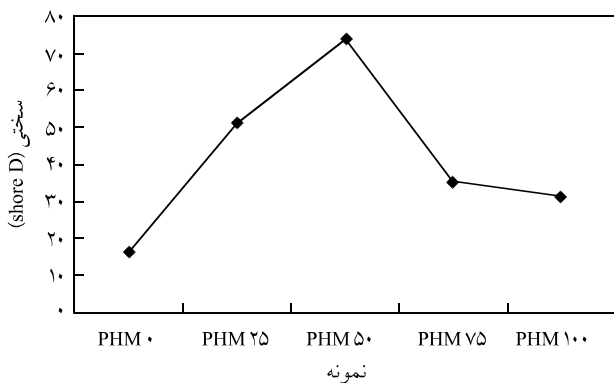
شکل ۳- نتایج آزمون TGA برای نمونه های هیبریدی سنتز شده.

شدت کم پیک‌های مربوط به پیوند Si-O-Si این موضوع را تأیید می‌کند. این بدان معناست که در نمونه‌های PHM۷۵ و PHM۱۰۰ که پایداری گرمایی کمتری نسبت به PHM۵۰ نشان داده‌اند، فاز معدنی یعنی سیلیکا به‌طور مناسب تشکیل نشده است [۱۴]. توجه دیگر این موضوع، نفوذ مناسب شبکه آلی و معدنی در نمونه PHM۵۰ است به نحوی که اندازه ذرات و توزیع مناسبی از آنها در نمونه PHM۵۰ رخ داده است [۵، ۱۴]. البته این فرضیه‌ها در ادامه با استفاده از فنون SEM و AFM بیشتر بررسی می‌شوند.

سختی

شکل ۵ نتایج اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها را که در مقیاس شور D به دست آمده‌اند، نشان می‌دهد. نتایج این آزمایش نیز بیانگر افزایش و سپس کاهش مقدار سختی با افزودن فاز معدنی است. سختی کم نمونه PHM۰ به دلیل کم بودن تقریبی Tg و غیر شبکه‌ای بودن این پلیمر است. با ورود فاز معدنی علاوه بر این که ذات سامانه معدنی، سختی بیشتری به همراه خواهد داشت، این فاز به دلیل شبکه‌ای کردن سامانه پلیمری، به‌طور قابل ملاحظه‌ای سختی را افزایش می‌دهد. در نمونه PHM۲۵ مقدار سختی حدود ۲۲۰ درصد افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار فاز غیرآلی در نمونه PHM۵۰ این افزایش ادامه می‌یابد و به حدود سختی ۷۳ می‌رسد.

در این آزمایش هم مشاهده می‌شود که با ادامه افزایش فاز معدنی در نمونه‌های PHM۷۵ و PHM۱۰۰ مجدداً رفتار نزولی اتفاق می‌افتد و سختی نمونه‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. این موضوع را نیز می‌توان به عدم تشکیل مناسب ذرات سیلیکا نسبت داد، ولی به نظر می‌آید عامل ممانعت فضایی که در ساختار مونومر MPTMS وجود دارد، باعث کاهش چگالی شبکه‌ای شدن در نمونه‌های اخیر می‌شود و سختی سامانه



شکل ۵- نتایج آزمایش سختی برای نمونه‌های سنتز شده.

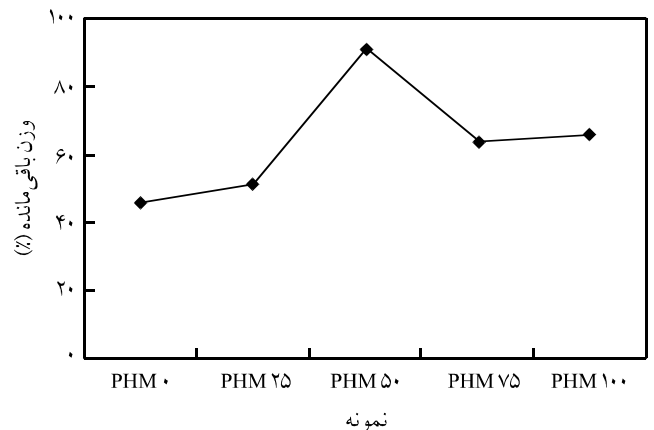
گروه متاکریلات است. با نگاهی به نمونه‌ها مشخص می‌شود که این پیک وجود ندارد، با توجه به این موضوع می‌توان از کامل بودن واکنش پلیمر شدن رادیکالی گروه‌های متاکریلاتی اطمینان حاصل کرد [۱۰]. سایر پیک‌ها در طیف برای مثال $1440-1410\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های CH_2 موجود در گروه متاکریلات است [۱۱، ۱۰].

تجزیه گرمایی نمونه‌ها (TGA)

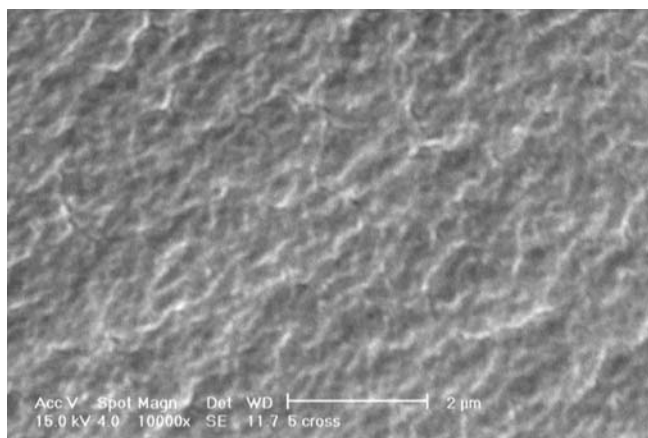
پایداری گرمایی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آزمون TGA بررسی شد. نتایج این آزمون در شکل ۳ نشان داده شده است. طبق نتایج با به کارگیری فاز معدنی، پایداری گرمایی نمونه‌ها به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

شکل ۴ بررسی دقیق‌تر این موضوع را نشان می‌دهد. در این نمودار مقدار وزن باقی مانده در دمای 300°C برای هر نمونه نشان داده شده است. مطابق شکل، نمونه PHM۰ که فاز معدنی در آن وجود ندارد، در دمای 300°C بیش از ۵۰ درصد از وزن اولیه خود را از دست داده است. پایداری گرمایی نمونه PHM۲۵ با ورود فاز معدنی مقداری بهبود می‌یابد که البته چندان قابل توجه نیست. با افزودن مقدار فاز معدنی افزایش قابل توجهی در پایداری گرمایی نمونه مشاهده می‌شود، به نحوی که در نمونه PHM۵۰ در دمای 300°C بیش از ۹۰ درصد وزن اولیه باقی مانده است و این پایداری گرمایی بسیار قابل توجه است.

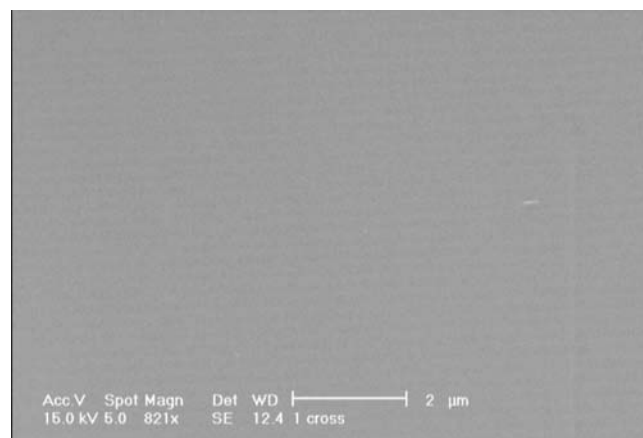
نکته قابل توجه در نمودارهای تجزیه گرمایی این است که با افزودن فاز معدنی، پایداری گرمایی نمونه‌های PHM۷۵ و PHM۱۰۰ کاهش می‌یابد. این موضوع با نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR نیز تطابق دارد. همان‌طور که گفته شد، در نمونه‌های PHM۷۵ و PHM۱۰۰ گروه‌های متوکسی در طیف دیده شدند که این موضوع ناشی از ناقص بودن فرایند آبکافت و در نتیجه سخت‌تر شدن واکنش تراکم است.



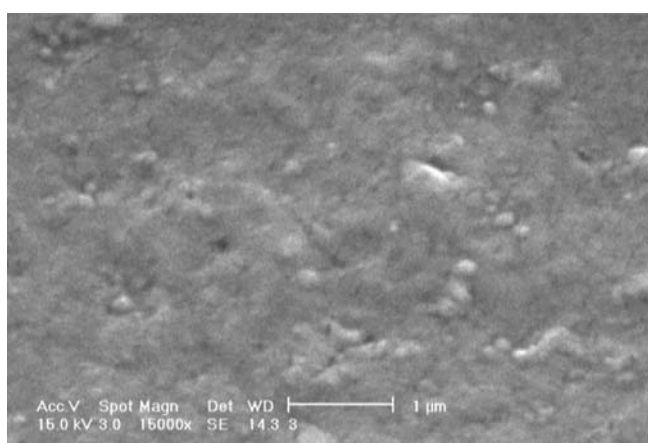
شکل ۴- نمودار وزن باقی مانده نمونه‌ها در دمای 300°C .



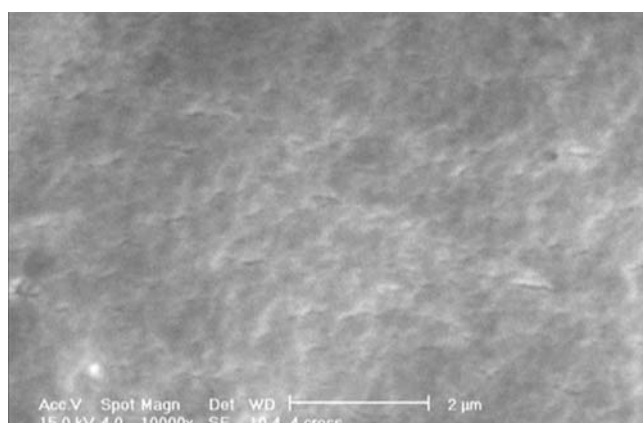
(د)



(الف)



(ه)

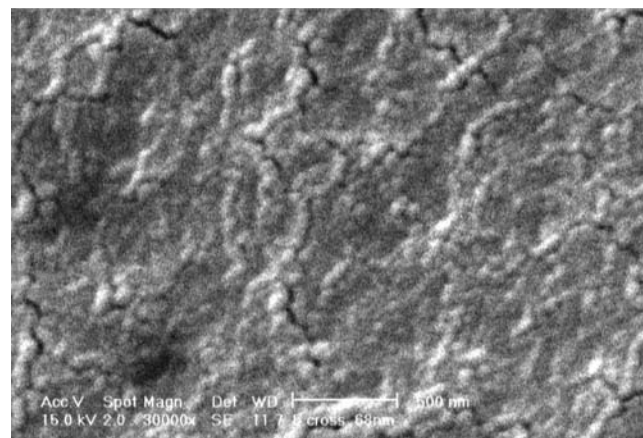


(ب)

شکل ۶- تصویر SEM نمونه‌های مختلف تهیه شده: (الف) PHM۰، (ب) PHM۲۵، (ج) PHM۵۰، (د) PHM۷۵ و (ه) PHM۱۰۰.

روی خواص نهایی دارند. بنابراین به منظور بررسی این ذرات و نحوه توزیع آنها و همچنین شکل شناسی نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترون پویشی استفاده شد. تصاویر حاصل در شکل ۶ نشان داده شده‌اند.

طبق شکل ۶ - الف هیچ نوع ناهموازی یا ذرات خاصی مشاهده نمی‌شود. با وارد شدن فاز معدنی به سامانه، تغییر در شکل شناسی نمونه PHM۲۵ تا حدودی اتفاق می‌افتد. اما، این تغییر به مفهوم تشکیل ذرات و توزیع یکنواخت آنها نیست. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات به حالت محدود و غیریکنواخت دیده می‌شوند. اما، با افزایش فاز معدنی در نمونه PHM۵۰ که در شکل ۶ - ج نشان داده شده است، ذرات کاملاً در ابعاد نانومتر و به طور کاملاً یکنواخت تشکیل شده‌اند. این موضوع می‌تواند دلیل مشخصی بر نشان دادن خواص بهینه این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها باشد [۱۶، ۱۷]. با افزایش مقدار فاز معدنی انتظار می‌رود که

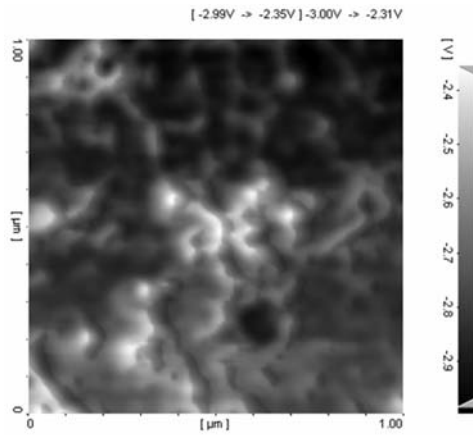


(ج)

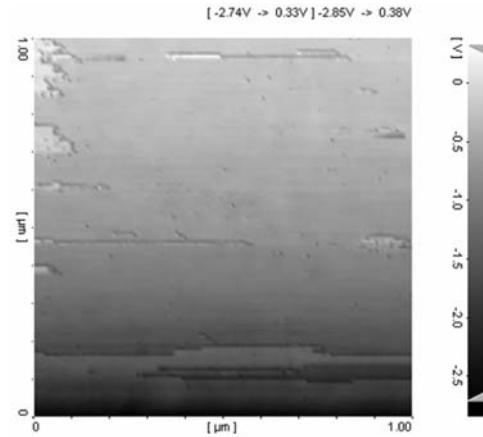
کاهش می‌یابد. اما در هر حالت به دلیل شبکه‌ای بودن سامانه، سختی نمونه‌های اخیر از نمونه غیر شبکه‌ای PHM۰ بیشتر است.

میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM)

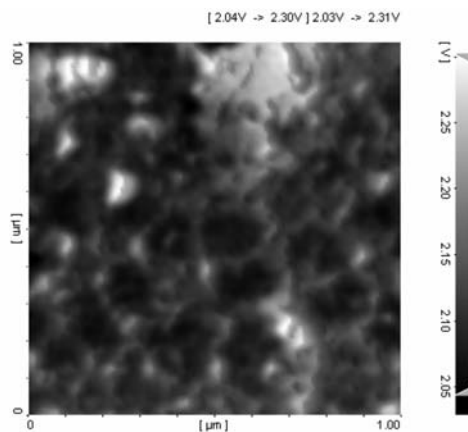
ابعاد ذرات معدنی تشکیل شده و نحوه توزیع این ذرات، اثر قابل توجهی



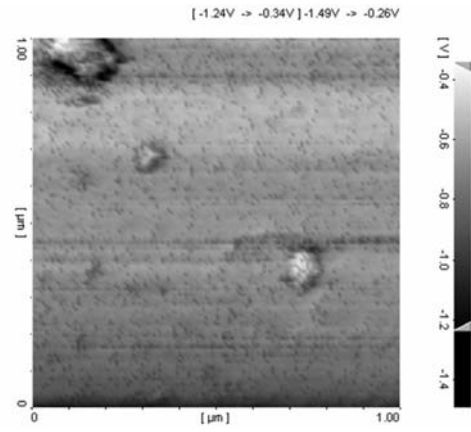
(د)



(الف)



(ه)



(ب)

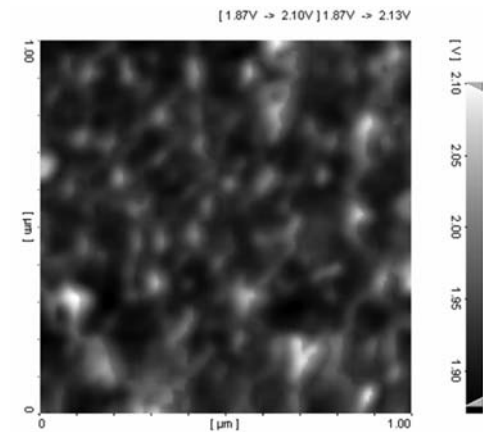
شکل ۷- عکس های فازی AFM از نمونه های مختلف تهیه شده: (الف) PHM⁰، (ب) PHM²⁵، (ج) PHM⁵⁰، (د) PHM⁷⁵ و (ه) PHM¹⁰⁰.

ذرات به طور غیریکنواخت و متجمع تشکیل شده اند. ضمن این که ابعاد آنها از محدوده نانومتر بیشتر شده است. بنابراین، افت خواص این نمونه نسبت به نمونه PHM⁵⁰ قابل توجیه است [۱۶].

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

برای بررسی بیشتر فاز معدنی تشکیل شده، ابعاد و توزیع آن از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد. بررسی تصاویر فازی به دست آمده از این دستگاه کاملاً شکل ذرات، اندازه و نحوه توزیع آنها را نشان می دهد. شکل ۷ تصاویر فازی به دست آمده از AFM برای نمونه های مختلف تهیه شده را نشان می دهد.

مطابق شکل ۷- الف، هیچ نوع جدایی فازی مشاهده نمی شود و این موضوع به دلیل فاز کاملاً آلی نمونه PHM⁰ است. با وارد کردن فاز معدنی در نمونه PHM²⁵ تشکیل ذرات و جدایی فاز به طور کاملاً



(ج)

ذرات با ابعاد بزرگتری تشکیل شده و تجمع بین آنها نیز بیشتر شود، اما شکل ۶- د چنین موضوعی را نشان نمی دهد. این نمونه، به وضوح با نمونه های PHM⁰ و PHM²⁵ متفاوت است، ولی تشکیل ذرات را مانند شکل ۶- ج نمی توان در آن دید. این موضوع با بررسی تصاویر حاصل از AFM بیشتر تحلیل می شود. با بررسی شکل ۶- ه می توان دریافت که

با T_{onset} حدود 340°C است.

با بررسی عکس‌های به دست آمده از میکروسکوپ‌های الکترونی و اتمی تشکیل نانوذرات و توزیع یکنواخت آنها در سامانه هیبریدی با مقدار مناسب از فاز معدنی مشخص شده است. در این عکس‌ها مشخص است که در نمونه‌های PHM $_{50}$ و PHM $_{25}$ که فاز معدنی در آنها صفر یا مقدار کمی است، ذرات معدنی در ابعاد نانو تشکیل نشده‌اند. اما در نمونه‌های PHM $_{50}$ ، PHM $_{75}$ و PHM $_{100}$ ذرات در ابعاد نانو متر و با توزیع تقریباً خوبی تشکیل شده‌اند. از بین این سه نمونه، PHM $_{50}$ ابعاد کوچکتر فاز معدنی و توزیع یکنواخت تر را به خود اختصاص داده است و بنابراین خواص گرمایی بهتر این نمونه به این ترتیب توجیه می‌شود.

با بررسی خواص مکانیکی با استفاده از سختی‌سنجی، نمونه PHM $_{50}$ سختی زیادی را نسبت به سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد. همچنین، افزایش سختی سامانه با ورود فاز معدنی مشاهده می‌شود که این امر با ساختار نانو کامپوزیتی و شبکه‌ای سامانه‌های هیبریدی و اندازه ذرات تشکیل شده و نحوه توزیع آنها در سامانه توجیه می‌شود.

با توجه به نتایج به دست آمده به نظر می‌آید، برای فاز معدنی باید مقداری بهینه تعریف شود که در مقادیر کمتر از آن، جدایی فاز ذرات در حد ابعاد مولکولی و زیر نانو است، در حالی که در مقادیر بیشتر از آن، اندازه ذرات تشکیل شده بیشتر می‌شود و پخش نامنظم ذرات پیش می‌آید. اما، در مجموع تمام نمونه‌های سنتز شده در این پژوهش از لحاظ ظاهری کاملاً یکنواخت، بدون ترک و شفاف‌اند. در این پژوهش، روش سل-ژل نیز به عنوان روشی کاملاً کارآمد و نسبتاً ساده برای تولید مواد نانو کامپوزیتی که در آنها فاز پراکنده از راه پیوندهای کووالانسی با فاز پیوسته ارتباط دارد، مطرح شد.

مراجع

1. Wilkes G.L., Orlor B. and Huang H., *Polym. Prepr.*, **26**, 300-301, 1985.
2. Schmidt H., New Type of Non-crystalline Solids between Inorganic and Organic Materials, *J. Non-Crystalline Solid*, **73**, 681-691, 1985.
3. Mohseni M., Ganjaee M., Aghili Y., Mohajerani E. and Moradian S., Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Nanocoatings and Monolithic Nanocomposites as Solid State Dye Laser Hosts, 2nd International Nano & Hybrid Coatings Conference, Brussels, Belgium, March 2007.
4. Ganjaee M., Mohseni M., Aghili Y., Mohajerani E. and Moradian S., Synthesis and Characterization of an Organic-Inorganic Hybrid Nanocoating based on Polyacrylic-Silica (PAC-Si) as an Optical Host for Laser Dyes, International Coatings Expo (ICE), Toronto, Canada, October 2007.
5. Hsiue G.H., Kuo W.J., Huang Y.P. and Jeng R.J., Microstructural and Morphological Characteristics of PS-SiO $_2$ Nanocomposites, *Polymer*, **41**, 2813-2825, 2000.
6. Xiong M., Sol-Gel Derived Organic-Inorganic Hybrid from Trialkoxysilane-capped Acrylic Resin and Titania: Effect of Prepa-

محدود و غیریکنواخت اتفاق افتاده است. این موضوع با تصاویر به دست آمده از SEM در شکل‌های ۶-الف و ب مطابقت دارد. با افزودن فاز معدنی در نمونه PHM $_{50}$ تشکیل ذرات معدنی سیلیکا و جدایی فاز در ابعاد نانومتر اتفاق می‌افتد. مقایسه شکل‌های ۶-ج و ۷-ج بیان‌کننده یک سویی نتایج به دست آمده از SEM و AFM است. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزودن فاز معدنی در نمونه‌های PHM $_{75}$ و PHM $_{100}$ تجمع ذرات و افزایش ابعاد ذرات تشکیل شده اتفاق می‌افتد [۱۷]. البته این موضوع در مورد نمونه PHM $_{75}$ با استفاده از تصویر SEM مربوط به این نمونه چندان مشخص نبود.

نتیجه‌گیری

بررسی خواص ساختاری، شکل‌شناسی و همچنین خواص فیزیکی و پایداری گرمایی نمونه‌ها بیان‌کننده تشکیل شبکه نانو کامپوزیتی، خواص فیزیکی و پایداری گرمایی خوب برای نمونه‌های هیبریدی است.

نتایج به دست آمده از آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز، پیشرفت واکنش‌ها و تشکیل پیوندهای مورد نظر را نشان می‌دهد. بنابراین، استفاده از دو روش پلیمرشدن رادیکالی و روش عمومی سل-ژل به طور هم‌زمان را برای سنتز یک شبکه هیبریدی نانو کامپوزیتی تأیید می‌کند.

نتایج به دست آمده از آزمون TGA حاکی از پایداری گرمایی زیاد نمونه‌ها و بهبود محسوس این پایداری نسبت به نمونه غیرهیبریدی است. بهترین نمونه که بیشترین پایداری گرمایی را دارد، نمونه PHM $_{50}$

- ration Conditions on the Structure and Properties, *Polymer*, **45**, 127-138, 2004.
7. Assadi M.G., Synthesis and Characterization of some Organosilicon Derivatives of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) with Cubane as a Cross-linking Agent, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 4755-4760, 2005.
 8. Kim D.H., Sun Z., Russell T.P., Knoll W. and Gutmann J.S., Organic-Inorganic Nanohybridization by Block Copolymer Thin Films, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1160-1164, 2005.
 9. Costa R.O.R. and Vasconcelos W.L., Structural Modification of Poly(2-hydroxyethylmethacrylate)-Silica Hybrids Utilizing 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane, *J. Non-Crystalline Solid*, **304**, 84-91, 2002.
 10. Matinlinna J.P., Ozcan M., Lassila L.V and Vallittua P.K., The Effect of a 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane and Vinyltriisopropoxysilane Blend and Tris(3-trimethoxysilylpropyl)isocyanurate on the Shear Bond Strength of Composite Resin to Titanium Metal, *Dent. Mater.*, **20**, 804-813, 2004.
 11. Wang B. and Hu L., Study of Hybrid TiO₂/Ormosil Films Doped with Laser Dyes, *J. Molecul. Struct.*, **748**, 177-181, 2005.
 12. Endo Y., Kawaguchi M. and Kato T., Synthesis of Poly[(methyl methacrylate)-co-Acrylamide] Modified by Titania-triisopropoxide and their Thermal Stability, *Polymer*, **43**, 3863-3872, 2002.
 13. Chang Y., Chen C.Y. and Chen W.C., Poly(methyl silsesquioxane)/Amphiphilic Block Copolymer Hybrids and Their Porous Derivatives: Poly(styrene-*block*-acrylic acid) and Poly(styrene-*block*-3-trimethoxysilylpropyl methacrylate), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 4466-4477, 2004.
 14. Sugimoto H., Daimatsu K., Nakanishi E., Ogasawara Y., Yasumura T. and Inomata K., Preparation and Properties of Poly(methylmethacrylate)-Silica Hybrid Materials Incorporating Reactive Silica Nanoparticles, *Polymer*, **47**, 3754-3759, 2006.
 15. Zhou W., Dong J.H., Qiu K.Y. and Wei Y., Effect of 3-Aminopropyltriethoxysilane on Properties of Poly(butyl acrylate-co-maleic anhydride)/Silica Hybrid Materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 419-424, 1999.
 16. Chen Y., Du J., Xiong M., Zhang K. and Zhu H., Gelation Inside Block Copolymer Aggregates and Organic/Inorganic Nanohybrids, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 741-750, 2006.
 17. Qin H.H., Dong H.J., Qiu K.Y. and Wei Y., Synthesis and Characterization of Poly(methyl acrylate-coitaconic anhydride)/TiO₂ Hybrid Materials via Sol-Gel Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1763-1768, 2000.



بررسی اثر افزودن الیاف چرم بر مشخصه‌های وولکانش و خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه‌های الاستومری

ایمان شعبانی، اعظم جلالی آرانی*، هادی رضانی داخل

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۱۳

دریافت: ۸۵/۱۱/۱۷، پذیرش: ۸۶/۴/۱۷

چکیده

هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثر الیاف چرم بر مشخصه‌های وولکانش و خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی است. ابتدا، آمیزه‌هایی از هر یک از انواع الاستومرهای CR، EPDM و NBR همراه با استفاده از الیاف چرم و بدون آن روی غلتک تهیه گردید. سپس، مشخصه‌های وولکانش آنها از راه اندازه‌گیری گشتاورهای اولیه و نهایی و زمان‌های برشنگی و پخت بررسی شد. بر اساس نتایج به دست آمده، الیاف چرم موجب تغییر گشتاور اولیه آزمون رثومتی نمی‌شود و آمیزه‌ها همچنان فرایندپذیری خود را حفظ می‌کنند، ضمن آن که تغییر قابل توجهی در زمان لازم برای وولکانش آمیزه ایجاد نمی‌گردد. مطالعه خواص استحکام آمیزه‌ها نشان داد که سازگاری بین پایه پلیمری و الیاف چرم اثر بسیاری بر این خواص دارد. استفاده از الیاف چرم در NBR موجب افزایش استحکام آمیزه گردید و تغییر در خواص به نوع سیستم پخت به کار رفته در آن آمیزه وابستگی نشان داد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری سختی آمیزه‌ها، بیانگر افزایش قابل توجه سختی همه آمیزه‌ها به هنگام استفاده از الیاف چرم بود. اثر الیاف چرم روی چگالی، جهندگی و سایش آمیزه‌ها نیز در این پژوهش با اندازه‌گیری این خواص بررسی و گزارش شده است.

واژه‌های کلیدی

الیاف چرم، آمیزه،
الاستومر، وولکانش،
خواص مکانیکی

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

ajalali@aut.ac.ir

The Effect of Leather Fiber upon Vulcanization Characteristics and Physical-Mechanical Properties of Elastomeric Compounds

E. Shabani, A. Jalali Arani and H. Ramezani Dakhel

Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875/4413, Tehran, Iran

Abstract

In this work, leather fibers were employed as a component of elastomeric compounds based on NBR, CR and EPDM and studied were made on their effects upon curing characteristics and mechanical properties of the prepared compounds. Evaluation of curing characteristics of the compounds demonstrated that leather fibers have no considerable effect on initial viscosity and curing time of the compounds. The study of mechanical properties of the vulcanized compounds showed that inclusion of leather fibers leads to increasing of tensile strength in NBR based compound due to compatibility between NBR and leather fibers. It is also found that increase in tensile strength in NBR compounds depends on the curing system of the compounds. The results of this work showed considerable increase in hardness for all of the prepared compounds. Abrasion resistance and resilience of the compounds were also measured and reported.

Key Words

leather fibers, compound,
elastomer, vulcanization,
mechanical properties

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ajalali@aut.ac.ir