Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 24, No. 6, 445-453
February - March 2012
ISSN: 1016-3255

Mesoporous Silica Formation by Block Copolymers and Cetyltrimethylammonium Bromide as Structure Control Agent

Mohamad Ali Semsarzadeh* and Maedeh Azadeh

Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University,

P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 29 April 2011, accepted 16 January 2012

ABSTRACT

Block copolymers and cetyltrimethylammonium bromide were used as templates in nano silica structure formation like MCM-41(Mobil Composition of Matter), SBA16 (Santa Barbara Amorphous) and a new compound namely SPB (silicone mesoporous particles, prepared by sol-gel method using PPG-PEG-PPG block copolymer) to compare the porosity and regularity of the products together. In this work tetraethylorthosilicate (TEOS), as silica source and alcohol as surface modifying agent were used because of having the main advantage, compared to an ionic template such as cetyltrimethylammonium bromide, in producing larger pores and thicker walls for holding larger catalytic molecules in their pores or increasing their resistance towards fragmentation. In order to study the copolymer as a template, SPB structure was prepared and compared with SBA16 which was found to have broader pore-size distribution and smaller specific surface area. Using alcohol in particle production resulted in higher formation rate of micelles with improved morphology. Nitrogen adsorption-desorption, X-ray diffraction and electron scanning microscopy confirmed the mesoporous structure and regularity of these synthesized materials. Finally a mechanism is proposed for the formation of these structures.

Key Words:
nano silica structure,
block copolymer,
template,
catalyst support,
mesoporous

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

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۶،
صفحه ۴۵۳-۴۴۵، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

تهیه سیلیکای میان منفذ با استفاده از کوپلیمرهای قطعه‌ای و ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید به عنوان عامل کنترل‌کننده ساختار

محمدعلی سمسارزاده*، مائده آزاده

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۹۰/۲/۹، پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۶

چکیده

از کوپلیمرهای قطعه‌ای و ترکیب ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید به عنوان قالب، در ساخت نانوساختارهای سیلیکا شامل SBA16،MCM-41 و ذره جدیدی با نام SPB، به روش سل ـ ژل استفاده و ایجاد تخلخل و نظم در ساختار این ذرات با یک‌دیگر مقایسه شده است. در این پژوهش، از تترا اتیل ارتوسیلیکات و الکل به ترتیب به عنوان منبع سیلیکا و بهبوددهنده سطح استفاده شده است. مزیت عمده استفاده از کوپلیمرهای قطعه‌ای نسبت به قالب‌های یونی مانند ستیل‌تری‌متیل آمونیوم برمید، ایجاد منفذهای بزرگ‌تر و دیواره‌های ضخیم‌تر است. به همین دلیل در نشست ذرات درشت کاتالیزور در حفره‌های آنها و ایجاد مقاومت زیاد در کاتالیزور در پدیده شکست، مناسب هستند. به منظور بررسی تفاوت نوع کوپلیمر استفاده شده به عنوان قالب، ساختار SPB برای مقایسه با SBA16 تهیه و مشاهده شد که پراکندگی توزیع اندازه حفره‌های بیشتر و سطح ویژه کمتری دارد. استفاده از الکل در ساخت این ذرات، افزون بر افزایش سرعت تشکیل میسل‌ها، باعث بهبود شکل‌شناسی ذرات شد. به کمک روش‌های جذب و دفع نیتروژن، پراش پرتو X و میکروسکوپ الکترونی پویشی، تشکیل ساختارهای میان‌منفذ و نظم ساختارها تأیید شد، در نهایت ساز و کار تشکیل ساختارها تشریح شد.

واژه‌های کلیدی

نانوساختار سیلیکا،
کوپلیمر قطعه‌ای،
قالب،
پایه کاتالیزور،
میان‌منفذ

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

مقدمه

جامدات پرمنفذ، طبق دسته‌بندی آیوپاک بر اساس اندازه حفره به سه گروه ریزمنفذ با اندازه حفره کمتر از ۲ nm، میان‌منفذ با اندازه حفره بین ۲ و ۵۰ nm و درشت‌منفذ با اندازه حفره بیش از ۵۰ nm دسته‌بندی می‌شوند [۱]. از زمان کشف ذرات MCM-41 توسط پژوهشگران شرکت Mobil Oil در سال ۱۹۹۲، توجه زیادی به ذرات میان‌منفذ جلب شده است. از ویژگی‌های این مواد با سطح بسیار زیاد (m^2/g ۱۵۰۰–۷۰۰)، داشتن حفره‌های با شکل منظم، حجم زیاد حفره و در نتیجه ظرفیت جذب زیاد و توزیع اندازه حفره‌های باریک است [۲]. این مواد کاربردهای متنوعی به عنوان جاذب‌های سطحی، تبادلگرهای یونی و نگه‌دارنده کاتالیزورهای مختلف دارند [۳،٤]. استفاده از این مواد به ویژه به عنوان پایه کاتالیزورهای مختلف در ساخت پلیمرهایی با ساختارهای بلوری خاص و به شکل نانوالیاف در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۷–۵]. هم‌چنین، استفاده از کاتالیزورهایی بر پایه این مواد در ساخت پلیمرهایی با خواص کنترل شده نیز به تازگی بررسی شده است [۸].

روش تجمع میسلی و تشکیل قالب برای سنتز سیلیکای میان‌منفذ، پرکاربردترین روش ساخت این ذرات است، در این روش با استفاده از موادی به عنوان قالب، امکان ساخت سیلیکا با سطح زیاد و توزیع حفره‌های باریک نیز فراهم می‌شود [۹]. MCM-41 به کمک مواد فعال سطحی مختلف به ویژه ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید به عنوان قالب و منابع مختلف سیلیکا مانند تترااتیل ارتوسیلیکات در محیط آبی ساخته می‌شود.

مطالعات زیادی به منظور بهبود ساختار این ذرات انجام شده است [۱۲–۱۰]. کوپلیمرهای قطعه‌ای متشکل از بخش‌های آب‌دوست و آب‌گریز نیز به تازگی به طور گسترده به عنوان قالب استفاده شدند [۱۳،۱٤]. در این کاربرد، امکان کنترل ساختارهای به دست آمده و مقدارحفره‌ها با تغییر شرایط و نیز تغییر نسبت قطعات آب‌گریز به آب‌دوست فراهم می‌شود، مزیت عمده استفاده از کوپلیمرها به عنوان قالب ایجاد حفره‌های بزرگ‌تر و دیواره‌های ضخیم‌تر نسبت به سایر قالب‌های استفاده شده است [۱۵]. در ساخت مواد میان‌منفذ، اندازه حفره‌ها و توزیع آنها به وسیله نوع عامل سطحی‌ساز، حلال و شرایط واکنش نظیر دما و سرعت تبخیر، در طول سنتز قابل کنترل هستند. از عوامل بهبود ساختار، استفاده از الکل‌ها به عنوان کمک عامل کنترل کننده سطح است. الکل‌ها فعالیت سطح عامل سطحی‌ساز را بهبود و غلظت بحرانی میسل را کاهش می‌دهند [۱٦،۱۷]. به عنوان مثال، سیلیکای میان منفذ با استفاده از پلیمرشدن سیلیکا در اطراف میسل‌ها به عنوان قالب سنتز شده‌اند که بوتانول به عنوان کمک‌عامل کنترل کننده سطح به کار گرفته شده و ساختارهای یکنواخت‌تری حاصل شده است [۱۸].

در این پژوهش، MCM-41 بسیار منظم با ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید، SBA16 به وسیله کوپلیمر قطعه‌ای با قطعات آب‌دوست پلی‌اتیلن اکسید و قطعات آب‌گریز پلی‌پروپیلن اکسید و نیز ساختار جدیدی با نام SPB به وسیله کوپلیمری قطعه‌ای، متفاوت از لحاظ قرار گرفتن قطعات آب‌دوست و آب‌گریز در زنجیر نسبت به پلورونیک به عنوان کنترل‌کننده ساختار، تولید شدند. اثر الکل در ساخت ذرات نیز بررسی شده است.

تجربی

مواد

هگزا دسیل تری‌متیل‌آمونیوم برمید، محلول آمونیوم (٪۲۵وزنی)، هیدروکلریک اسید، اتانول، سیتریک اسید، سدیم سیترات، بوتانول و اکتان از شرکت Merck خریداری شد. پلورونیک (Pluronic F127) و کوپلیمر پلی‌پروپیلن گلیکول پلی‌اتیلن گلیکول ـ پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG-*b*-PEG-*b*-PPG) از شرکت Sigma و تترااتیل ارتوسیلیکات از شرکت آکروس تهیه شد.

دستگاه‌ها

الگوهای پراش پرتو X برای بررسی ساختارهای بلوری ذرات با استفاده از دستگاه مدل Philips X'pert به دست آمد. مقداری از پودر پایه داخل محفظه دستگاه قرار داده شد و با تابش پرتو X با طول موج ۱/٥٤٠٥٦ Å، که از اتم‌های کبالت حاصل می‌شوند، به نمونه‌ها پرتوهای پراش یافته پویش شده و طیف‌ها بدین ترتیب به دست آمدند. میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل PhilipsXL30 برای بررسی شکل‌شناسی پایه‌ها به کار گرفته شد. نمودارهای جذب و دفع نیتروژن نیز در دستگاه جذب مدل BELSORB-mini اندازه‌گیری شد.

روش‌ها

ساخت MCM-41

مخلوطی از ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید، آب و محلول آمونیوم ٪۲۵ به طور پیوسته با هم‌زن مغناطیسی مخلوط شدند تا محلول شفافی حاصل شود. سپس منبع سیلیکا، تترا اتیل ارتوسیلیکات، به آرامی به محلول در حال اختلاط اضافه شد که بلافاصله رسوب سفید رنگی حاصل شد. نسبت مولی مخلوط بدین ترتیب ٤۰۰۰: ۱۰۰: ۵: ۱

$CTAB/TEOS/NH_3/H_2O$ بود. این مخلوط به منظور تکمیل واکنش به مدت ٤ h در دمای محیط در حال اختلاط قرار گرفت. رسوب حاصل پس از صاف شدن و شست و شو با آب یون زدوده به مدت ١٢ h در دمای محیط خشک شد. سپس، داخل کوره با سرعت ١ °C/min تا دمای ٥٥٠°C گرما داده شد و در همان دما به مدت ٦ h نگه‌داشته شد تا تمام مواد آلی داخل آن از بین برود.

ساخت SBA16

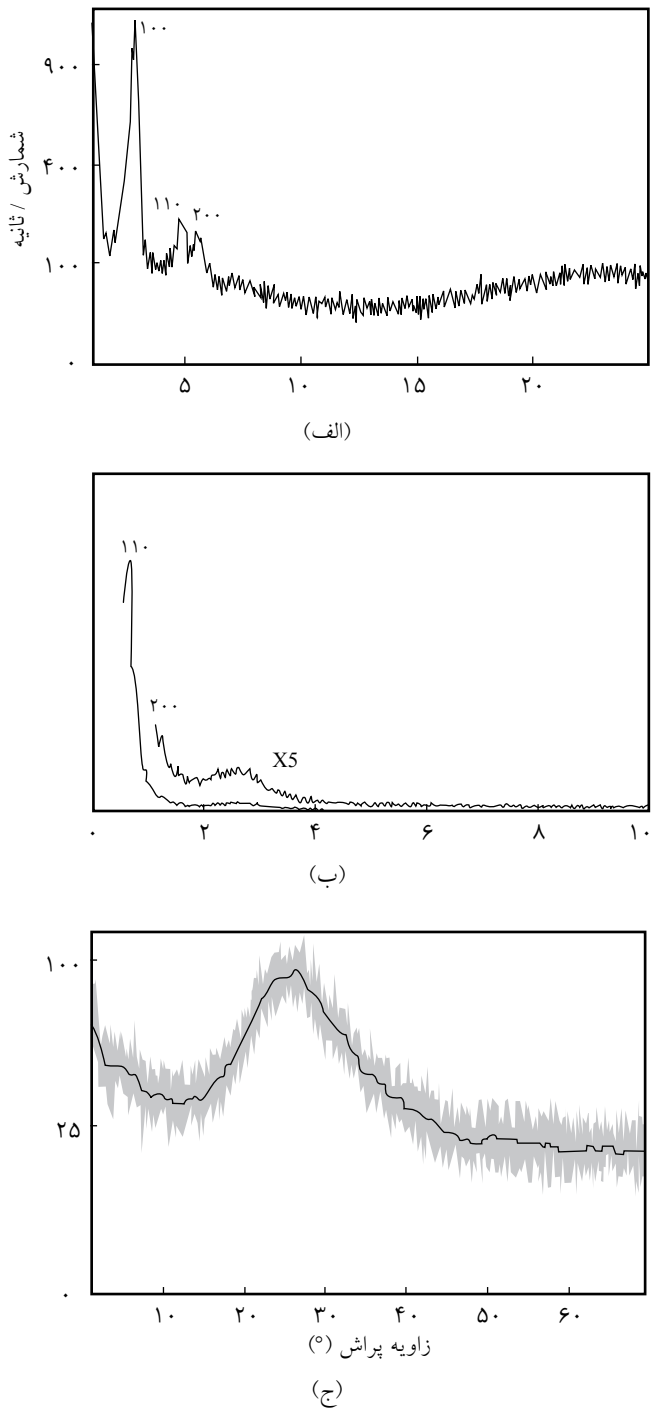
پلورونیک F127، آب یون زدوده و کلریدریک اسید (٣٨٪) در بالن ٢٥٠ mL در دمای محیط به وسیله هم‌زن مغناطیسی مخلوط شدند. سپس به منظور بررسی اثر الکل، بوتانول به مخلوط اضافه (یک مرتبه بدون افزودن بوتانول نیز آزمایش انجام شد) و پس از ١ h به محلول در حال اختلاط تترا اتیل ارتوسیلیکات در مدت ١٥ min اضافه شد. اختلاط در دمای محیط به مدت ٢٠ h (بدون استفاده از بوتانول به مدت ٢٤ h) ادامه یافت. نسبت مولی مخلوط ٤٨: ٢: ٥: ١ $F127/TEOS/HCl/H_2O$ بود. رسوب سفید حاصل پس از صاف شدن و شست و شو در گرم‌خانه در دمای ٨٠°C در طول شب خشک و سپس در کوره به آرامی گرما داده شد. دمای کوره ابتدا طی ٨ h از دمای محیط به ٥٥٠°C افزایش یافت، سپس در همان دما به مدت ٦ h ثابت باقی ماند.

ساخت SPB

پلی‌پروپیلن گلیکول ـ پلی‌اتیلن گلیکول ـ پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG-PEG-PPG)، آب، سیتریک اسید یک مولار و ترکیبی از اتانول و اکتان نرمال به طور پیوسته به وسیله هم‌زن مغناطیسی مخلوط شدند تا محلول شفافی حاصل شود. سپس منبع سیلیکا، تترا اتیل ارتوسیلیکات، به آرامی به محلول در حال اختلاط اضافه شد، بلافاصله رسوب سفید رنگی حاصل شد. نسبت مولی مخلوط به ترتیب ١٩:٢:٩٦ :٨ :٣ :١ $Block/TEOS/Citric\ acid/Etanol/octane/H_2O$ بود. این مخلوط به منظور تکمیل واکنش به مدت ٢٤ h در دمای محیط در حال اختلاط قرار گرفت. رسوب حاصل پس از صاف شدن و شست‌وشو با آب یون زدوده به مدت ١٢ h در دمای محیط خشک شد. سپس، رسوب در کوره با سرعت ١°C/min تا دمای ٥٥٠°C گرما داده شده و در همان دما به مدت ٦ h ساعت نگه‌داشته شد تا تمام مواد آلی داخل آن حذف شود.

شناسایی

مساحت سطح نمونه‌های ساخته شده به کمک آزمون BET و توزیع اندازه حفره‌ها به کمک روش BJH روی داده‌های جذب به دست آمد. فاصله بین مراکز حفره‌های مجاور به کمک آزمون XRD اندازه‌گیری شد. در نهایت، شکل‌شناسی ترکیبات سنتز شده، پس از پوشش دادن سطح آنها با طلا به روش میکروسکوپی الکترون پویشی ارزیابی شد.



شکل ١ – الگوی XRD ساختارها: (الف) MCM-41، (ب) SBA16 و (ج) SPB.

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو X ساختار MCM-41 و SBA16 به ترتیب سه و دو پیک پراگ را نشان می‌دهد که بیانگر نظم حفره‌های موجود در ساختار آنهاست [۱۰،۱۳] و می‌تواند مؤید ساختار شش‌ضلعی در MCM-41 [۱۰] و مکعبی در SBA16 [۱۳] باشد. فاصله تکرار شونده a_0 بین مراکز دو حفره مجاور نیز به کمک معادله $a_0=(2/\sqrt{3})d_{100}$ برای ساختار شش‌ضلعی MCM-41 [۱۰] و با معادله $a_0=\sqrt{2}d_{110}$ برای ساختار مکعبی SBA16 [۱۳] محاسبه شد. ضخامت دیواره‌ها نیز با کم کردن قطر حفره از a_0 برای MCM-41 [۱۰] و با استفاده از معادله $w=(\sqrt{3}a_0/2)-d_p$ برای SBA16 [۱۳] به دست آمد. طبق داده‌های جدول ۱ مشاهده می‌شود، ساختار SBA16 دیواره‌های ضخیم‌تر نسبت به ساختار MCM-41 دارد. هم‌چنین، شکل ۱-ج طیف XRD ذرات SPB را نشان می‌دهد، تنها یک پیک پهن در زاویه 2θ برابر 26° وجود دارد که نشان می‌دهد ذرات ساخته شده، ساختار بلوری مشخصی ندارند.

شکل‌های ۲ تا ٤ عکس‌های میکروسکوپ الکترونی این ترکیبات را نشان می‌دهند. ذرات MCM-41 در شکل ۲ در مقیاس میکرون ساختاری میله‌ای شکل با طول حدود ۳-۱ µm و قطر حدود ۰/۵ µm دارند. ذرات SBA16 و SPB در شکل‌های ۳ و ٤ هم تقریباً شکل شناسی یکنواختی دارند. هم‌چنین مشاهده شد، با به کار بردن بوتانول در ساخت ذرات SBA16، ذرات کروی‌تری نسبت به حالت بدون بوتانول به دست می‌آید. بوتانول با حل شدن در لایه اطراف میسل‌ها باعث کاهش مقاومت سطحی می‌شود و در نتیجه میسل‌ها راحت‌تر

جدول۱ - مشخصات ساختار ذرات با توجه به داده‌های جذب نیتروژن.

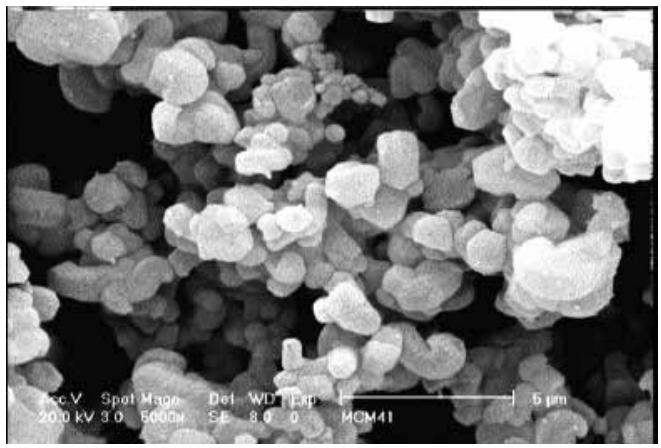
کمیت	واحد	MCM-41	SBA16	SPB
سطح ویژه، S_{BET}	m^2/g	۱۳۷٤	۸۰۸	۱۰٦
حجم کل حفره‌ها، V_p	cm^3/g	۰/۷۸	۰/۵۲	۰/۰۵
قطر حفره‌ها[۱]، d_{BJH}	nm	۲/۳	۵/۳	۲/٤
فاصله مراکز مجاور، a_0	nm	۳/۵	۲۱/۲	–
ضخامت دیواره، W	nm	۱/۲	۱۳	–

۱) محاسبه شده به روش BJH.

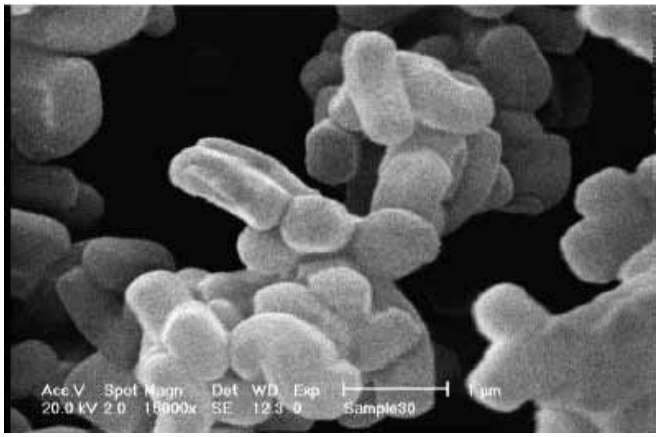
در اطراف هم جمع می‌شوند [۱۸]. به همین ترتیب، در ساخت ذرات SPB نیز از مخلوط اتانول و اکتان استفاده شد.

شکل ۵ نمودارهای جذب و دفع نیتروژن را برای نمونه‌های MCM-41 ساخته شده نشان می‌دهد که مطابق با نام‌گذاری آیوپاک، نشان‌دهنده ساختار MCM-41 است [۱۹]. روی نمودار داده‌های جذب، مقدار گاز جذب شده با افزایش فشار نسبی به تدریج زیاد می‌شود که نشان دهنده جذب از راه ساز و کار چندلایه است. افزایش ناگهانی مقدار جذب در فشار نسبی حدود ۰/۳ تا ۰/٤ مشاهده می‌شود که به دلیل چگالش مویین نیتروژن در حفره‌های میان‌منفذ است. نمودار داده‌های دفع تقریباً روی نمودار داده‌های جذب قرار دارند و نشان می‌دهد که حفره‌ها ساختار یکنواختی دارند.

در شکل ٦ برای ساختار SBA16 نمودارهای جذب و دفع دقیقاً روی یک‌دیگر قرار نگرفته‌اند و حلقه پسماند نشان می‌دهد، داده‌های دفع مقادیری بزرگ‌تر از داده‌های جذب دارند. این امر بیانگر متفاوت بودن ساز و کارهای جذب و دفع نیتروژن در این ساختار است

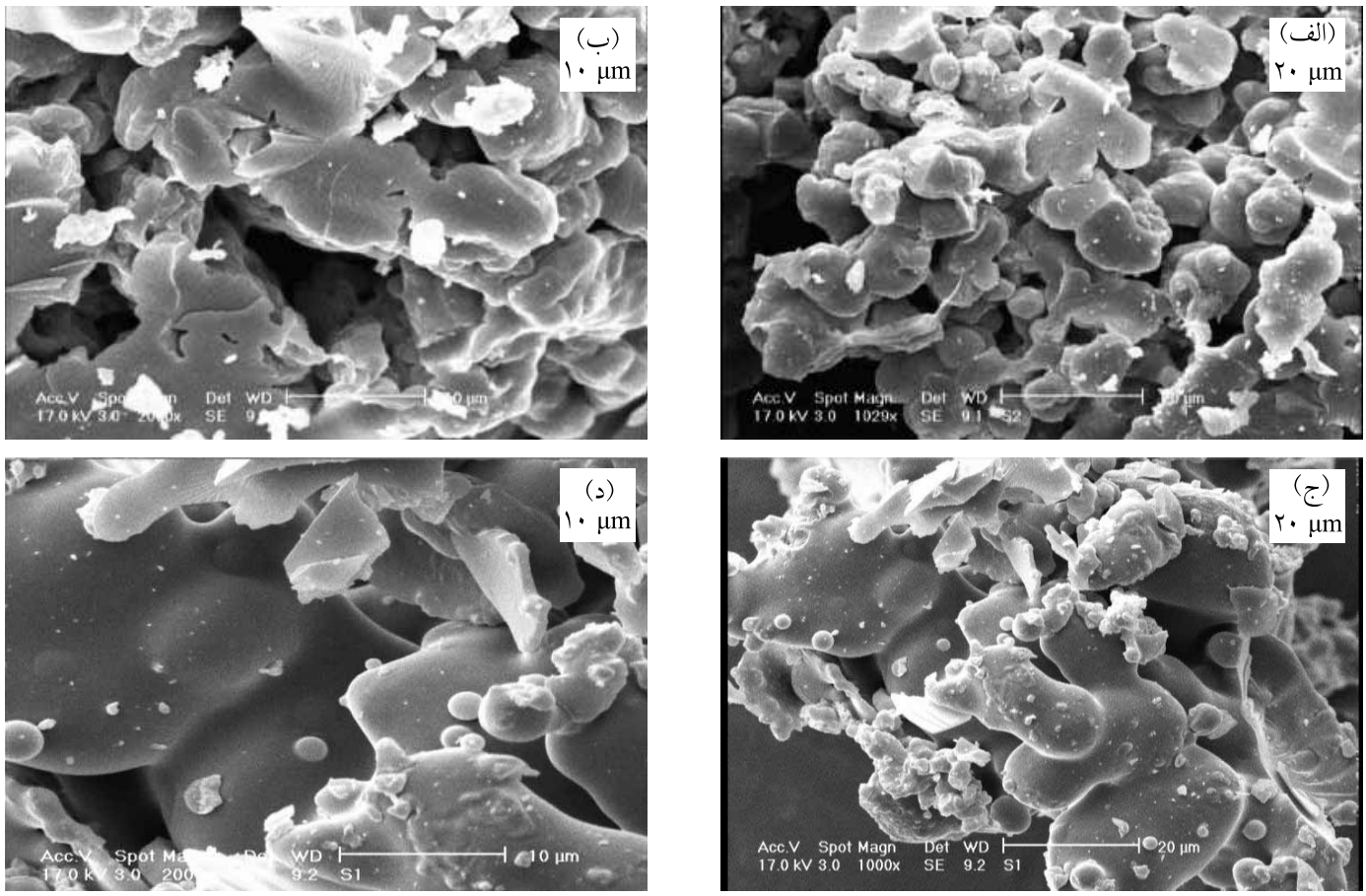


(الف)



(ب)

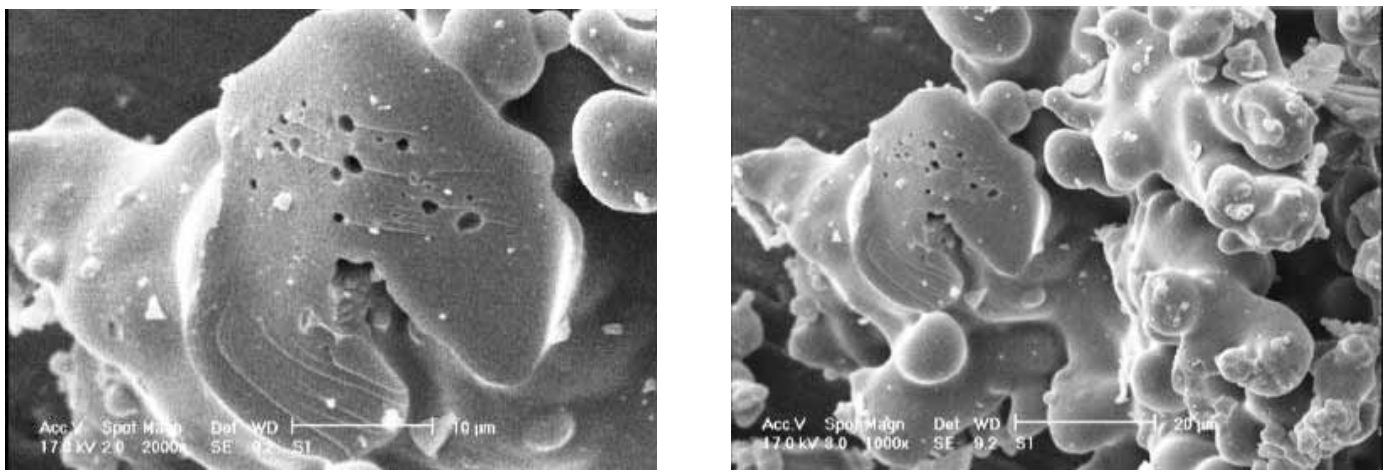
شکل۲ - تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی ذرات MCM-41 با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (الف) ۵ µm و (ب) ۱ µm.



شکل۳ – تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی ذرات SBA16 با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (الف) و (ب) بدون بوتانول و (ج) و (د) با بوتانول.

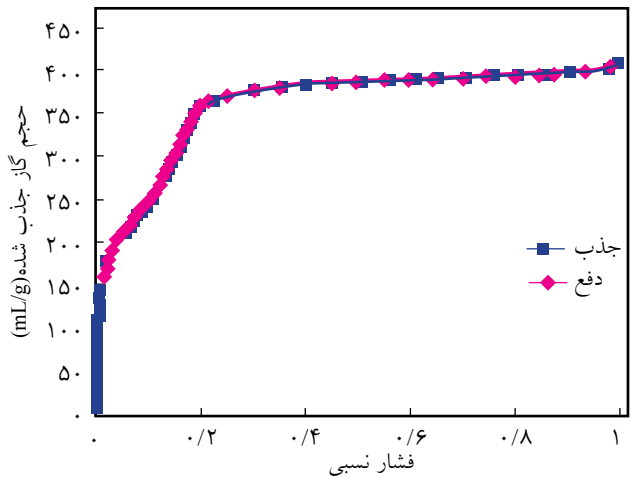
که دلیل عمده آن می‌تواند به دلیل ارتباط فضایی کانال‌ها و توزیع پهن‌تر حفره‌ها در این نوع ساختار باشد [۱۹]. طبق داده‌های جدول ۱ مشاهده می‌شود، ساختار SBA16 در مقایسه با ساختار MCM-41، مساحت کمتر اما در مقابل حفره‌های بزرگ‌تر دارد.

در شکل ۷ نمودارهای جذب و دفع نیتروژن برای نمونه SPB ساخته شده از دسته هم‌دماهای نوع IV آمده است. اما همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، شاخه جذب و دفع در بخش نسبتاً وسیعی از محور فشار نسبی، تقریباً افقی و به شکل موازی ادامه

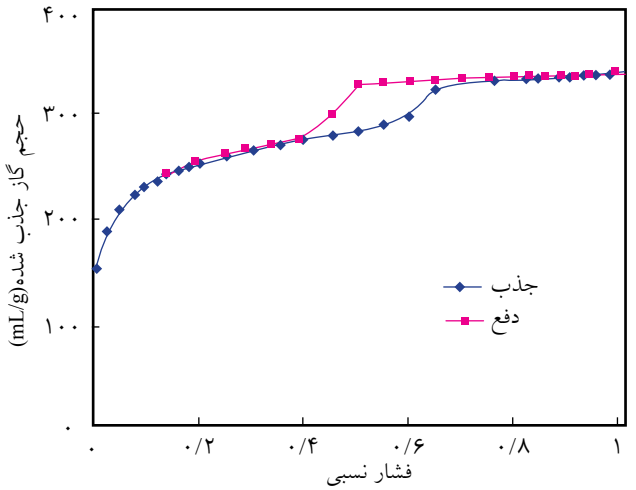


(الف) (ب)

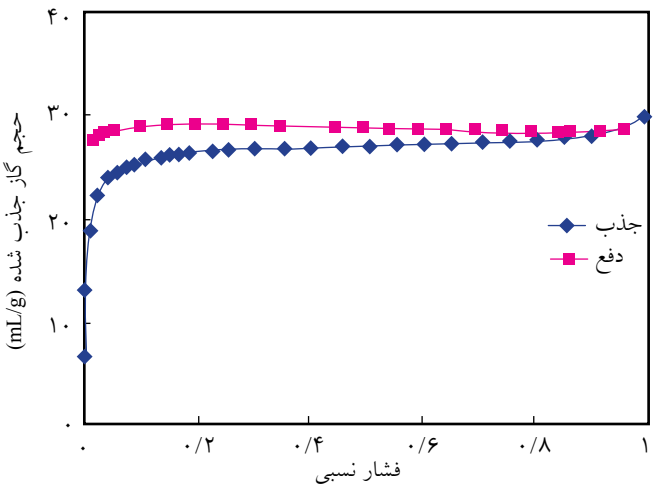
شکل٤ – تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی ذرات SPB با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (الف) ۲۰ µm و (ب) ۱۰ µm.



شکل ۵ – نمودار جذب و دفع هم‌دمای نیتروژن از ساختار MCM-41.



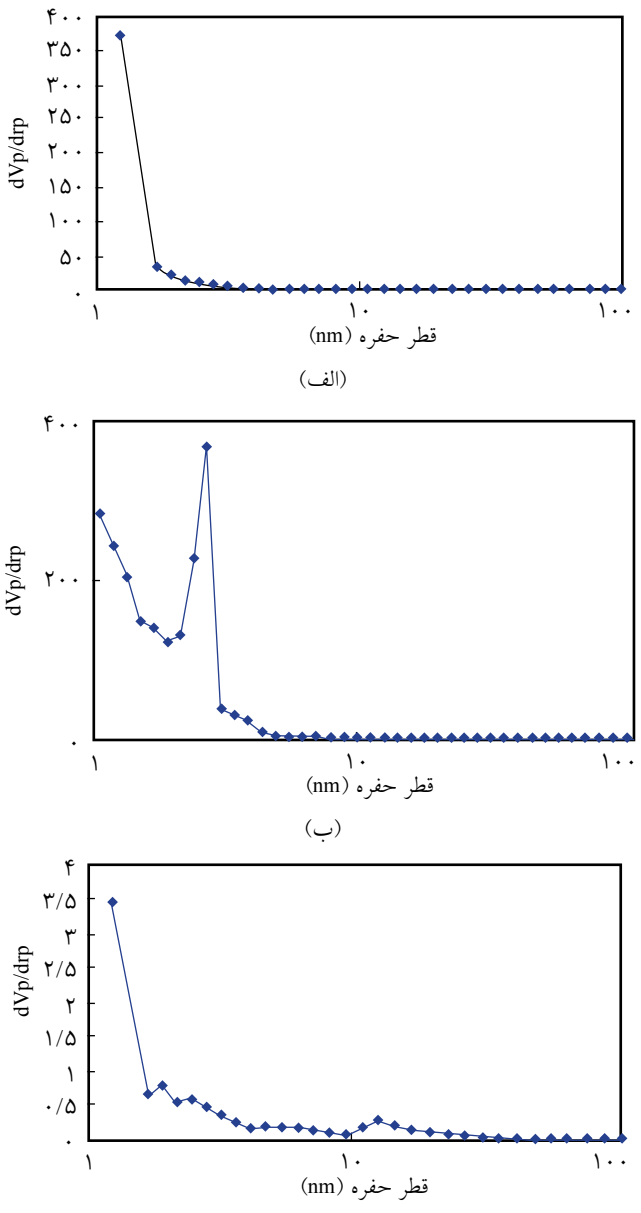
شکل ٦ – نمودار جذب و دفع هم‌دمای نیتروژن از ساختار SBA16.



شکل ۷ – نمودار جذب و دفع هم‌دمای نیتروژن از ساختار SPB.

دارند. شکل حلقه‌های پسماند که معمولاً متأثر از ساختارهای خاص حفره‌هاست، در ساختار SPB اغلب مربوط به حفره‌های شکاف مانند است. وجود حفره‌ها در محدوده میکرو را نیز می‌توان مد نظر قرار داد، بنابراین توزیعی پراکنده از اندازه حفره‌ها در این ساختار وجود دارد [۱۹].

شکل ۸، نمودارهای توزیع اندازه حفره‌های این ذرات را نشان می‌دهد که به روش BJH به دست آمده‌اند. در حالی که توزیع باریک برای ساختارهای MCM-41 و SBA16 مشاهده می‌شود که بیانگر



شکل ۸ – نمودار توزیع اندازه حفره‌های محاسبه شده با روش BJH در ساختارهای مختلف: (الف) MCM-41، (ب) SBA16 و (ج) SPB.

آب‌کافت $\equiv Si-OR + OH-H \xrightarrow{slow} \equiv Si-OH + R-OH$

چگالش $\equiv Si-OH + \equiv Si-OR \xrightarrow{slow} \equiv Si-O-Si\equiv + ROH$

$\equiv Si-OH + \equiv Si-OH \xrightarrow{slow} \equiv Si-O-Si\equiv + H_2O$

طرح ۱- آب‌کافت و چگالش تترااتیل ارتوسیلیکات و تشکیل سیلیکا.

یکنواخت بودن اندازه حفره‌ها در این ساختارهاست. برای SPB توزیعی پراکنده وجود دارد که نشان دهنده تنوع اندازه حفره‌هاست. روش معمول پلیمرشدن سیلیکا با فرایند سل ـ ژل که در طرح ۱ نشان داده شده است، اگر بدون کنترل پیش رود، منجر به تولید ساختارهای تقریباً نامنظم و با توزیع وزن مولکولی پهن می‌شود. اما، روش اصلی به دست آوردن پلی‌سیلیکات با ساختار مشخص، استفاده از عامل کنترل‌کننده سطح به عنوان کنترل‌کننده ساختار است. سرهای آب‌گریز مولکول‌های عوامل کنترل‌کننده سطح در غلظت و pH مشخص در اطراف یک‌دیگر جمع می‌شوند و میسل‌هایی را با شکل مشخص تشکیل می‌دهند. پس از افزودن TEOS در محیط اسیدی یا بازی و پس از آب‌کافت مولکول‌های آن و ایجاد مولکول‌های تتراهیدروکسی سیلان، 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. با عملیات تکلیس درون کوره، قالب سوزانده شده و از بین می‌رود و بدین ترتیب ساختار متخلخل منظمی باقی می‌ماند.

عامل مهمی که در تعیین شکل میسل‌ها مؤثر است، غلظت بحرانی میسل است که در غلظتی بیشتر از این مقدار، میسل‌ها خود به خود تشکیل می‌شوند. در کوپلیمرهای قطعه‌ای، طول قطعه آب‌گریز در تعیین غلظت بحرانی میسل مؤثر است و با افزایش آن غلظت بحرانی میسل کاهش می‌یابد. استفاده از کوپلیمر قطعه‌ای به عنوان قالب، امکان کنترل ساختارهای حاصل را افزایش می‌دهد، چرا که با تغییر نسبت قطعات آب‌گریز به آب‌دوست، امکان کنترل اندازه حفره‌ها و ضخامت دیواره فراهم می‌شود. همان طور که مشاهده شده است، زنجیر بلند آب‌دوست اتیلن اکسید در پلورونیک (EO106PO70EO106) محل مناسبی برای انجام واکنش تراکمی سیلیکا فراهم می‌آورد و به علت بلند بودن طول آن در پلورونیک، ضخامت دیواره در SBA16 زیاد است [۱۶]. در ساختار SPB، غلظت بحرانی میسل نسبت به ساختار SBA16 بیشتر است، چون عامل کنترل‌کننده سطح آن نسبت به پلورونیک که عامل کنترل سطح SBA16 است، وزن مولکولی کمتر (۲۰۰۰ نسبت به g/mol ۱۲۷۰۰) دارد. پس میسل‌ها دیرتر تشکیل می‌شوند و فرصت کافی برای منظم شدن نمی‌یابند [۲۰]. البته طبق نتایج حاصل از آزمون BET، مقدار سطح ویژه به حجم حفره‌ها در SPB نسبت به MCM-41 و SBA16 بیشتر است (۲۱۲۰ نسبت به ۱۷۶۱ و ۱۵۵۴) و در نتیجه مکان‌های فعال در سطح SPB بیشتر است که در سنتز پلی‌وینیل استات بررسی شد و مقدار فعالیت بیشتر آن به اثبات رسید [۸].

در این پژوهش، از الکل‌هایی نظیر بوتانول و اتانول نیز به عنوان کمک عامل کنترل‌کننده سطح استفاده و مشاهده شد که باعث بهبود فعالیت سطحی عامل کنترل سطح می‌شوند و با کاهش غلظت بحرانی میسل، سرعت تشکیل میسل‌ها را افزایش می‌دهند. این مواد با حل شدن در لایه احاطه شده بر میسل‌ها، چگالی بار سطحی را کاهش داده و تعداد اجتماع میسل‌ها اطراف هم را افزایش می‌دهند [۱۸].

نتیجه‌گیری

ساختارهای میان‌منفذ سیلیکا به علت داشتن سطح زیاد و گروه‌های OH بسیار، کاربردهای متنوعی را به ویژه به عنوان پایه کاتالیزور فراهم ساخته‌اند. برای بهبود کاربرد آنها در افزایش جذب مولکول‌های بزرگ‌تر و مقاومت در برابر پدیده شکست با ایجاد حفره‌های بزرگ‌تر و دیواره‌های ضخیم‌تر، استفاده از کوپلیمرهای قطعه‌ای به عنوان قالب و کنترل‌کننده ساختار مطالعه شد و با ساختار میان‌منفذ MCM-41 که یکی از پرکاربردترین پایه‌های کاتالیزور است، مقایسه شد. ساختار SBA16 نسبت به MCM-41 دارای سطح کمتر و حفره‌های بزرگ‌تر است. اما ساختار SPB نسبت به SBA16، سطح بسیار کمتر و حفره‌های کوچک‌تر دارد. علت این امر را می‌توان به متفاوت بودن کوپلیمر به کار رفته از لحاظ قطعات آب‌دوست و آب‌گریز و وزن مولکولی کمتر نسبت داد. هم‌چنین، به علت در دسترس نبودن قطعات آب‌دوست عامل کنترل سطح SPB، امکان تجمع آنها و تشکیل حفره‌ها مشکل‌تر می‌شود. در نتیجه، افزون بر پراکندگی توزیع حفره‌ها، سطح ذرات نیز کاهش می‌یابد. استفاده از الکل در ساخت این ذرات به عنوان کمک عامل کنترل‌کننده سطح علاوه بر افزایش سرعت تشکیل میسل‌ها، باعث بهبود شکل شناسی ذرات نیز می‌شود.

مراجع

1. Ariga K., Vinu A., Hill J.P., and Mori T., Coordination Chemistry and Supramolecular Chemistry in Mesoporous Nanospace, *Coordinat. Chem. Rev*., **251**, 2562–2591, 2007.
2. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., and Schlenker J.L., A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc*., **114**, 10834-10843, 1992.
3. Semsarzadeh M.A. and Aghili A., Ethylene Extrusion Polymerization by Heterogeneous Bi-Supported Zigler-Natta Catalysts, *Chem. Chem. Thechnol*., **3**, 67-72, 2009.
4. Dong X., Wang L., Jiang G., Zhao Z., Sun T., Yu H., and Wang W., MCM-41 and SBA-15 Supported Cp_2ZrCl_2 Catalysts for the Preparation of Nano-Polyethylene Fibres via In Situ Ethylene Extrusion Polymerization, *J. Molecul. Catal (A)*, **240**, 239-244, 2005.
5. Kageyama K., Tamazawa J., and Aida T., Extrusion Polymerization:Catalyzed Synthesis of Crystalline Linear Polyethylene Nanofibers within a Mesoporous Silica, *Science*, **285**, 2113-2115, 1999.
6. Semsarzadeh M.A. and Aghili A., Novel Prepration of Polyethylene from Nano-Extrusion Polymerization Inside the Nanochannels of MCM-41/$MgCl_2$/$TiCl_4$ Catalysts, *J. Macromol. Sci. A*, **45**, 680-686, 2008.
7. Dong X., Wang L., Zhou J., Yu H., and Sun T., Preparation of Nano Polyethylene Fibres Using $TiCl_4$/MCM-41 Catalytic System, *Catal. Commun*., **7**, 1-5, 2006.
8. Semsarzadeh M.A., Azadeh M., and Amiri S., Mesoporous Silica Supported $TiCl_4$ Heterogeneous Catalyst in Stereo specific Controlled Radical Polymerization of Vinyl acetate, Submitted Paper, 2011.
9. Polarz S. and Smarsly B., Nanoporous Materials, *J. Nanosci. Nanotechnol*., **2**, 581-612, 2002.
10. Grun M., Unger K.K., Matsumoto A., and Tsutsumi K., Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials: Control of Porosity and Morphology, *Micropor Mesopor. Mater*., **27**, 207-216, 1999.
11. Thanabodeekij N., Sadthayanon S., Gulari E., and Wongkasemjit S., Extremely High Surface Area of Ordered Mesoporous MCM-41 by Atrane Route, *Mater. Chem Phys*., **98**, 131-137, 2006.
12. Lee H., Ahn J.W., and Kim H., Preparation of MCM-41 with High Structural Stability, *Ceramic. Int*., **30**, 817–822, 2004.
13. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., and Stucky G.D., Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc*., **120**, 6024-6036, 1998.
14. Rivera-Muñoz E.M., and Huirache-Acuña R., Sol Gel-Derived SBA-16 Mesoporous Material, *Int. J. Mol. Sci*., **11**, 3069-3086, 2010.
15. Mesa M., Sierra L., Patarin J., and Guth J.L., Morphology and Porosity Characteristics Control of SBA-16 Mesoporous Silica. Effect of the Triblock Surfactant Pluronic F127 Degradation during the Synthesis, *Solid State Sci*., **7**, 990-997, 2005.
16. Cheng C.F., Lin Y.C., Cheng H.H., and Chen Y.C., The Effect and Model of Silica Concentrations on Physical Properties and Particle Sizes of Three-Dimensional SBA-16 Nanoporous Materials, *Chem. Phys. Lett*., **382**, 496-501, 2003.
17. 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.
18. Kleitz F., Kim T.W., and Ryoo R., Phase Domain of the Cubic Im3m Mesoporous Silica in the EO106PO70EO106-Butanol-H_2O System, *Langmuir*, **22**, 440-445, 2006.
19. Report, Reporting Physisorption Data For Gas/Solid System with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984), *Pure. Appl. Chem*., **57**, 603, 1985.
20. Hamley I.W., *Block Copolymer in Solution:Fundamental and Application*, John Wiley, UK, 10-30, 2005.