

Using Cyclohexanol as a Co-Surfactant in the Synthesis of New Mesoporous Silica Particles

Mohammad Ali Semsarzadeh* and Milad Fardi

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

Received 7 May 2013, accepted 2 October 2013

ABSTRACT

In the synthesis of mesoporous silica particles, the geometry, pore size, and specific surface area and pore volume of the particles can be greatly influenced by selected media and method, selection of co-solvent and co-surfactant. In this study, new SPB particles (silicone mesoporous particles, prepared by sol-gel method using block copolymers as template) were synthesized in a water/n-octane system from the mixture of two copolymers based on poly(ethylene oxide)-*b*-poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide) (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO) and poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide)-*b*-poly(propylene oxide) (PPO-*b*-PEO-*b*-PPO) triblock copolymers. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) as precursor, cyclohexanol as co-surfactant, n-octane as co-solvent and citric acid catalyst were used. The specific surface area and pore volume, pore diameter, morphology, microstructure and porosity of the SPB particles were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption (BET method) and scanning electron microscopy (SEM). The obtained results revealed that, using the mixture of two block copolymers in the synthesis of SPB_{1,2} particles, could produce mean pore diameters around 9 nm and control the pore size distribution of silica particles from non-normal to a normal distribution. Furthermore, the effect of chair conformation of cyclohexanol as a large co-surfactant on the mixed block copolymers due to increase in the uniformity and yield of the SPB_{1,2} mesoporous silica particles compared to the SPB₁ particles, there is approximately a two fold increase in SPB_{1,2} particle yield. In this regard, the effect of cyclohexanol and the second block copolymer in making the new templates and micellization process were discussed.

Keywords:

mesoporous,
silica particles,
block copolymer,
co-surfactant,
nitrogen adsorption-
desorption

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: semsarzadeh@modares.ac.ir

استفاده از سیکلوهگزانول به عنوان کمک عامل سطح فعال در ساخت ذرات جدید میان متخلخل سیلیکا

محمدعلی سمسارزاده*، میلاد فردی

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

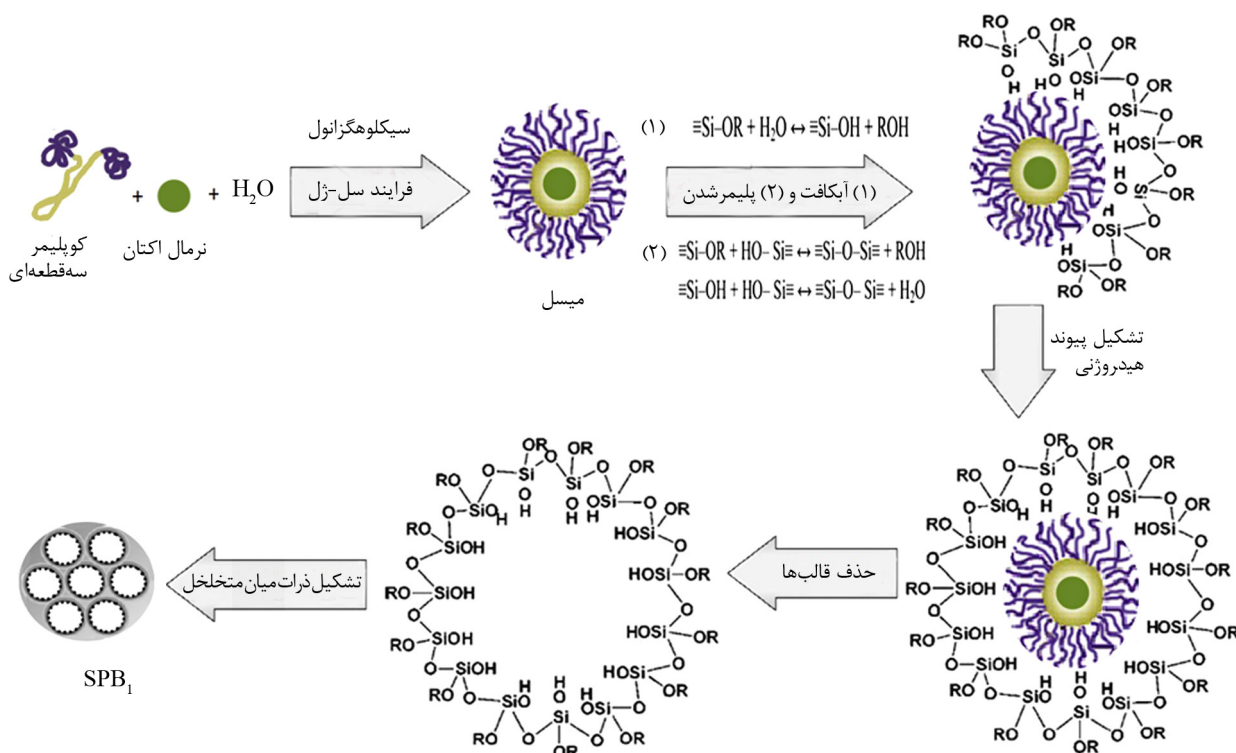
دریافت: ۹۲/۲/۱۷، پذیرش: ۹۲/۷/۱۰

چکیده

در ساخت ذرات میان متخلخل سیلیکا، هندسه، اندازه حفره‌ها، حجم ویژه و خواص سطحی ذرات می‌تواند با انتخاب روش و محیط ساخت، نوع قالب، کمک‌حلال و کمک‌عامل سطح‌فعال، بسیار تحت تأثیر قرار گیرند. در این پژوهش، ذرات جدید SPB میان متخلخل سیلیکا، به روش سل - ژل با استفاده از کopolymerهای سه‌قطعه‌ای به عنوان قالب از مخلوط دو کopolymer، پلی‌پروپیلن گلیکول - قطعه - پلی‌اتیلن گلیکول - قطعه - پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG-b-PEG-b-PPG) و پلی‌اتیلن گلیکول - قطعه - پلی‌پروپیلن گلیکول - قطعه - پلی‌اتیلن گلیکول (PEG-b-PPG-b-PEG) در سامانه نرمال اکتان - آب، تهیه شدند. از تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان منبع سیلیکا، سیکلوهگزانول به عنوان کمک‌عامل سطح‌فعال، نرمال اکتان به عنوان کمک‌حلال و سیتریک اسید به عنوان کاتالیزور استفاده شد. حجم و سطح ویژه، قطر حفره‌ها، شکل‌شناسی، ریزساختار و تخلخل ذرات SPB با استفاده از الگوهای پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و جذب و دفع نیتروژن (آزمون BET) بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد، استفاده از مخلوط دو کopolymer قطعه‌ای در ساخت ذرات SPB_{1,2}، باعث کنترل توزیع اندازه حفره‌ها از غیرنرمال به نرمال و ایجاد حفره‌هایی با قطر میانگین حدود ۹ nm می‌شود. صورت‌بندی صندلی سیکلوهگزانول به عنوان کمک‌عامل سطح‌فعال بزرگ، با اثر بر مخلوط کopolymerهای قطعه‌ای باعث افزایش یکنواختی و بازده ذرات میان متخلخل سیلیکای SPB_{1,2} می‌شود که افزایش بازده در این ذره تقریباً دو برابر ذره SPB₁ است. در این باره، اثر سیکلوهگزانول و کopolymer قطعه‌ای دوم بر فرایند تولید میسل‌ها و تشکیل قالب‌های جدید نیز بحث شده است.

واژه‌های کلیدی

میان متخلخل،
ذرات سیلیکا،
کopolymer قطعه‌ای،
کمک‌عامل سطح‌فعال،
جذب و دفع نیتروژن



شکل ۲- روند تشکیل سیلیکای میان متخلخل SPB₁ [۱۳، ۱۶، ۱۹] (واکنش‌های (۱) و (۲) به ترتیب فرایند آبکافت و پلیمرشدن تراکمی تترائیل اورتوسیلیکات، در مجاورت کاتالیزور [۱۷] اسیدی را نشان می‌دهند).

نرمال اکتان باعث جذب بخش‌های آبریز کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای روی سطح خود می‌شود و در نهایت میسل‌هایی با هسته مرکزی نرمال اکتان ایجاد می‌شود که بخش‌های آبریز کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای به آن جذب می‌شوند (شکل ۲) [۱۶].

از سیکلوهاگزانول نیز به عنوان کمک‌عامل سطح‌فعال برای بهبود روند تشکیل میسل‌ها، کنترل شکل‌شناسی و اندازه ذرات و نیز اثر بر مخلوط کوپلیمرهای قطعه‌ای، در ساخت ذرات سیلیکای جدید استفاده شد. تترائیل اورتوسیلیکات به عنوان منبع سیلیکا به کار گرفته شد. در محلول آبی حاوی کاتالیزور سیتریک اسید، پس از افزودن TEOS، محیط اسیدی باعث آبکافت مولکول‌های TEOS و ایجاد مولکول‌های تتراهیدروکسی سیلان می‌شود. در ادامه به واسطه برهم‌کنش فیزیکی سرهای آبدوست مولکول‌های کنترل‌کننده سطح با گروه‌های OH، مولکول‌های تتراهیدروکسی سیلان جذب سطح خارجی میسل‌ها می‌شوند. پس از فرصت دادن به محلول، گروه‌های OH با هم واکنش تراکمی می‌دهند و پل‌های Si-O-Si در اطراف میسل‌ها تشکیل می‌شوند. مرحله نهایی، مرحله تکلیس است که در دمای زیاد انجام می‌شود و مولکول‌های اولیه قالب در این فرایند تخریب شده و به جای آنها حفره باقی می‌ماند. در نهایت، ذرات میان متخلخل

در این پژوهش، ذرات میان متخلخل جدید سیلیکا SPB₁ و SPB_{1,2} با استفاده از دو کوپلیمر قطعه‌ای، پلی‌پروپیلن گلیکول - قطعه - پلی‌اتیلن گلیکول - قطعه - پلی‌پروپیلن گلیکول و پلی‌اتیلن گلیکول - قطعه - پلی‌پروپیلن گلیکول - قطعه - پلی‌پروپیلن گلیکول که با نام تجاری پلورونیک (Pluronic) معروف‌اند به عنوان قالب، در سامانه نرمال اکتان - آب، ساخته شدند. نتایج به دست آمده نشان داد، استفاده از مخلوط این دو کوپلیمر سه‌قطعه‌ای به عنوان قالب و سیکلوهاگزانول به عنوان کمک‌قالب، در کنترل ساختار حفره‌ها و خواص سطح آنها مؤثر است. در سازوکار ساخت این ذرات، مخلوط این دو کوپلیمر، فرایند تشکیل میسل‌ها را بر عهده دارد که در این فرایند نسبت وزنی دو کوپلیمر قطعه‌ای و برهم‌کنش این نسبت‌های وزنی با سیکلوهاگزانول، عوامل مؤثری در کنترل خواص و تشکیل میسل‌های جدید به شمار می‌آیند. در فرایند تشکیل میسل در محلول آبی حاوی کاتالیزور اسیدی، قطعه پلی‌پروپیلن گلیکول به وسیله قطعه پلی‌اتیلن گلیکول احاطه شده و در نهایت میسل‌هایی با ساختار هسته - پوسته تشکیل می‌دهند. در این ساختار، هسته مرکزی از نوع قطعات پلی‌پروپیلن گلیکول و پوسته خارجی از نوع پلی‌اتیلن گلیکول است (شکل ۱ - ج) [۹، ۱۵]. افزون بر این، از نرمال اکتان به عنوان کمک‌حلال در این سامانه استفاده شد.

روش‌ها

ساخت ذرات SPB₁

مقدار ۰/۵ g از کوپلیمر سه‌قطعه‌ای PPG-PEG-PPG در ۴۸ mL آب یون زدوده، درون بالن حل و پس از انحلال کامل ۳/۵ mL سیتریک اسید ۱ مولار به آن اضافه شد. پس از گذشت ۳۰ min، مخلوطی از ۲۱/۸ mL سیکلوهاگزانول و ۲ mL نرمال‌اکتان به آن اضافه شد. به مدت ۱ h پس از آن، ۱/۵ g از TEOS قطره قطره به مخلوط اضافه شد و pH مخلوط با اضافه کردن قطره قطره مقدار مناسب محلول سدیم سیترات ۱ مولار در ۴/۵ ثابت شد. دمای مخلوط در حمام روغن روی ۲۵°C و سرعت همزن برابر ۴۰۰ rpm تنظیم شد. شایان ذکر است، برای جلوگیری از تغییر حجم مخلوط طی واکنش، چگالنده به بالن متصل بود. پس از گذشت ۲۴ h از اضافه کردن آخرین جزء ذرات تشکیل شده، مخلوطی شیری‌رنگ به دست آمد. پودر سفیدرنگ تشکیل شده به روش مرکزگریزی جدا و ۵ مرتبه با آب یون زدوده شسته شد.

در این مرحله، برای خشک شدن کامل، نمونه به مدت ۷ h تا ۹ h در گرم‌خانه با دمای ۸۰°C قرار داده شد. پس از خشک شدن، به منظور انجام فرایند تکلیس و حذف مولکول‌های قالب، پودر داخل بوته چینی و درون کوره قرار داده شد. ابتدا با سرعت ۱°C/min، از دمای محیط تا ۵۰۰°C گرما داده شد. سپس، ۵ h در آن دما نگه داشته شد تا تمام مولکول‌های قالب حین فرایند تکلیس حذف شود و فقط حفره‌های حاصل از آنها باقی بماند. در نهایت، ذرات میان‌متخلخل سیلیکا تشکیل شدند. طرح کلی تشکیل این ذرات در شکل ۲ نشان داده شده است.

ساخت ذرات SPB_{1,2}

ساخت ذرات SPB_{1,2} مشابه روش ساخت ذرات SPB₁ است، با این تفاوت که در ساخت این ذرات، از مخلوط دو کوپلیمر قطعه‌ای به عنوان قالب استفاده شد (مخلوطی از ۰/۳۷۵ g PPG-PEG-PPG و ۰/۱۲۵ g PEG-b-PPG-b-PEG). شرایط ساخت و درصد تبدیل ذرات جدید در جدول ۱ آمده است.

سیلیکا به دست می‌آیند (شکل ۲) [۱۷، ۱۸]. شایان ذکر است، با استفاده از آزمون IR می‌توان وجود پیوندهای مختلف را پیش و پس از عملیات تکلیس شناسایی کرد. با مقایسه طیف‌های حاصل می‌توان حذف قالب عوامل سطح‌فعال و باقی ماندن ساختار اصلی را اثبات کرد. نکومنش و همکاران این موضوع را بررسی کرده‌اند [۱۹].

در این بررسی، خواص سطحی ذرات میان‌متخلخل جدید سیلیکا، SPB_{1,2} ساخته شده از دو کوپلیمر قطعه‌ای تشکیل شده از واحدهای پلی‌اتیلن‌اکسید و پلی‌پروپیلن‌اکسید با ذرات SPB₁ ساخته شده از یک کوپلیمر قطعه‌ای PPG-PEG-PPG مقایسه شده‌اند. همچنین، اثر سیکلوهاگزانول به عنوان کمک‌عامل سطح‌فعال بر مخلوط دو کوپلیمر قطعه‌ای در تشکیل میسل‌ها و یکنواخت کردن شکل‌شناسی ساختار ذرات SPB_{1,2}، بحث و بررسی شده است.

تجربی

مواد

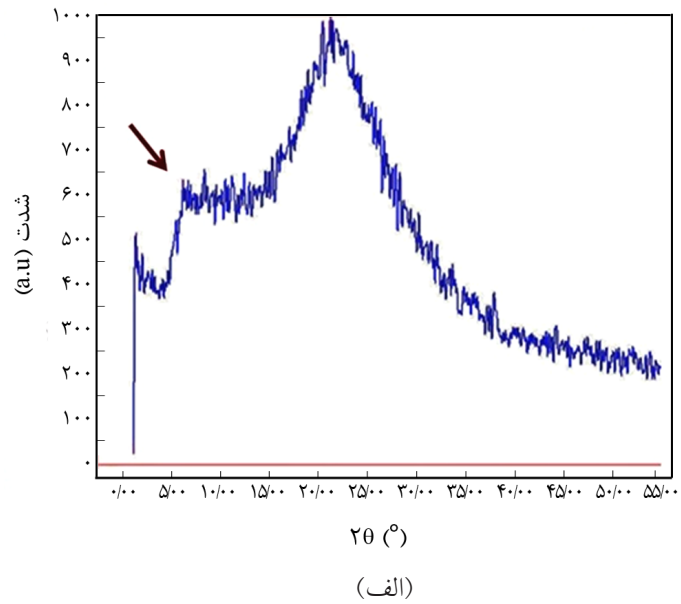
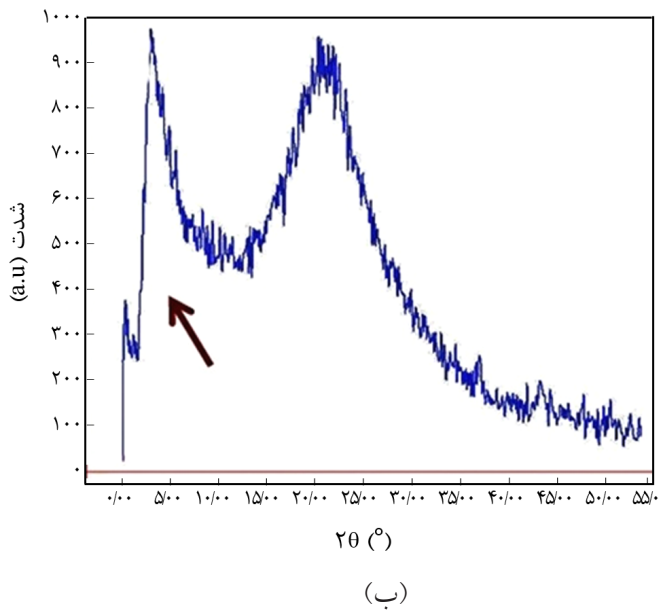
کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای ۱۴(PPG)۷(PEG)۱۴(PPG) (به حالت مایع غلیظ)، پلورونیک (Pluronic F127) ۹۹(PEG)۶۹(PPG)۹۹ (به حالت پودر سفیدرنگ) و سیتریک اسید از Sigma تهیه شدند. سدیم سیترات، نرمال‌اکتان (کمک‌حلال) و سیکلوهاگزانول (کمک‌عامل سطح‌فعال) از Merck و تترائیل اورتوسیلیکات از Kruss خریداری شدند.

دستگاه‌ها

الگوهای پراش پرتو X برای بررسی ساختارهای بلوری ذرات با استفاده از پراش‌سنج مدل Equinox 3000 ساخت فرانسه به دست آمد. میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند، برای بررسی شکل‌شناسی ذرات استفاده شد. مشخصات فیزیکی و خواص سطحی ذرات میان‌متخلخل سیلیکا به روش BET معین شد. در این روش نمودارهای جذب و دفع نیتروژن، به کمک دستگاه BELSORB-min ساخت ژاپن به دست آمد.

جدول ۱- شرایط ساخت و درصد تبدیل دو ذره SPB₁ و SPB_{1,2} در دمای محیط و مدت ۲۴ h.

نوع ذره	نوع قالب (g)	pH	سیکلوهاگزانول (g)	نرمال‌اکتان (g)	درصد تبدیل (%)
SPB ₁	PPO-PEO-PPO ۰/۵	۴/۷	۲۰/۳۳	۰/۷	۹
SPB _{1,2}	PPO-PEO-PPO ۰/۳۷۵ PEO-PPO-PEO ۰/۱۲۵	۴/۵	۲۰/۳۳	۱/۴	۱۷/۳

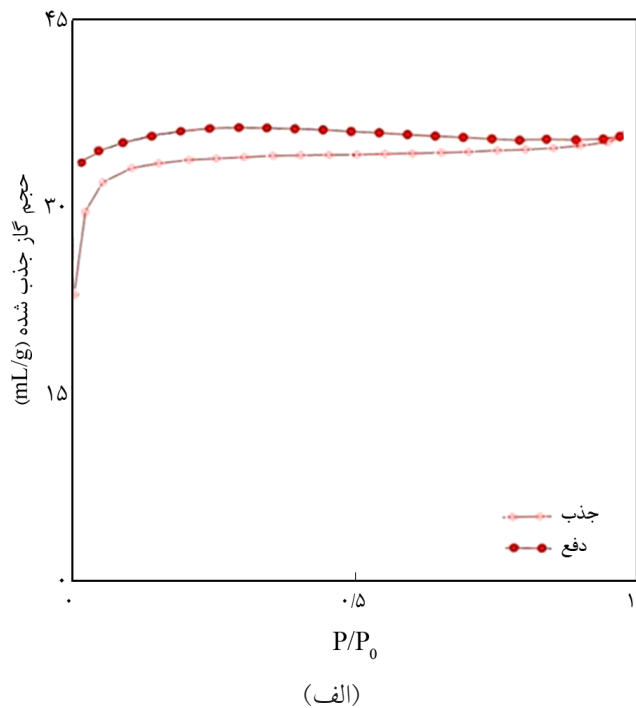
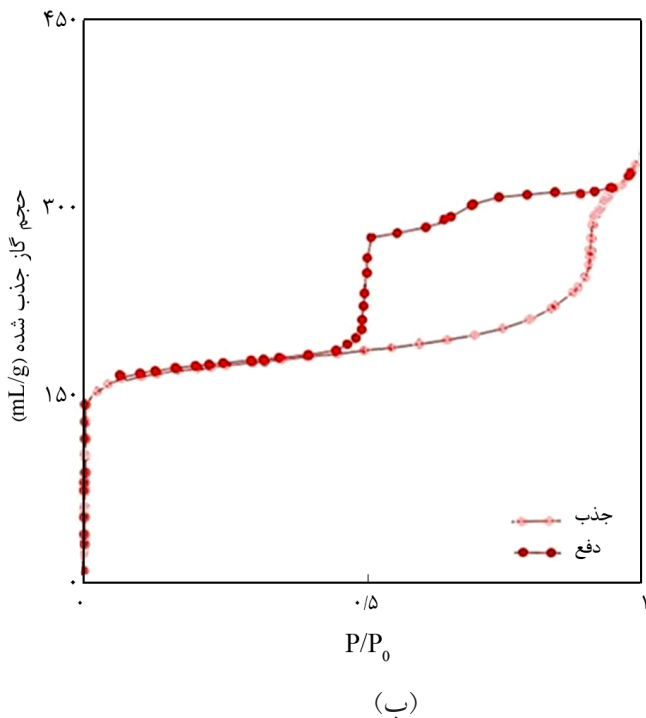


شکل ۳- الگوهای XRD ساختار سیلیکای میان‌متخلخل: (الف) SPB_1 و (ب) $SPB_{1,2}$.

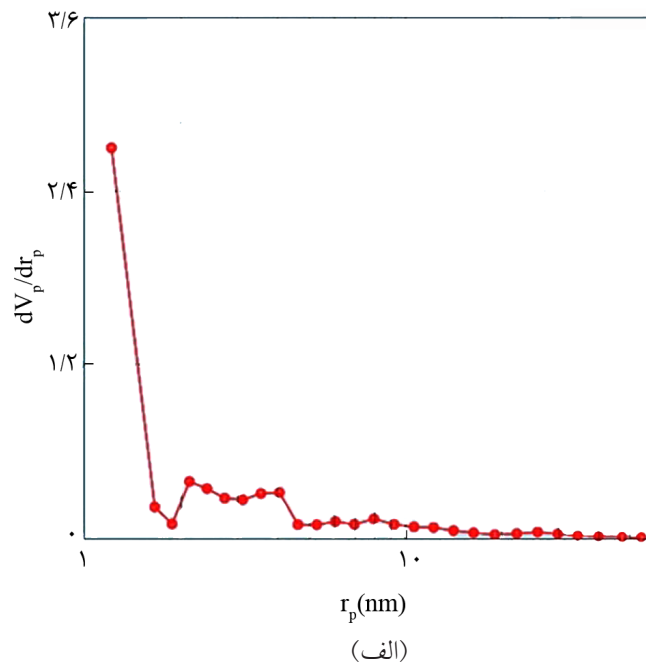
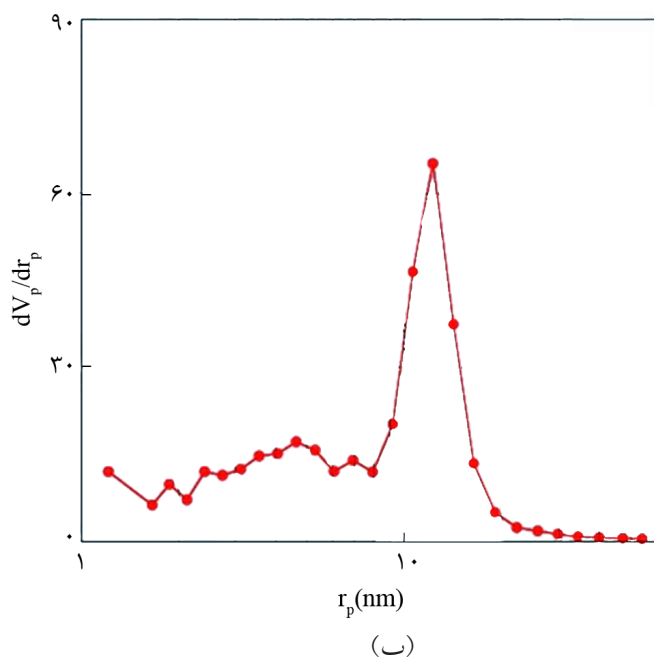
نتایج و بحث

در شکل ۳ نشان داده شده است. هر دو ذره در زاویه 2θ برابر با 23° یک پیک پهن نشان می‌دهند که بیانگر وجود ساختارهای نیمه‌بلوری در این ذرات جدید است. در این شکل، در زاویه‌های کمتر 2θ برابر با $1/365$ و $5/77^\circ$ ، دو پیک مشاهده می‌شود که در هر دو ذرات SPB_1 و

ساختارهای نیمه‌بلوری ذرات با دستگاه XRD بررسی شد. تفاوت در ریزساختارهای نیمه‌بلوری ذرات میان‌متخلخل SPB_1 و $SPB_{1,2}$



شکل ۴ - نمودارهای هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن ذرات سیلیکای میان‌متخلخل: (الف) SPB_1 و (ب) $SPB_{1,2}$.



شکل ۵- نمودار توزیع اندازه حفره‌های محاسبه شده به روش BJH برای ساختار ذرات: (الف) SPB_1 و (ب) $SPB_{1,2}$.

هستند و به ذرات متخلخل دارای سطح خارجی کم و با منافذ ریز، مربوط می‌شوند. در ذره $SPB_{1,2}$ ، نمودار هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن از نوع IV است. نوع IV معمول‌ترین رفتار برای ذرات میان‌متخلخل شناخته شده است [۲۱، ۲۰، ۹].

توزیع اندازه حفره‌های محاسبه شده به روش BJH ذرات SPB_1 و $SPB_{1,2}$ در نمودارهای شکل ۵ با هم مقایسه شده‌اند. شایان ذکر است، کویلیم‌های قطعه‌ای، نقش اساسی در ریزساختار ذرات میان‌متخلخل و کنترل اندازه حفره‌های آنها دارند [۱۶]. بنابراین، توزیع نرمال اندازه حفره‌های ذره $SPB_{1,2}$ ساخته شده از مخلوط دو کویلیم قطعه‌ای PPG-PEG-PPG و PEG-b-PPG-b-PEG در مقایسه با توزیع غیرنرمال اندازه حفره‌های ذره SPB_1 ساخته شده از یک کویلیم قطعه‌ای PPG-PEG-PPG بیانگر ایجاد شکل‌شناسی جدید برای ذرات $SPB_{1,2}$ نسبت به ذرات SPB_1 است. باریک‌تر شدن منحنی، منظم و یکنواخت بودن اندازه منافذ را در ذرات $SPB_{1,2}$ نشان می‌دهد. این موارد نمایانگر متفاوت بودن ریزساختار دو ذره با یکدیگر است. توزیع نرمال اندازه حفره‌ها در ذرات $SPB_{1,2}$ بر این مسئله دلالت دارد که استفاده از مخلوط دو کویلیم قطعه‌ای تشکیل شده از واحدهای پلی‌اتیلن‌اکسید و پلی‌پروپیلن‌اکسید با نسبت وزنی مشخص، باعث کنترل توزیع اندازه حفره‌ها از غیرنرمال به نرمال می‌شود. افزون بر این، قطر ذرات $SPB_{1,2}$ از SPB_1 بزرگ‌تر بوده و دارای سطح فعال و حجم منافذ بیشتری است. جدول ۲ مشخصات تخلخل ذرات $SPB_{1,2}$ و SPB_1 شامل سطح ویژه، حجم کل حفره‌ها و قطر حفره‌ها و به دست

$SPB_{1,2}$ وجود دارند. در ذره $SPB_{1,2}$ پیک دوم، تیزتر و با شدت بیشتری نمایان شده است. پیدایش این پیک تیز، مربوط به اثر مخلوط کویلیم‌های قطعه‌ای است (مخلوطی از $PPG-PEG-PPG$ ۰/۳۷۵ و $PEG-b-PPG-b-PEG$ ۰/۱۲۵) که اثر خود را با شدت زیاد، در این ذره نشان داده است. در واقع شدت پیک بیشتر، نمایانگر ضخامت بیشتر بلور است و وجود ریزساختارهای بلوری بیشتر را در ذره $SPB_{1,2}$ نسبت به SPB_1 تأیید می‌کند. بروز این پدیده، به استفاده از کویلیم قطعه‌ای دوم در فرایند ساخت ذره $SPB_{1,2}$ مربوط می‌شود که باعث تفاوت در ساختار نیمه‌بلوری این دو ذره شده است.

منحنی‌های هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن در شکل ۴ نشان داده شده است. این هم‌دماها خواص و ویژگی‌های سطحی ذرات جدید سیلیکای SPB_1 و $SPB_{1,2}$ را نشان می‌دهند. بر اساس دسته‌بندی مؤسسه بین‌المللی IUPAC، نمودار هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن ذرات سیلیکای میان‌متخلخل SPB_1 از نوع I است. این نوع از نمودارهای هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن به شبه‌لانگمیر معروف

جدول ۲- مشخصات تخلخل ذرات $SPB_{1,2}$ و SPB_1 و نتیجه آزمون BET.

SPB _{1,2}	SPB ₁	کمیت
۶۳۷/۳۳	۱۳۶/۳۳	سطح ویژه، S_{BET} (m ² /g)
۰/۵۲۲	۰/۰۵۳	حجم کل حفره‌ها، V_p (m ³ /g)
۸/۷۹	۱/۶۲	قطر حفره‌ها، d_p (nm)

آمده از آزمون BET را نشان می‌دهد.

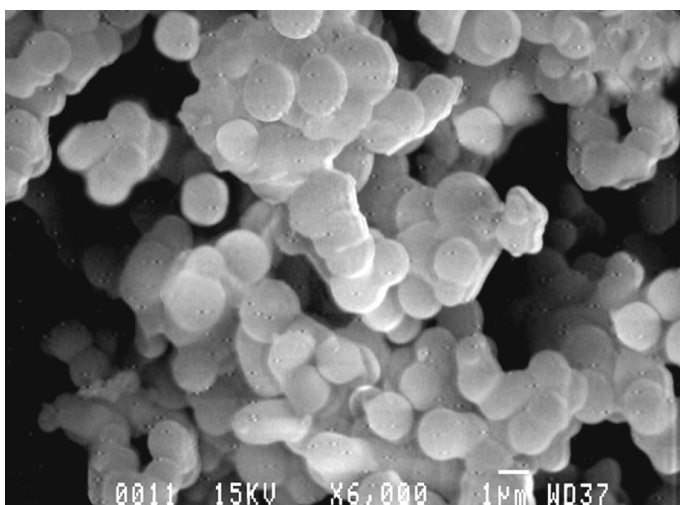
قطر متوسط حفره‌ها در SPB_1 برابر با $1/62 \text{ nm}$ و در $SPB_{1,2}$ برابر $8/79 \text{ nm}$ است. افزایش قطر حفره‌ها در $SPB_{1,2}$ ، زیاد شدن حجم حفره‌ها را به دنبال دارد ($0/522 \text{ cm}^3/\text{g}$). مطابق با نتایج به دست آمده، افزایش سطح ویژه (SBET) در ذرات $SPB_{1,2}$ ، قابل ملاحظه است. ساخت ذراتی با ریزساختار و تشکیل میسل‌های جدید و بهبود مشخصات تخلخل در ذرات $SPB_{1,2}$ ، به مخلوط دو کوپلیمر قطعه‌ای و اثری که کمک‌عامل سطح‌فعال سیکلوهگزانونول بر آن دارد، مربوط می‌شود.

ذرات میان‌متخلخل با توزیع نرمال اندازه حفره‌ها، سطح ویژه زیاد، قطر و حجم مناسب حفره‌ها، ذراتی مناسب برای کاربردهای جدید در ساخت غشا، نانوالیاف و نیز سامانه‌های پایه‌ها و حامل‌های کاتالیزورها به شمار می‌آیند [۲۵-۵،۲۲].

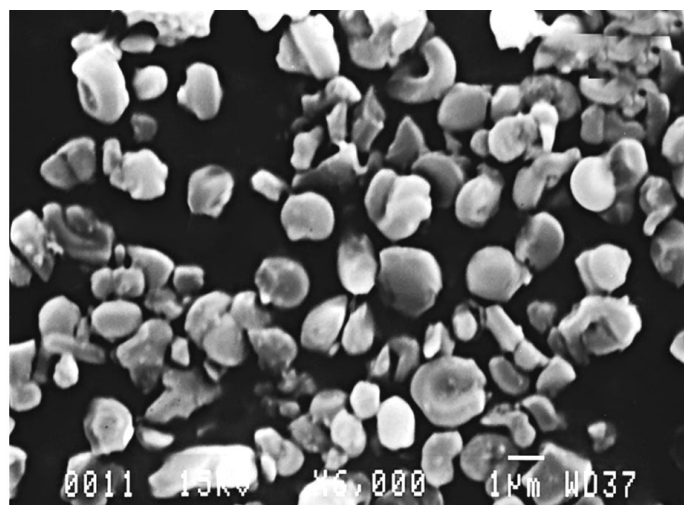
شایان ذکر است، مولکول‌های کمک‌عامل سطح‌فعال در غلظتی مشخص و بیشتر از غلظت بحرانی میسل (CMC) به شکل ساختاری منظم تشکیل می‌شوند [۱۹]. الکل‌ها، با کاهش غلظت بحرانی میسل، سرعت تشکیل میسل‌ها را افزایش می‌دهند. در این فرایند، الکل بیشتر در لایه احاطه شده بر میسل (لایه در برگیرنده هسته میسل) حل شده و انحلال‌پذیری کمتری در محلول اصلی که آب است، دارد. انحلال‌پذیری کمک‌عامل سطح‌فعال بر لایه محاط بر میسل، باعث کاهش چگالی بار سطحی میسل شده و تعداد اجتماع میسل‌های اطراف را افزایش می‌دهد که با این کار باعث تغییر در چیدمان میسل‌ها و همگن‌تر شدن آنها می‌شود [۲۶،۲۷]. همچنین، سیکلوهگزانونول افزون بر اثری که روی کوپلیمرهای قطعه‌ای در فرایند تشکیل میسل می‌گذارد، باعث کنترل

اندازه ذرات، یکنواختی و همگنی شکل‌شناسی ذرات نیز می‌شود. شکل ۶ تصاویر SEM ساختار ذرات SPB_1 و $SPB_{1,2}$ را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر، نظم و همگنی در ذرات $SPB_{1,2}$ نسبت به SPB_1 بیشتر مشاهده می‌شود. وجود سیکلوهگزانونول در این فرایند، باعث تشکیل ذراتی کروی شکل با اندازه قطر میانگین بین $1 \mu\text{m}$ تا $2/5 \mu\text{m}$ شده است. اما زمانی که سیکلوهگزانونول از این فرایند حذف شود، شکل ذرات از کروی به نامنظم و ناهمگن تبدیل می‌شود. گفتنی است، وجود سیکلوهگزانونول در pH مشخص (pH برابر $4/5$ در این فرایند)، سینتیک کنترلی را بر واکنش پلیمرشدن تراکمی سیلیکا، روی قالب‌های کوپلیمری ایجاد می‌کند که منجر به تشکیل ساختار کروی ذرات می‌شود [۲۸].

افزون بر این مشخص شد، بازده واکنش نیز به pH حساس است. زمانی که مقدار pH در مقایسه کم تنظیم شود ($1-2$ ، pH)، پس از جداسازی، مقدار اندکی از نمونه به دست می‌آید. اما زمانی که مقدار pH بین $4-6$ باشد، مقدار بیشتری از ذرات به دست می‌آید که مقدار بهینه آن در pH برابر $4/5$ گزارش شد (جدول ۱). همچنین، زمانی که مقدار pH به مقادیر بیشتر افزایش داده شود ($8-10$ ، pH)، مخلوط به سرعت شیری‌رنگ شده و رسوب در کف ظرف واکنش تشکیل می‌شود. استفاده از سیتریک اسید به جای اسیدهای قوی سستی نظیر H_2SO_4 ، HBr ، HNO_3 ، HCl که فرایند ساخت ذرات را تسریع کرده و به جذب یون‌های سیلیکا روی قالب کمک می‌کند، بدین دلیل است که انتخاب اسید ضعیف طی مراحل ساخت ذرات جدید و تعیین شرایط واکنش (pH، دما و زمان‌دهی مناسب) در فرایند ساخت ذرات سیلیکا حائز اهمیت است [۲۹].

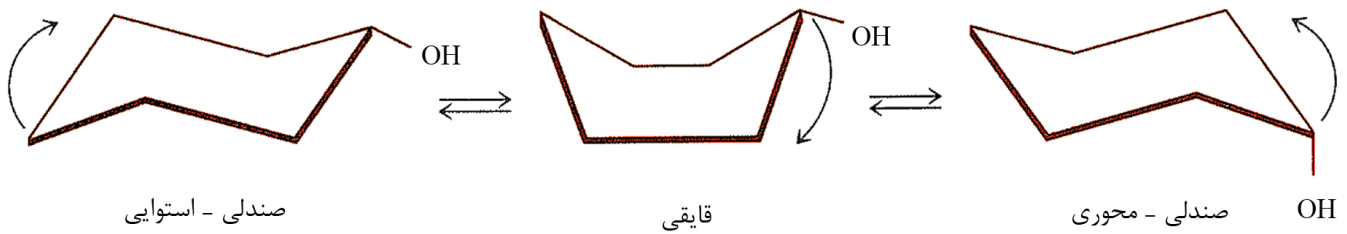


(ب)



(الف)

شکل ۶- تصاویر SEM مربوط به ذرات: (الف) SPB_1 و (ب) $SPB_{1,2}$ در مقیاس $1 \mu\text{m}$.



شکل ۷- تبدیل صورت‌بندی صندلی - استوایی به صندلی - محوری در سیکلوهگزانونول [۳۶].

مشاهده نمی‌شود (کم‌بودن مقادیر پارامترهای تخلخل در این ذرات نسبت به ذرات $SPB_{1,2}$ ، جدول ۲).

در اینجا بحث آنژیروپی سامانه در فرایند تشکیل میسل‌ها مطرح می‌شود، چرا که در تشکیل آنها با استفاده از یک یا دو کوپلیمر قطعه‌ای، آنژیروپی سامانه نیز متفاوت خواهد بود. با وجود سیکلوهگزانونول، استفاده از مخلوط دو کوپلیمر قطعه‌ای (در ساخت ذرات $SPB_{1,2}$)، آنژیروپی جدیدی نسبت به ذرات SPB_1 ساخته شده از یک کوپلیمر قطعه‌ای، ایجاد می‌کند. بدین معنی که وقتی دو کوپلیمر قطعه‌ای در تشکیل میسل‌ها شرکت می‌کنند، تعداد صورت‌بندی 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 می‌یابد. طبق معادله انرژی آزاد گیبس، تشکیل میسل‌ها تحت تأثیر قرار گرفته و فرایند را کنترل می‌کند. بنابراین، میسل‌هایی با شعاع و توزیع اندازه حفره‌های جدید به وجود می‌آید که این پدیده با نتایج به دست آمده از توزیع اندازه حفره‌های محاسبه شده به روش BJH منطبق است (شکل ۵ و جدول ۲).

افزون بر این، با توجه به جدول ۱، سیکلوهگزانونول اثر خود را بر بازده ساخت این ذرات نیز نشان داده است (SPB_1 ۹٪ و $SPB_{1,2}$ ۱۷/۳٪). افزایش بازده در ذرات $SPB_{1,2}$ به تغییر صورت‌بندی ایزومری سیکلوهگزانونول از قایقی به صندلی نیز بستگی دارد. سیکلوهگزانونول دارای دو شکل فضایی قایقی و صندلی است که حالت قایقی آن به علت انعطاف‌پذیری پیوندها در حالت تعادلی، قابلیت تبدیل به حالت صندلی را دارد (شکل ۷). شکل فضایی صندلی سیکلوهگزانونول پایدار است و در دمای محیط بیش از ۹۹/۹٪ از مخلوط تعادلی قایقی-صندلی، به حالت صندلی وجود دارد.

صورت‌بندی صندلی سیکلوهگزانونول دارای دو شکل محوری و استوایی است. از این میان حالت استوایی، به دلیل چیدمان فضایی اتم‌های حلقه، پایدارتر از حالت محوری است. در دماهای خیلی کم (150°C) روزها طول می‌کشد تا حالت محوری به استوایی تبدیل شود. اما، با افزایش دما این روند شدت می‌یابد تا اینکه در دمای محیط (25°C)، این دو شکل فضایی در کسری از ثانیه به هم تبدیل می‌شوند [۳۶]. بنابراین،

اثر کمک‌عامل سطح‌فعال سیکلوهگزانونول در ساخت ذرات SPB_1 و $SPB_{1,2}$

در مطالعه‌های گذشته، اثر الکل‌هایی نظیر اتانول، پروپانول، بوتانول، پنتانول و n-آلکیل الکل‌های با طول زنجیر بلند، به عنوان کمک‌عامل سطح‌فعال، در فرایند ساخت ذرات میان‌متخلخل سیلیکا، گزارش شده است [۳۳-۳۰، ۲۶]. به‌تازگی نیز، اثر الکل حلقوی بنزیل‌الکل، روی ذرات میان‌متخلخل سیلیکا مطالعه شده است [۳۴]. اما، اثر الکل حلقوی سیکلوهگزانونول برای اولین بار در این پژوهش بررسی می‌شود. برای ساخت ذرات SPB_1 از کوپلیمر قطعه‌ای و در ساخت ذرات $SPB_{1,2}$ از دو کوپلیمر قطعه‌ای به‌طور هم‌زمان به عنوان قالب، برای تشکیل میسل استفاده شده است. وجود دو کوپلیمر قطعه‌ای در ساخت ذرات $SPB_{1,2}$ تشکیل میسل‌ها را دشوارتر می‌سازد. در این حالت، زنجیرها در تشکیل میسل با یکدیگر رقابت می‌کنند و در نهایت کنار یکدیگر منظم می‌شوند. اما، از آنجا که هر دو کوپلیمر از واحدهای پلی‌اتیلن‌اکسید و پلی‌پروپیلن‌اکسید (قطعه‌های آبدوست و آبگریز) تشکیل شده‌اند، اختلاط آنها در نسبت وزنی خاص، میسل‌های جدیدی را با ریزساختاری جدید می‌سازد. میسلی که با میسل‌های جداگانه تشکیل شده با هر یک از کوپلیمرها، تفاوت دارد. وجود سیکلوهگزانونول به عنوان کمک‌عامل سطح‌فعال، بر این فرایند اثرگذار است.

الکل‌های با مولکول‌های بزرگ، باعث تورم میسل‌ها می‌شوند و الکل‌های حلقوی نظیر بنزیل‌الکل، ذرات را یکنواخت و کروی‌شکل می‌کنند [۳۳، ۳۴]. افزون بر این، وجود الکل در فرایند تشکیل میسل‌ها، باعث کاهش چگالی بار آن می‌شود و اجتماع میسل‌های اطراف را با کاهش فاصله بین آنها، افزایش می‌دهد. این کار باعث تغییر در چیدمان میسل‌ها و در اغلب اوقات یکنواخت‌تر شدن چیدمان آنها و حفره‌های نهایی ذرات می‌شود [۳۵]. بر این اساس، طی فرایند تشکیل میسل از مخلوط دو کوپلیمر قطعه‌ای، سیکلوهگزانونول به عنوان کمک‌عامل سطح‌فعال بزرگ، با حل شدن در لایه محاط بر میسل، میسل‌های بزرگ‌تر با ساختار همگن‌تری ایجاد می‌کند. اما این پدیده در نتایج به دست آمده برای ذرات SPB_1 ، که از یک کوپلیمر قطعه‌ای ساخته شده است، چندان

عوامل مؤثری بر کنترل، تغییر ساختار و شکل این ذرات، ایفای نقش کنند. همچنین، در فرایند ساخت ذرات $SPB_{1,2}$ ، افزون بر مخلوط دو کوپلیمر قطعه‌ای، سیکلوهاگزانول نیز در بزرگ‌تر شدن میسل‌ها و در نهایت افزایش قطر حفره‌های ذرات نقش دارد. این الکل که در محیط واکنش بیشتر به حالت پایدار (صورت‌بندی صندلی) وجود دارد، می‌تواند با برهم‌کنش بر مخلوط دو کوپلیمر قطعه‌ای، در افزایش بازده و یکنواختی شکل‌شناسی کروی ذرات $SPB_{1,2}$ ، در pH بهینه (pH=۴/۵)، نقش اثرگذاری ایفا کند. ذرات میان‌متخلخل جدید $SPB_{1,2}$ ، به دلیل داشتن منافذی با سطح و حجم ویژه زیاد و توزیع نرمال اندازه حفره‌ها، ذراتی مناسب برای کاربردهای جدید در ساخت غشا، پایه کاتالیزورها، جاذب‌ها، سامانه‌های رهایش دارو و کاربردهای پزشکی هستند.

قدردانی

از دکتر بهنام قلعی، مهندس حامد خلیلیان، مهندس مائده آزاده قهفرخی، مهندس اسحاق وکیلی، مهندس مرتضی خوشبین و از دانشگاه تربیت مدرس و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو (INIC) برای حمایت‌های مالی از این پژوهش قدرانی می‌شود.

مراجع

- 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.
- Langley P.J. and Hulliger J., Nanoporous and Mesoporous Organic Structures: New Openings for Materials Research, *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 279-291, 1999.
- Kruk M., Jaroniec M., Kim T.W., and Ryoo R., Synthesis and Characterization of Hexagonally Ordered Carbon, *Chem. Mater.*, **15**, 2815-282, 2003.
- Sakintuna B. and Yurum Y., Templated Porous Carbons: A Review Article, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 2893-2902, 2005.
- Rouquerol J., Avnir D., Farbridge C.W., Everett D., Haynes J.M., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., and Unger K.K., Recommendations for the Characterization of Porous Solids, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1739-1758, 1994.
- Lu G.Q. and Zhao X.S., *Nanoporous Materials, Series on Ehemical Engineering*, **4**, Imperial College, London, 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.
- 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.
- Soler-Illia G.J., De A.A., Crepaldi E.L., Grosso D., and Sanchez C., Block Copolymer Templated Mesoporous Oxides, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8**, 109-126, 2003.
- Brigante M. and Schulz P.C., Synthesis of Mesoporous Silicas in Alkaline and Acidic Media Using the Systems Cetyltrimethylammonium Tosylate (CTAT) Pluronic F127 Triblock Copolymer and CTAT-Pluronic F68 Triblock Copolymer as Templates, *J. Colloid Interface Sci.*, **369**, 71-81, 2012.
- Warnant J., Reboul J., Aqil A., Cacciaguerra T., Jerome C.,

نتیجه‌گیری

در فرایند ساخت ذرات در دمای محیط، صورت‌بندی پایدار صندلی سیکلوهاگزانول حاکم است و این حالت پایدار ضمن برهم‌کنش با میسل حاصل از مخلوط کوپلیمرهای قطعه‌ای (در pH = ۴/۵)، واکنش پلیمر شدن تراکمی سیلیکا را نیز از نظر سینتیکی کنترل می‌کند. در ذرات $SPB_{1,2}$ این اثر شدیدتر بوده و باعث افزایش بازده به دو برابر ذرات SPB_1 می‌شود که تنها از یک کوپلیمر قطعه‌ای ساخته شده است.

ذرات جدید سیلیکای $SPB_{1,2}$ ، با حفره‌های به قطر ۸/۷۹ nm و SPB_1 ، با حفره‌های به قطر ۱/۶۲ nm از قالب‌های غیر یونی کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای تشکیل شده از واحدهای پلی‌اتیلن‌گلیکول و پلی‌پروپیلن‌گلیکول ساخته شدند. از سیکلوهاگزانول به عنوان کمک‌عامل سطح‌فعال بزرگ، برای اولین بار در ساخت ذرات میان‌متخلخل سیلیکا استفاده شد. نتایج به‌دست آمده از این پژوهش حاکی از آن است که استفاده از مخلوط کوپلیمرهای قطعه‌ای به عنوان قالب و سیکلوهاگزانول به عنوان کمک‌قالب در ساخت ذرات میان‌متخلخل سیلیکا، می‌تواند افزون بر ایجاد خواص سطحی مناسب و قالب‌های جدید، به عنوان

- and Gerardin C., Nanostructured Silica Templated by Double Hydrophilic Block Copolymers with a Comb-Like Architecture, *J. Powder Technol.*, **208**, 461-466, 2011.
12. Gawel B., Lambrechts K., and Gawel K., One-pot Synthesis of Gold Nanoparticle Functionalised Mesoporous Silica – The Double Role of a Tri-block Copolymer and Chitosan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **164**, 32-37, 2012.
 13. 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.
 14. 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)*, **6**, 445-453, 2011.
 15. Wanka G., Hoffmann H., and Ulbricht W., Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions, *Macromolecules*, **27**, 4145-4159, 1994.
 16. Hough D.B. and Thompson L., *Nonionic Surfactants*, Marcel Dekker, New York, Chapt.11, 1987.
 17. Chokendoff I. and Niemantsverdriet J.W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 2nd. Revised and Enlarged ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
 18. Chen Q., Larisma J., Keski-honkola A., Vilonen K., Soderberg Q., and Hannula S., Effect of Synthesis Time on Morphology of Hollow Porous Silica Microspheres, *Mater. Sci.*, **18**, 66-71, 2012.
 19. Nekoomanesh M., Arabi H., Nejabat G.R., Emami M., and Zohuri G., Preparation of Silicious Mesoporous Spherical and Rod-Like MCM-41 Using Cetyltrimethylammonium Bromide as the Structure Directing Agent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **21**, 243-250, 2008.
 20. 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, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603-619, 1985.
 21. Semsarzadeh M.A. and Aghili A., Novel Preparation of Polyethylene from Nano-Extrusion Polymerization Inside the Nanochannels of MCM-41/MgCl₂/TiCl₄ Catalysts, *J. Macromol. Sci. A*, **45**, 680-686, 2008.
 22. Semsarzadeh M.A. and Aghili A., Ethylene Extrusion Polymerization by Heterogeneous Bi-Supported Ziegler-Natta Catalysts, *Chem. Chem. Technol.*, **3**, 67-72, 2009.
 23. Sadeghi M., Semsarzadeh M. A., Barikani M., and Pourafsharichenar M., Gas Separation Properties of Polyether-Based Polyurethane Silica Nanocomposite Membranes, *J. Membr. Sci.*, **376**, 188-195, 2011.
 24. Sadeghi M., Semsarzadeh M.A., and Moadel H., Enhancement of the Gas Separation Properties of Polybenzimidazole (PBI) Membrane by Incorporation of Silica Nanoparticles, *J. Membr. Sci.*, **331**, 21-30, 2009.
 25. Nejabat G.R., Nekoomanesh M., Arabi H., Emami M., and Aghaeineat M., Preparation of Polyethylene Nano-fibres Using Rod-like MCM-41/TiCl₄/MgCl₂/THF Bi-Supported Ziegler-Natta Catalytic System, *Iran. Polym. J.*, **19**, 79-87, 2010.
 26. Han S., Hou W., Yan X., Li Z., Zhang P., and Li D., Effect of Pentanol on Morphologies and Pore Structure of Mesoporous Silica, *Langmuir*, **19**, 4269-4271, 2003.
 27. Kleitz F., Kim T.W., and Ryoo R., Phase Domain of the Cubic Im3m Mesoporous Silica in the EO106PO70EO106-Butanol-H₂O System, *Langmuir*, **22**, 440-445, 2006.
 28. Xie B., Shi H., Liu G., Zhou Y., Wang Y., Zhao Y., and Wang D., Preparation of Surface Porous Microcapsules Templated by Self-assembly of Nonionic Surfactant Micelle, *Chem. Mater.*, **20**, 3099-3104, 2008.
 29. Lin H. and Mou C., Structural and Morphological Control of Cationic Surfactant-Templated Mesoporous Silica, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 927-935, 2002.
 30. Carrillo A.I., Linares N., Serrano E., and García-Martínez J., Well-ordered Mesoporous Interconnected Silica Spheres Prepared Using Extremely Low Surfactant Concentrations, *Mater. Chem. Phys.*, **129**, 261-269, 2011.
 31. Teng Z., Lu Z., Li J., Zhuang J., and Yang W., The Effect of 1-Propanol on Structure and Hydrothermal Stability of MSU-4 Silicas Pheres, *Colloid. Surface. A*, **384**, 200-204, 2011.
 32. Carta D., Bullita S., Casula M.F., Casu A., Falqui A., and Corrias A., Cubic Mesoporous Silica (SBA-16) Prepared Using Butanol as the Co-Surfactant: A General Matrix for the Preparation of FeCo-SiO₂ Nanocomposites, *Chem. Plus Chem.*, **78**, 364-374, 2013.
 33. Kleitz F., Blanchard J., Zibrowius B., Schuth F., Gren P., and

- Linde M., Influence of Cosurfactants on the Properties of Mesoporous Materials, *Langmuir*, **18**, 4963-4971, 2002.
34. Wang X., Miao X., Li Zh., and Deng W., Fabrication of Mesoporous Silica Hollow Spheres Using Triblock Copolymer PEG-PPG-PEG as Template, *J. Non-Crystal. Solid.* **356**, 898-905, 2010.
35. Zana R., Aqueous Surfactant-Alcohol Systems: A Review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **57**, 1-64, 1995.
36. Jensen F.R., and Bushweller C.H., Conformational Preferences and Interconversion Barriers in Cyclohexene and Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5774-5782, 1969.