



آمایش نانو سیلیکا با آمینوسیلان: بررسی اثر pH واکنش بر خواص سطحی و کاربردی ذره

مهران رستمی^۱، محسن محسنی^۲، زهرا رنجبار^۴

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۴- دانشیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۹/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۱/۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۹/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق نانو سیلیکا تحت شرایط مختلف pH با یک آمینو سیلان آمایش گردید و ذرات حاصله توسط آزمون‌های دستگامی مختلف مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج حاکی از تأثیر بارز pH آمایش روی میزان واکنش سیلان با سطح ذرات است که این میزان بین ۲۹ تا ۵۸ درصد متغیر است. پتانسیل زتا ذرات از ۷,۱- میلی ولت برای نانو سیلیکا تا ۵,۵+ و ۱۸,۰۱+ به ترتیب برای نانو سیلیکاهای با کمترین و بیشترین میزان آمایش به دست آمد. نتایج نشان داد که نمونه‌های با میزان سیلان بیشتر پایداری پراکنش بهتری در حلال‌های با پارامتر پیوند هیدروژنی بیشتر و پارامتر قطبی کمتر دارند. خواص مکانیکی بهتر نانو پوشش‌های تهیه شده با رزین پلی‌یورتان حاوی این ذرات حاکی از پراکنش بهتر و احتمال واکنش فیزیکی - شیمیایی بین ذرات آمایش شده و ماتریس رزین است. قدرت کشش، افزایش طول در نقطه تسلیم و شکست، سختی دندانهای در مقیاس ماکرو و مدول یانگ برای نشان دادن تأثیر مثبت ذرات آمایش شده با سیلان در رزین مورد بررسی قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: نانو سیلیکا، آمایش سطحی، آمینو سیلان، پتانسیل زتا، سختی دندانهای.

Surface Treatment of Nano Silica with an Amino Silane: The Effect of Treating Bath pH on the Surface Chemistry and Performance of Particle

M. Rostami^{1,2}, M. Mohseni^{*1}, Z. Ranjbar²

¹ Deptment of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

² Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract

In this work nano silica was treated by an amino silane at different pH conditions and analysed using different techniques. It was found that the pH of treating bath highly affected the grafting of silane on the surface leading to grafting ratios between 29 and 58 percent. The zeta potentials changed from -7.1 mv for pristine silica to +5.5 mv and +18.01 mv for the lowest and the highest grafted particles respectively. The results showed that, the sample with higher grafting has better dispersion stability in solvents with higher hydrogen bonding parameter and lower polar parameter. The higher mechanical properties of the nano clear coats using a polyurethane filled with these particles may confirm the better dispersion and possibility of a physico-chemical interaction between the surface modified silica and the matrix. The tensile strength, elongations at yield and break and micro indentation hardness as well as the Young modulus were used to show the improvement achieved in properties of modified particles containing resin. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 71-82 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Nano silica, Surface treatment, Amino silane, Zeta potential, Indentation hardness.

۱- مقدمه

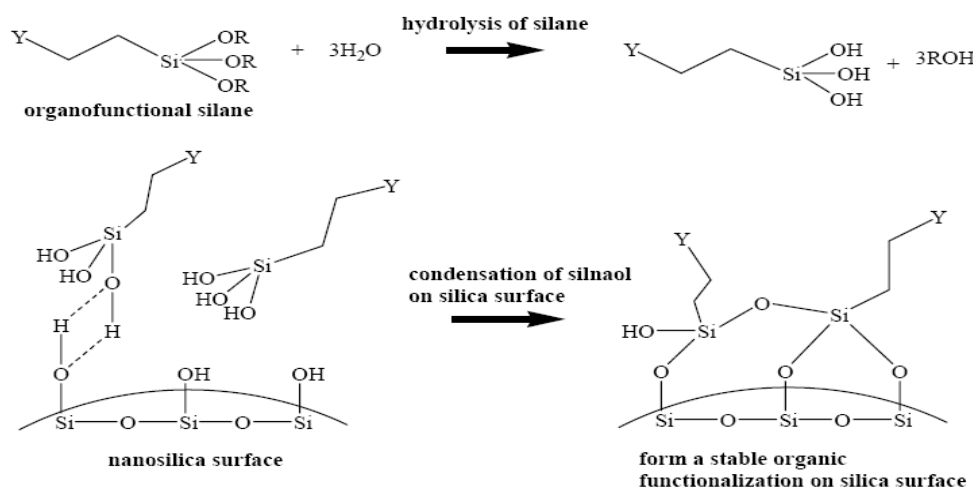
نانو سیلیکا به عنوان یکی از مهمترین ذرات معدنی به دلیل داشتن سختی نسبتاً بالا و ضریب شکست پایین برای بهبود خواص مکانیکی نظیر مقاومت به سایش، خراش و سختی پوشش‌های شفاف مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱،۲]، ولیکن به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل سطحی و قطبیت زیاد، سازگاری و برهم‌کنش آن با محیط‌های آلی مناسب نمی‌باشد. بدین جهت سطح این ذرات به واسطه بهبود برهم‌کنش با پلیمرهای آلی اصلاح می‌گردد [۳]. همچنین اصلاح سطحی باعث کاهش انرژی سطحی ذرات و تمایل کمتر به ایجاد تجمعات در آنها می‌شود [۴]. از بین روش‌های موجود جهت اصلاح سطحی، اصلاح با مواد پیوند دهنده سیلانی^۱ مورد توجه محققین قرار گرفته است [۵، ۶]. انتخاب نوع سیلان بر اساس نوع و ساختار شبکه پلیمری و نوع برهم‌کنش انجام می‌گیرد [۷]. با انتخاب نوع سیلان می‌توان سازگاری ذره با شبکه پلیمری به هنگام پراکنش آن و احتمال پیوند شیمیایی با این شبکه را در زمان پخت فراهم کرد. این امر می‌تواند باعث افزایش چسبندگی بین سطح سیلیکا و شبکه پلیمری گردد [۵]. به عبارت دیگر پیوند دهنده‌های سیلانی طبیعت آبدوستی سطح اکسید معدنی را اصلاح کرده و قابلیت پخش ذرات را بهبود می‌بخشند [۸]. انتخاب سیلان با گروه‌های عاملی فعال و احتمال واکنش با شبکه پلیمری، سبب افزایش چگالی شبکه‌ای شدن بستر پلیمری و اساس تئوری شبکه بین فازی در پلیمرها خواهد شد [۹]. فرآیند اصلاح سطحی با سیلان شامل آبکافت و تراکم آن با خود و یا سطح هیدروکسیل‌دار است. فعالیت آلوکوسی سیلان‌ها با آبکافت شروع شده و نرخ آن به pH محیط واکنش، میزان آب محیط واکنش^۲، نوع گروه‌های عاملی آلی سیلان و نقطه ایزو الکتریک ذره وابسته است.

ترتیب واکنش‌پذیری گروه‌های آلوکوسی به صورت پروپوکسی > اتوکسی > متوکسی می‌باشد. همچنین واکنش‌پذیری سیلان‌ها بر اساس استخلاف روی زنجیر کربنی بصورت آلکیل > وینیل > متاکریلوکسی > مرکاپتو > اپوکسی > آمینو می‌باشد [۱۰]. در واکنش اصلاح سطحی، ابتدا سیلانول حاصل از آبکافت سیلان توسط پیوند هیدروژنی به هیدروکسیل‌های سطح سیلیکا نزدیک شده و با ادامه یافتن واکنش و خارج شدن آب، طبق شکل ۱ پیوند کووالانسی بین سیلیکا و سیلان برقرار می‌شود.

با توجه به این شکل به صورت تئوری امکان تشکیل لایه سیلانی به صورت مونومری وجود دارد. اما در عمل تشکیل الیگومرهای سیلانی به دلیل واکنش سیلان با خودش در سطح سیلیکا نیز امکان‌پذیر است [۱۰].

هدف اصلی این تحقیق، تهیه نانو سیلیکای اصلاح شده توسط آمینو پروپیل تری‌متوکسی سیلان و بررسی اثر شیمی سطح ذرات بر رفتار پراکنش آن در یک رزین یورتانی می‌باشد. شرایط واکنش به جهت آبکافت سیلان و تراکم آن با سطح در محدوده کمتر و بیشتر از نقطه ایزوالکتریک تغییر داده شدند. ذرات آمایش شده با اندازه‌گیری pH، چگالی، پتانسیل زتا و آنالیز عنصری بررسی گردیدند. همچنین خواص کاربردی ذرات با اندازه‌گیری کدورت آنها در حلال‌هایی با پارامتر حلالیت هانسن متفاوت ارزیابی شدند. خواص مکانیکی نظیر استحکام کششی، درصد ازدیاد طول و سختی دندان‌های بررسی و بر حسب شیمی سطح ذرات بحث گردیدند.

- 1- Silane coupling agents
- 2- Hydrolysis ratio



شکل ۱: واکنش سیلان و سطوح معدنی.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد

نانو سیلیکای آبدوست (اروزیل ۲۰۰) با مساحت سطح مخصوص $200 \text{ m}^2/\text{gr}$ و قطر ۱۲ نانومتر از شرکت دگوسا خریداری شد. مشخصات ذرات نانو سیلیکا در جدول ۱ آمده است. آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS) به صورت محلول ۹۷٪ در اتانول، اتانول، اسید هیدروکلریک و سود سوز آور از شرکت مرک تهیه شدند. رزین اکریلیک پلی ال با درصد هیدروکسیل (۱،۸ درصد) از شرکت تاک رزین ایران تهیه شد و از سخت کننده ایزوسیانات با نام تجاری Desmodur N75 استفاده گردید.

جدول ۱: مشخصات ذرات نانو سیلیکا.

مشخصات	
۱۲	قطر ذره (نانومتر)
۲۰۰	مساحت سطح مخصوص (مترمربع بر گرم)
۲,۱۴۰,۵	چگالی ظاهری (گرم بر سانتی مترمکعب)
۴,۶	تعداد هیدروکسیل بر نانومتر مربع
۳,۷-۴,۷	pH (در پراکنش ۰,۴٪)

۲-۲- روش کار

نمونه‌ها در یک بالن چهار دهانه مجهز به سیستم برگشتی و حمام روغن واکنش داده شدند. اجزای واکنش مطابق با مقادیر استوکیومتری سیلان و سیلیکا طبق رابطه [۱۱] و نسبت آبکافت ۳ (نسبت مول آب به مول سیلان) محاسبه شده است.

$$M = 3 * S_{Si} * m_{Si} * M_{silane} * OH_{No} * 10^{19} / NA \quad (1)$$

که در آن، M: میزان سیلان به گرم، S_{Si} : مساحت سطح سیلیکا، m_{Si} : میزان سیلیکا به گرم، M_{silane} : جرم مولکولی سیلان، OH_{No} : تعداد گروه‌های هیدروکسیل به ازای هر نانومتر مربع، NA: عدد آووگادرو می‌باشند. مقادیر مواد به کار برده شده در واکنش در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲: اجزای واکنش به گرم.

۴,۱	آمینو سیلان
۵	سیلیکا
۸۵,۴۴	اتانول خالص
۳,۵۶	آب

به منظور بررسی اثر pH، شرایط واکنش برحسب نقطه ایزوالکتریک نانو سیلیکا و شرایط آبکافت سیلان که از فاکتورهای تأثیرگذار می‌باشند انتخاب گردید. سه روش واکنش در جدول ۳ آمده است.

جهت ایجاد پراکنش مناسب در حین واکنش، از یک همزنایزر مکانیکی (IKA) با دور ۱۹۰۰۰ rpm به مدت ۲ ساعت برای همه نمونه‌ها استفاده شد. بعد از واکنش، مخلوط سه مرتبه توسط اتانول شستشو شده و با سانتریفیوژ تحت ۵۰۰۰ rpm رسوب داده شدند. در انتها از یک خشک‌کن پاششی^۱ در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد برای خشک کردن ذرات استفاده شد.

ذرات سیلیکای آمایش شده و آمایش نشده ابتدا توسط همزن فراصوت و مکانیکی در متوکسی پروپیل الکل پخش شده و سپس به پلی ال اضافه گردید. میزان سیلیکا برای همه نمونه‌ها ۰,۴ وزنی بود. پخش ذرات در رزین توسط پرل میل انجام گرفت. پرل‌ها از جنس زیرکونیا-ایتریا^۲ به قطر ۰,۵ میلی‌متر بوده است.

جهت تهیه فیلم پلی‌یورتان، با توجه به میزان پلی‌ال در رزین اکریلیک و میزان ایزوسیانات در سخت‌کننده، جزء A با B به نسبت وزنی ۶,۶۹ به ۱ مخلوط شده و در دمای محیط پخت شدند. ضخامت فیلم خشک ۳۰ میکرون بوده است.

- 1- Spray dryer
2- Zirconia-yttria

جدول ۳: اجزا و ترتیب اضافه کردن مواد واکنش.

نمونه	اجزا قبل از واکنش	pH قبل از واکنش	جزء افزوده جهت واکنش	pH به هنگام واکنش	pH نهایی
A	آب + اتانول + سیلان	۹-۱۰	سیلیکا	۹-۱۰	۹-۱۰
B	آب + اتانول + سیلان + اسید کلریدریک (۳ cc)	۱-۲	سیلیکا	۱-۲	۱-۲
C	آب + اتانول + سیلیکا + اسید کلریدریک (۳ cc)	۱-۲	سیلان	۱-۲	۴-۶ (افزودن ۲ cc سود ۰,۵٪)

جدول ۴: پارامترهای حلالیت هانسن حلال‌های به کار رفته ($\text{MPa}^{0.5}$).

حلال	پارامتر قطبیت (γ^D)	پارامتر غیر قطبیت (γ^A)	پارامتر هیدروژنی (γ^H)
۲- پروپانول	۶,۱	۱۵,۸	۱۶,۴
متیل اتیل کتون	۹	۱۶	۵,۱

سیلیکا می‌شود [۱۴]. همچنین میزان سیلان در غلظت بالا نیز استفاده شده که منجر به افزایش ضخامت لایه و اندازه ذرات می‌گردد [۱۶]. با توجه به این بررسی‌ها در این مقاله از مقدار استوکیومتری گروه‌های هیدروکسیل سطحی سیلیکا و گروه‌های سیلانول آمینوسیلان استفاده شده است. به منظور آمایش سطحی نانو سیلیکا، شرایط مختلفی در نظر گرفته شد که در آن اثر pH و شرایط واکنش بر میزان آبکافت و متراکم شدن مورد بررسی قرار گرفت.

در روش A: سیلان به آب و الکل در $\text{pH}=7$ اضافه شده که در این شرایط واکنش پذیری سیلان کم می‌باشد. با اتمام سیلان، pH مخلوط واکنش به سمت قلیایی شدن ($\text{pH}=9-10$) رفته و واکنش‌پذیری آن افزایش می‌یابد. در این شرایط امکان آبکافت و تراکم سیلان با خود نیز وجود دارد. با اضافه کردن سیلیکا به سیستم، به دلیل واکنش‌پذیری سریع بین سیلیکا و سیلان گرانیوی مخلوط بالا می‌رود. در این شرایط به دلیل منفی بودن بار سطحی سیلیکا و گروه آمینو، امکان واکنش سیلان و سیلیکا از بخش آمینی کمتر است.

روش B: به مخلوط آب، الکل و سیلان که در شرایط قلیایی قرار دارند ($\text{pH}=9-10$)، ۳ cc اسید کلریدریک اضافه کرده و pH واکنش اسیدی شده است ($\text{pH}=1-2$). در این شرایط سیلان واکنش‌پذیری بالایی داشته و آبکافت می‌شود. حضور H^+ در سیستم سبب تسریع در واکنش آبکافت می‌گردد. با اضافه کردن سیلیکا به سیستم گرانیوی مخلوط کمی افزایش می‌یابد که مربوط به واکنش بین سیلان و سیلیکا است. در این شرایط ($\text{pH}=1-2$) سیلان فرصت کافی برای آبکافت شدن داشته و با اضافه کردن سیلیکا به سیستم می‌تواند با سطح سیلیکا متراکم شود. در این شرایط به دلیل کنترل شرایط واکنش امکان متراکم شدن سیلان و تشکیل لایه‌ای به صورت مونومری در سطح سیلیکا زیاد است.

در شرایط آمایش به روش C، به محیط آب و الکل و سیلیکا ۳ cc اسید کلریدریک اضافه کرده و شرایط واکنش اسیدی گردید ($\text{pH}=1-2$) که زیر نقطه ایزوالکتریک سیلیکا قرار دارد. با افزودن سیلان به سیستم، سیلان در معرض سیلیکا قرار گرفته و فرصت کافی برای متراکم شدن با خود را نداشته و بعد از آبکافت بلافاصله با سیلیکا واکنش می‌کند. با افزودن ۲ cc سود ۵٪ به واکنش pH واکنش در محدوده ۴-۶ قرار گرفته و در این شرایط امکان واکنش آمین پروتونه

جهت بررسی خواص ذرات تعدادی آزمون بر روی نمونه به صورت پودر و تعدادی در فیلم یورتانی انجام گرفت. این آزمون‌ها شامل: pH ذرات در مخلوطی از اتانول و آب مطابق با استاندارد ISO-787-9، چگالی ظاهری با هلیوم پیکنومتر (Accutyc 1330) USAMicrometric، طیف‌سنجی زیر قرمز جهت بررسی گروه‌های سطحی توسط دستگاه FT-IR Perkinelmer Spectrum one و آنالیز عنصری برای تعیین درصد کربن، هیدروژن و نیتروژن مطابق با استاندارد ASTM D5291 توسط دستگاه FOSS-Herueus CHN-D- Rapid می‌باشند.

کدورت یا پایداری پراکنش ذرات در حلال‌های با پارامتر حلالیت هانسن مختلف توسط دستگاه کدورت‌سنج HACH 2100 AN مطابق با استاندارد ASTM D4046 انجام شد. در جدول ۴ مشخصات حلال‌ها آمده است.

پتانسیل زتای ذرات با غلظت ۰,۳٪ در 20°C از مخلوط آب و اتانول ($\text{pH}=7$) توسط دستگاه Zeta Sizer Malvern 3000 HS اندازه‌گیری شد. سختی دندان‌های میکرو توسط سختی‌سنج Buchholz Indentation مطابق با استاندارد DIN53153 اندازه‌گیری گردید. استحکام کششی و درصد افزایش طول و مدول پوشش‌ها توسط دستگاه کشش Test machine Zwick مطابق با استاندارد DIN EN ISO 527-1 اندازه‌گیری شد. بررسی Tg و مدول ذخیره نانو پوشش‌ها با دستگاه DMTA مدل Tritac2000 با حالت کششی در فرکانس یک هرتز و شیب حرارتی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ طبق استاندارد ASTM-E1640 انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

آمایش سطحی نانو سیلیکا با استفاده از عوامل پیوند دهنده سیلانی توسط بسیاری از محققین گزارش شده است [۱۳، ۱۲]. در بسیاری از این مقالات از غلظت پایین آمینوسیلان و اپوکسی سیلان جهت آمایش سطحی استفاده گردیده است [۱۵، ۱۴]. گزارش ارائه شده توسط ونسنت^۱ نشان می‌دهد که غلظت پایین از عوامل اصلاح کننده سیلانی مانع از تشکیل لایه‌های شبکه‌ای الکوکی سیلان روی سطح

1- Vansant

سیلیکا، ذرات حجیم تر شده، در نتیجه جرم واحد حجم ذرات آمایش شده کاهش می‌یابد. اعداد مربوط به چگالی نمونه‌های C,B,A به ترتیب ۲,۸۰۶۰، ۱,۹۶۲۱ و ۲,۰۳۷۳ گرم بر سانتیمتر مکعب می‌باشد. این مشاهدات در تأیید pH ذره B که از همه نمونه‌ها بالاتر بوده است، می‌باشد. بالاتر بودن pH و کمتر بودن چگالی نمونه B می‌تواند نشان دهنده افزایش میزان سیلان روی سطح ذره باشد. بررسی بیشتر در این زمینه با بررسی طیف IR نمونه‌ها صورت گرفت. قابل ذکر است که ذرات آمایش شده و آمایش نشده به صورت پودر به دلیل برهم‌کنش بین ذره و ذره و زیاد بودن مساحت سطح تماس به یکدیگر تمایل نشان می‌دهند. با انجام آمایش و وجود گروه‌های سیلانی محدوده اندازه ذرات از حدود ۱۲ نانومتر تا حداکثر ۲۰ نانومتر تغییر می‌نماید. این مشاهدات با آزمایشات BET و TEM ذرات صورت گرفت ولیکن گزارش این نتایج در این مقاله آورده نشده است. بدیهی است افزایش اندازه ذرات به حضور لایه سیلانی نسبت داده می‌شود. به هر حال آنچه که مورد اهمیت است پخش بهتر ذرات آمایش شده در محیط به کار رفته (حلال و یا بستر پلیمری) است که در ادامه این مقاله آمده است.

در شکل‌های ۲ و ۳ طیف‌های FT-IR نمونه اصلاح شده (B) و اصلاح نشده نشان داده شده است. محدوده پیک جذبی گروه‌های عاملی در جدول ۵ گزارش شده است.

جدول ۵: پیک جذبی مربوط به گروه‌های عاملی مختلف.

شدت	طول موج (cm ⁻¹)	گروه‌های عاملی
متوسط	۳۲۰۰-۳۷۰۰	
ضعیف - متوسط	۱۰۲۰-۱۰۴۰	Si-OH
قوی	۸۰۰-۹۵۵	
متوسط	۱۶۰۰-۱۶۳۰	O-H (molecular water)
خیلی قوی	۱۰۱۰-۱۱۹۰	Si-O-Si
متوسط	۲۸۵۰-۲۹۴۵	-CH ₂
متوسط	۱۳۱۵-۱۴۷۰	C-N
متوسط	۶۷۰-۷۶۰	
ضعیف	۱۱۷۵-۱۲۵۰	Si-CH ₂ -
متوسط	۸۰۰-۸۵۰	
متوسط	۱۶۰۰-۱۷۰۰	NH ₂
متوسط	۳۳۰۰-۳۵۰۰	

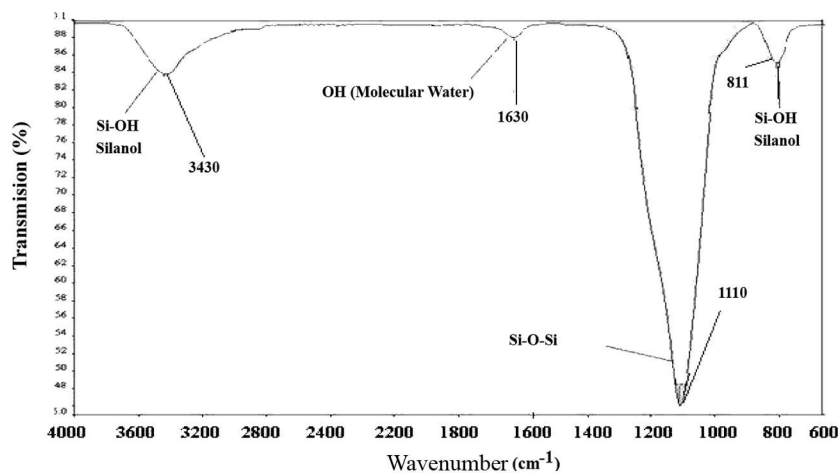
شده با سطح سیلیکا وجود دارد. در این حالت گرانیوی مخلوط واکنش به دلیل تراکم سیلان با سطح سیلیکا و خودش افزایش یافته است.

اثر pH روی سیلانول‌های تشکیل شده با توجه به نوع سیلان متفاوت است. سیلانول‌ها اغلب در pH اطراف ۳ پایدار بوده و واکنش‌پذیری آنها در pH های کمتر از ۱,۵ و بالای ۴,۵ زیاد می‌شود. سیلانول‌ها به صورت الیگومر متراکم شده و در نتیجه امکان تشکیل شبکه‌های دو و سه بعدی وجود دارد. در pH خیلی پایین سیلان سریع آبکافت شده و سیلانول حاصله تقریباً پایدار است و با گذشت زمان شبکه تشکیل می‌دهند. در pH خنثی سیلان به آرامی به سیلانول تبدیل شده که در این شرایط سیلانول ناپایدار بوده و متراکم می‌گردد. بنابراین واکنش آرامی در انتقال از تشکیل سیلان به شبکه Si-O-Si وجود دارد [۱۰،۱۷،۱۸]. در pH بالاتر از ۸ سیلان‌ها دوباره بسیار واکنش‌پذیر بوده و سریعاً سیلانول تشکیل می‌دهند. این سیلانول‌ها بسیار ناپایدار بوده و خیلی سریع شبکه‌های نامنظم Si-O-Si ایجاد می‌نمایند. بنابراین شیمی سطح مختلفی برای نانو سیلیکا‌های آمایش شده قابل پیش‌بینی خواهد بود.

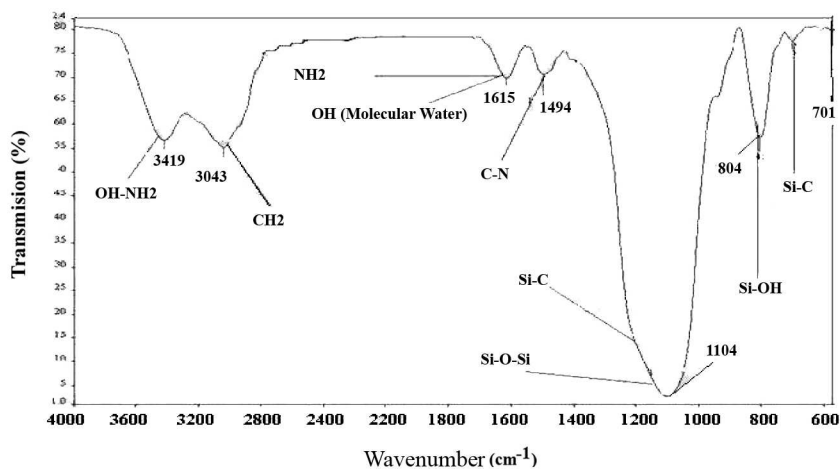
انتظار می‌رود نمونه اصلاح شده بروش B که pH آن زیر ۳ تنظیم شده است، راحت‌تر آبکافت شده و به سیلانول تبدیل گردد. سیلانول‌های تشکیل شده با پیوند هیدروژنی به سطح سیلیکا نزدیک شده و در اثر متراکم شدن در شرایط تقطیر برگشتی به سطح سیلیکا متصل می‌گردند. باید به این نکته توجه نمود که نقطه ایزوالکتریک سیلیکا ۳ بوده و در این شرایط امکان نزدیک شدن و واکنش Si-O⁻ با سطح سیلیکا که بار مثبت دارد زیاد می‌باشد.

جهت بررسی خواص سطحی ذرات، pH آنها اندازه‌گیری شده است. سیلیکای اصلاح نشده دارای pH سطحی ۴,۱ می‌باشد. pH نمونه‌های اصلاح شده بالاتر از pH نمونه آمایش نشده است. قلیایی شدن سطح ذرات اصلاح شده به دلیل واکنش گروه‌های سیلانول سطحی سیلیکا با سیلان و حضور گروه‌های آمین در سطح است. با توجه به نتایج به دست آمده، pH نمونه‌های C,B,A به ترتیب ۷,۱، ۹,۶ و ۸,۲ می‌باشند که نمونه B از همه نمونه‌ها قلیایی‌تر است. با بررسی pH نمونه C می‌توان گفت که به دلیل پروتونه شدن آمین به هنگام واکنش و اتصال آن به سطح سیلیکا و ناپایدار بودن این نوع پیوند، سیلان به هنگام شستشو از سطح سیلیکا خارج شده و سیلان کمتری روی سطح سیلیکا قرار می‌گیرد. در نتیجه می‌توان علت کمتر بودن pH این نمونه نسبت به نمونه B را کمتر بودن میزان سیلان روی سطح دانست.

چگالی ذرات با دستگاه هلیوم پیکنومتر اندازه‌گیری شده و مشاهده گردید که چگالی ذرات آمایش شده نسبت به ذرات آمایش نشده کاهش یافته است (چگالی نمونه آمایش نشده ۲,۱۴۰۵ گرم بر سانتیمتر مکعب است). به دلیل قرار گرفتن لایه سیلانی در سطح



شکل ۲: طیف FT-IR سیلیکای اصلاح نشده.



شکل ۳: طیف FT-IR نمونه B.

فیزیکی در سطح سیلیکا قرار گرفته‌اند. در طیف FT-IR نمونه B یک پیک جذبی در 2920 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به حضور گروه‌های متیلن در سطح سیلیکا می‌باشد. پیک مشاهده شده در محدوده $1470\text{--}1315 \text{ cm}^{-1}$ در شکل ۳ نیز مربوط به پیوند C-N است. پیک متعلق به NH_2 بصورت خمشی با پیک کششی گروه هیدروکسیل در 3420 cm^{-1} همپوشانی دارد.

همه این مشاهدات واکنش شیمیایی مولکول سیلان روی سطح سیلیکا را نشان می‌دهد. جدول ۶ آنالیز CHN نمونه‌های آمیخته شده و آمیخته نشده را نشان می‌دهد. نتایج نشان دهنده بالاترین درصد عناصر آلی در نمونه B می‌باشند. درصد عناصر نمونه اصلاح نشده کمتر از ۰٫۵ گزارش شده است که در محدوده دقت دستگاه قرار می‌گیرد. با توجه به میزان سیلان مورد استفاده در واکنش (به صورت استوکیومتری) و مقادیر مربوط به آنالیز عنصری، میزان واکنش روی

پیک کششی قوی در ناحیه $1190\text{--}1010 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه Si-O-Si برای نمونه آمیخته شده و نشده است و نشان دهنده آن است که در اثر فرآیند آمیخته ساختار اصلی سیلیکا تغییری نکرده است. پیک مشاهده شده در محدوده $850\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های سیلانول بوده که در هر دو نمونه اصلاح شده و اصلاح نشده قابل مشاهده است. دلیل این امر این است که بعد از واکنش اصلاح سطحی، برخی از گروه‌های سیلانول (سیلانول ایزوله و دوتایی) در سطح سیلیکا به صورت واکنش نکرده باقی مانده‌اند. طیف موجود در محدوده $700\text{--}670 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های Si-C بوده که در شکل ۳ مشاهده می‌گردد. پهن‌تر بودن پیک در محدوده $1250\text{--}1170 \text{ cm}^{-1}$ در شکل ۳ نسبت به شکل ۲، به دلیل همپوشانی پیک Si-O-Si و Si-C در این محدوده است. پیک مشاهده شده در محدوده $1630\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به مولکول‌های آبی است که به صورت

عدد NTU¹ آن بالاتر خواهد بود. به عبارت دیگر سازگاری سطح ذرات با حلال مانع نزدیک شدن ذرات به هم شده و زمان رسوب افزایش می‌یابد.

کدورت یا پایداری پراکنش ذرات در حلال‌های با پارامتر حلالیت مختلف مطابق با استاندارد ASTM D4046 انجام شد. لازم به ذکر است که در این استاندارد مشاهده و بررسی قدرت پراکنش با مشاهده انتشار نور سفید ورودی در فاز بالایی (رسوب نکرده) صورت می‌گیرد که بر اساس تئوری هانسن استوار است. هرچه عدد NTU طی زمان بیشتر باشد نشان‌دهنده انتشار نور بیشتر و مبین پایداری بهتر پراکنش خواهد بود که خود به معنی عدم رسوب ذرات در ته لوله آزمایش است. لذا تمام فاکتورهایی نظیر اختلاف چگالی، شعاع ذره و گرانیوی محیط به طور طبیعی در این آزمایش دخیل اند ولیکن آنچه که مسلم است شیمی سطح بر روی برهم کنش ذرات در حلال بسیار تأثیرگذار خواهد بود چرا که برای ذرات آمایش شده و سیلیکای اولیه محدوده چگالی‌ها و گرانیوی سوسپانسیون بسیار به هم نزدیک است.

نتایج مربوط به کدورت‌سنجی نمونه‌ها در حلال‌های ۲-پروپانول و متیل اتیل کتون در شکل ۴ آمده است. با توجه به نمودارها می‌توان نتیجه گرفت که تغییرات NTU کمتر و یا افت شیب پایین‌تر نشان دهنده این است که پراکنش ذره در حلال مورد نظر پایداری بیشتری دارد. با توجه به شکل ۴، نمونه اصلاح نشده، بالاترین پراکنش را در حلال متیل اتیل کتون نسبت به دیگر نمونه‌ها دارا است. با توجه به جدول ۴، متیل اتیل کتون دارای پارامتر حلالیت هیدروژنی (γ^H) پایین‌تر و پارامتر حلالیت قطبی (γ^P) بالاتری نسبت به ۲-پروپانول می‌باشد. این بدین علت است که سطح سیلیکای اصلاح نشده قطبی‌تر بوده و امکان پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل و متیل اتیل کتون کم می‌باشد.

سطح هر ذره قابل پیشگویی است. هر مول سیلان حاوی یک مول اتم نیتروژن است. با تقسیم میزان درصد وزنی نیتروژن در جدول ۶ بر عدد ۱۴، میزان درصد مولی نیتروژن در هر ذره به دست می‌آید. میزان مول سیلان در واکنش (برای هر ۴٫۱ گرم سیلان به ازای ۵ گرم سیلیکا) برابر ۰٫۴۵۸ مول به ازای ۱۰۰ گرم سیلیکا می‌باشد. با تقسیم درصد مولی نیتروژن بر عدد ۰٫۴۵۸، درصد واکنش سیلان در سطح به دست می‌آید که در ستون آخر جدول ۶ آمده است. نتایج نشان می‌دهد که درصد واکنش بین ۲۹ تا ۵۶ درصد متغیر است که بالاترین درصد مربوط به نمونه B و کمترین آن به نمونه A اختصاص دارد که در تایید با نتایج مربوط به pH و چگالی می‌باشد. همچنین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که به دلیل ممانعت فضایی در واکنش سیلان با سطح، تمام گروه‌های هیدروکسیل سطح در واکنش شرکت نمی‌کنند. حضور گروه‌های Si-OH باقی‌مانده روی سطح در آزمون FT-IR نیز حاکی از عدم واکنش کامل سیلان با سطح است. به هر صورت شرایط واکنش در روش B که در آن حضور بیشتر آمینو سیلان در سطح به دست آمد، با شرایط آبکافت و تراکم سیلان در pH به کارگرفته شده قابل توجیه است.

جهت بررسی شیمی سطح ذرات آمایش شده و مقایسه آنها با نمونه آمایش نشده، رفتار پراکنش این ذرات در دو حلال با پارامتر حلالیت هانسن مختلف بررسی شد. این حلال‌ها، طبق جدول ۴ دارای پارامتر هیدروژنی (γ^H) و پارامتر قطبیت (γ^P) متفاوت و پارامتر غیرقطبی (γ^d) مشابه هستند. نرخ رسوب هر نمونه یا کدورت نمونه‌ها در هر یک از حلال‌ها با دستگاه کدورت‌سنج بررسی شد. کدورت ذره وابسته به اندازه ذره، شکل ذره و غلظت آن در واحد حجم است. به هنگام بررسی کدورت نمونه‌ها، غلظت ذرات ثابت در نظر گرفته شده است. نرخ رسوب ذرات در حلال وابسته به چگالی ذرات، شیمی سطح ذرات و برهم‌کنش سطحی ذرات با مولکول‌های حلال می‌باشد. اگر ذره‌ای با شیمی سطح مشخص دارای برهم‌کنش مناسب با حلال باشد، در آن صورت نرخ رسوب ذره در آن حلال کم است و بنابراین

جدول ۶: آنالیز عنصری و درصد واکنش نمونه‌های آمایش شده (A، B و C) و آمایش نشده (Un-T).

نمونه	درصد جرمی عناصر			ΣCHN	درصد واکنش سیلان با سطح
	نیتروژن	هیدروژن	کربن		
A	۱٫۸	۱٫۲	۵	۸	۲۹
B	۳٫۶	۲٫۹	۹٫۵	۱۶	۵۸
C	۲٫۸	۲٫۱	۶٫۸	۱۱٫۷	۴۵
Un-T	۰٫۵≤	۰٫۵≤	۰٫۵≤	۱٫۵≤	۰≈

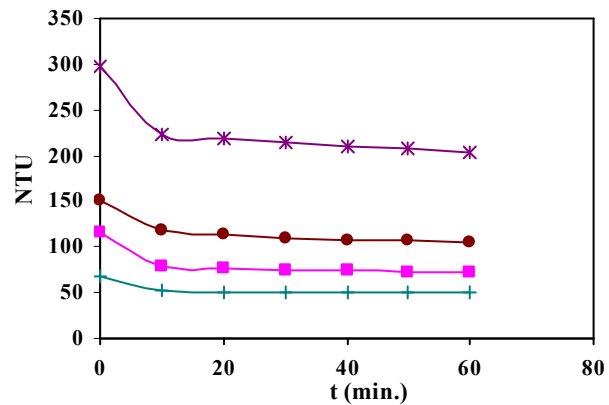
است. پدیده الکتروسینتیک می‌تواند با تماس سطح جامد با یک محیط قطبی مشاهده شود. زیرا در این حالت یک لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک جامد - مایع به وجود می‌آید. به پتانسیل در سطح، پتانسیل الکتروسینتیک یا پتانسیل زتا گفته می‌شود. بار سطحی ذرات آمایش شده و آمایش نشده با اندازه‌گیری پتانسیل زتا سوسپانسیون ۰,۱۵ درصد وزنی از نمونه‌ها در $pH=7$ اندازه‌گیری شد. نمونه آمایش نشده دارای پتانسیل زتای $1,1-7$ mV است. pH ایزوالکتریک سیلیکای اصلاح نشده $+3$ می‌باشد و منفی بودن پتانسیل زتای سیلیکای اصلاح نشده در $pH=7$ که بالای نقطه ایزوالکتریک سیلیکا می‌باشد منطقی است.

پتانسیل زتای نمونه‌های A, B و C به ترتیب $+18,01$ ، $+5,50$ و $+12,95$ به دست آمد. ذرات آمایش شده در شرایط اندازه‌گیری پتانسیل زتا در این تحقیق ($pH=7$) دارای پتانسیل زتای مثبت می‌باشند. این نتیجه بیان می‌کند نقطه ایزوالکتریک تمام نمونه‌های اصلاح شده می‌بایست بالاتر از ۷ باشد. این نتایج نشان می‌دهد که ذرات به صورت قلیایی درآمده‌اند. میزان پتانسیل زتای بالاتر در تأیید با میزان درصد نیتروژن و میزان pH نمونه‌ها است. بنابراین می‌توان انتظار داشت نمونه B که دارای پتانسیل زتای بیشتری نسبت به سایر نمونه‌هاست دارای گروه‌های آمینو بالاتری بوده و در نتیجه درصد گروه‌های سیلان روی آن بالاتر باشد. نتیجه این آزمون نیز در تأیید نتایج آزمون‌های قبلی است. چنین پدیده‌ای به علت اسیدی نگه داشتن محیط واکنش سیلان با سیلیکا و نیز قرارگیری شرایط واکنش در زیر نقطه ایزوالکتریک سیلیکا ارتباط دارد که نتیجه آن واکنش بیشتر سیلان با سیلیکا است.

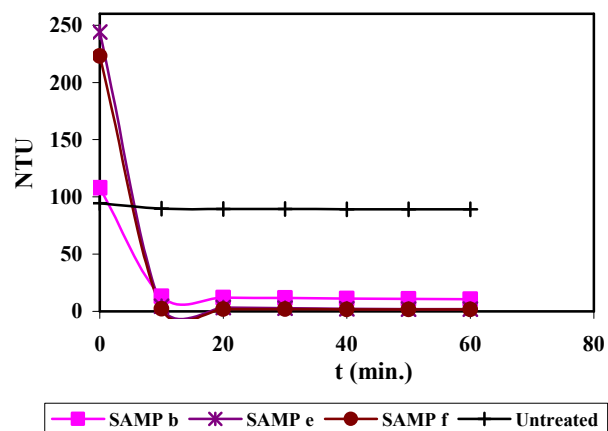
سختی دندانهای در مقیاس میکرو نمونه لاک‌های یورتانی بررسی شد. انتظار می‌رود نمونه با میزان شبکه‌ای شدن بالاتر دارای سختی بالاتری باشد. در جدول ۷ نتایج مربوط به سختی دندانهای نمونه‌ها آمده است. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود نمونه B دارای بالاترین سختی است. با توجه به بالاتر بودن میزان سیلان و میزان گروه‌های آمینو این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، می‌توان اینگونه استنباط کرد که گروه‌های آمینو در سطح سیلیکا با عامل شبکه پلیمری برهم‌کنش نشان داده و باعث افزایش استحکام فصل مشترک ذره و بستر پلیمری شده است. سختی دندانهای نمونه‌های C و A نیز بعد از نمونه B بوده که با مقایسه نتایج مربوط به سایر آزمون‌ها همخوانی خوبی دارد.

جدول ۷: سختی دندانهای نمونه‌های پلی‌یورتان.

نمونه	طول دندان (mm)	عمق دندان (μm)	سختی مقاومت به دنداندار شدن (mm)
PU-A	۱,۶	۲۱	۶۳
PU-B	۱,۲	۱۲	۸۳
PU-C	۱,۵	۱۸	۶۷
Un-T	۱,۷	۲۴	۵۹



الف



ب

شکل ۴: کدورت نمونه‌های آمایش شده (A, B و C) و آمایش نشده (Un-T) در حلال‌های ۲-پروپانول (الف) و متیل اتیل کتون (ب).

پایداری پراکنش تمام ذرات اصلاح شده در ۲-پروپانول در مقایسه با نمونه اصلاح نشده بیشتر می‌باشد. این نتایج بدین معنی است که شیمی سطح ذرات اصلاح شده به وضوح تغییر کرده است. با توجه به نتایج به دست آمده از پایداری نمونه‌ها در ۲-پروپانول، نمونه B دارای بهترین پایداری پراکنش در مقایسه با دیگر نمونه‌ها می‌باشد. با بررسی γ^H و γ^P حلال ۲-پروپانول مشاهده می‌گردد که این حلال دارای γ^H بالاتر و γ^P کمتری از متیل اتیل کتون است. از این نتایج می‌توان اینگونه استنباط کرد که گروه‌های آمینو موجود در سطح نمونه‌های اصلاح شده می‌توانند با حلال‌هایی با γ^H بالاتر برهم‌کنش بهتری داشته باشند. توجه افزایش برهم‌کنش نمونه B با حلال ۲-پروپانول با افزایش گروه سیلان روی سطح و به تبع آن حضور بیشتر گروه‌های آمین می‌تواند صورت گیرد. نتیجه این آزمون با مشاهدات آزمون FT-IR، چگالی، pH و نتایج آنالیز عنصری این نمونه نیز تطابق خوبی دارد. اندازه‌گیری پتانسیل الکتروسینتیک در سیستم‌های کلئیدی قابل استفاده می‌باشد. این اندازه‌گیری در شناسایی بار سطحی ذره مناسب

سطحی سیلیکا در نمونه B با بستر پلیمری می‌توان ارتباط داد. با توجه به نتایج جدول ۸، نمونه با میزان پیوندزنی^۱ بالاتر دارای خواص مکانیکی بالاتری بوده است که علت آن برهمکنش بین گروه‌های آمینی در سطح سیلیکای اصلاح شده و بستر پلی یورتان است. بنابراین بر اساس مشاهدات این جدول کاهش (افت) طول در نقطه تسلیم منطقی می‌باشد. لازم به ذکر است که افت طول در نقطه تسلیم برای نمونه پلی‌یورتان حاوی سیلیکای آمایش نشده ۳،۹ درصد کمتر از نمونه پلی‌یورتان تنها است. درحالی که این مقدار برای نمونه B و C و A به ترتیب ۲۸ و ۱۲ و ۱۱ درصد می‌باشد. این افت طول با روند تغییرات درصد آمایش ذرات قابل توجیه است.

برای بررسی بیشتر رفتار مکانیکی نمونه‌ها و ارتباط آن با شیمی سطح ذرات Tg و مدول ذخیره به همراه تانژانت دلتا توسط آزمون DMTA به دست آمدند و نتایج در شکل‌های ۵ و ۶ و جدول ۹ گزارش گردیده است. برهم‌کنش مناسب‌تر بین ذره و بستر پلیمری منجر به بالاتر بودن کشسانی و افزایش مدول ذخیره می‌گردد. از شکل ۵ مشاهده می‌شود که در نمونه‌هایی که مقادیر مدول بالاتری دارند (نمونه‌های سیلیکای اصلاح شده) برهم‌کنش مناسبی بین ذرات و پلیمر وجود دارد و چسبندگی فصل مشترک در آنها مستحکم‌تر است [۱۹]. با توجه به شکل ۵، مشاهده می‌شود که نمونه‌های آمایش شده به طور سازمان‌یافته‌ای دارای مدول ذخیره بالاتری در ناحیه شیشه‌ای (قبل از افت مدول و رسیدن به ناحیه بی‌شکل) می‌باشند حتی مدول این نمونه‌ها در ناحیه بی‌شکل نیز از مدول پلی‌یورتان و سیلیکای اصلاح نشده بیشتر است. این بدین معناست که با افزایش درصد سیلان روی سطح بواسطه تغییر شیمی ذره و امکان برهم‌کنش بیشتر با بستر پلیمری خواص مکانیکی سیستم افزایش یافته است.

1- Grafting

گرچه نتایج این آزمون با روش‌های دیگری مثل سختی ویکرز و سختی نانو نیز می‌توانند مورد مقایسه بیشتر قرار گیرند (این نتایج در این مقاله آورده نشده است) تا رفتار ویسکوالاستیک نمونه‌ها به طور کامل‌تری بررسی گردند، ولی می‌توان از نتایج جدول ۷ چنین استنباط کرد که رفتار نمونه‌ها در مقیاس آزمون سختی با روش Buchholz رفتاری پلاستیک است. از کم‌تر بودن عمق دندان به نسبت به سایر نمونه‌ها می‌توان تحلیل کرد که نمونه B علیرغم اینکه سیلان بیشتری بر روی خود دارد و برهم‌کنش بالاتری با بستر یورتانی از آن انتظار می‌رود، ولیکن رفتار الاستیک‌تری نشان داده چرا که عمق نفوذ دندان در آن پایین‌تر است. کمترین سختی و بیشترین عمق دندان به نمونه آمایش نشده مربوط است و می‌توان انتظار داشت رفتار نمونه اصلاح نشده با پلاستیسسته بیشتری همراه باشد. برای بررسی بیشتر رفتار نمونه‌ها استحکام کششی فیلم‌های یورتانی بررسی شدند. انتظار می‌رود نمونه با میزان شبکه‌ای شدن بالاتر دارای استحکام کشش بالاتر و افزایش طول در نقطه پارگی کمتری باشد. با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۸، می‌توان مشاهده کرد که نمونه‌های با درصد آمایش بالاتر دارای استحکام بیشتر و میزان افزایش طول در نقطه تسلیم کمتر و همچنین مدول بالاتری می‌باشند. با مقایسه این نتایج نمونه B دارای بالاترین استحکام کششی، بالاترین مدول و کمترین کشیدگی در نقطه تسلیم و پارگی است. این نتایج در تأیید با نتایج مربوط به سختی دندان‌های نمونه‌ها است. نکته جالب اینکه اختلاف بین مدول الاستیک نمونه پلی‌یورتان خالص فاقد هرگونه ذره با نمونه پلی‌یورتان حاوی سیلیکای اصلاح نشده (Un-T) در جدول ۸ تفاوت زیادی نشان نمی‌دهد که می‌تواند ناشی از برهم‌کنش پایین این سیلیکا با پلی‌یورتان باشد. درحالی که با افزایش گروه آمینی ناشی از اصلاح ذرات، مدول الاستیک به طور محسوسی افزایش یافته است که بالاترین آن که حدود دو برابر مدول نمونه سیلیکای اصلاح نشده و پلی‌یورتان است به نمونه B مربوط می‌شود که به برهم‌کنش گروه‌های

جدول ۸: داده‌های آزمون کشش در نمونه‌های مختلف.

نمونه	نیرو در نقطه تسلیم (MPa)	نیرو در پارگی (MPa)	افزایش طول در نقطه تسلیم (%)	افزایش طول در نقطه پارگی (%)	مدول (کرنش/تنش) (MPa)
A+PU	۳۱،۲۵	۲۷،۷۳	۱،۱۳	۱،۶۹	۲۷،۶۵
B+PU	۴۱،۹۵	۳۸،۴۲	۰،۹۱	۱،۱۵	۴۶،۰۹
C+PU	۳۳،۷۷	۳۰،۱۷	۱،۱۱	۱،۵۹	۳۰،۴۲
Un-T+PU	۲۹،۱۹	۲۵،۹۳	۱،۲۲	۱،۸۳	۲۳،۹۲
PU	۲۸	۲۰،۲	۱،۲۷	۲،۸۴	۲۲،۱۳

بر روی هم لغزیدن ذرات در هنگامی که برهم‌کنش کمی با بستر پلیمری وجود دارد مدول فیلم یورتانی حاوی ذره آمایش نشده چندان متأثر نخواهد شد. بنابراین بهترین توجیه برای اختلاف اعداد مدول در جدول ۸ برای نمونه‌های A, B, C و پلی‌یورتان به دلیل اتصال مستحکم در فصل مشترک ذرات و بستر است. قابل ذکر است تفاوت اندک (۱,۳ درجه) بین دمای انتقال شیشه‌ای PU-Un Filled و Un-T + PU در جدول ۹ در تأیید این مطلب است.

همانگونه که در جداول ۷ و ۸ نشان داده شد، تغییر خواص مکانیکی در اثر اتصال بهتر ذره آمایش شده با بستر پلیمری کاملاً قابل مشاهده است. ارتباط بهتر ذرات بدلیل وجود گروه‌های عاملی آمینو با پلی‌یورتان باعث ایجاد فصل مشترک مستحکم‌تر خواهد شد که به دنبال آن تحرک کمتر در فصل مشترک و افزایش خواص فیزیکی - مکانیکی را سبب می‌گردد. لذا بالارفتن Tg نیز از این تئوری پیروی می‌کند. در غیر این صورت طبق تئوری لغزش^۱ هنگامی که سطح ذرات با بستر پلیمری سازگاری مناسب نداشته باشد، ذرات از بستر پلیمری دور شده و به راحتی بر روی هم می‌لغزند. در حالتی که شیمی سطح ذرات سازگار با بستر پلیمری باشد، سازگاری بین ذرات و بستر پلیمری مانع از جدا شدن ذرات از پلیمر شده و از روی هم لغزیدن آنها جلوگیری می‌نماید. هدف عمده آمایش ذرات آبدوست نیز به همین سبب است.

جدول ۹: نتایج مربوط به Tg و میزان شبکه‌ای شدن نمونه‌های پلی‌یورتان.

نمونه	Tg(°C)	میزان شبکه‌ای شدن (mol/cm ³)
A+PU	۶۲,۶	۱۹۰
B+PU	۷۲,۷	۲۹۳
C+PU	۶۷	۲۸۳
Un-T + PU	۵۶,۴	۱۴۵
PU-Un Filled	۵۵,۱	۱۱۳

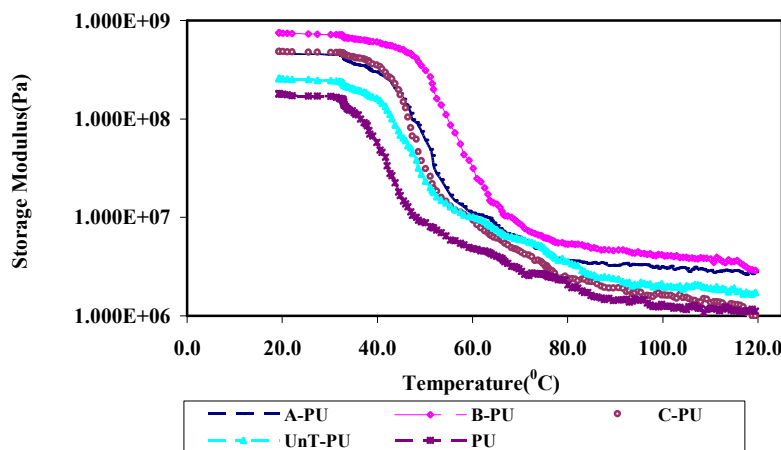
1- Slippage

با مقایسه مقادیر مربوط به مدول نمونه‌های اصلاح شده می‌توان مشاهده کرد که نمونه B دارای مقدار مدول بالاتری از نمونه‌های A و C است. همچنین Tg و میزان شبکه‌ای شدن نمونه فیلم‌ها در جدول ۹ آمده است. میزان چگالی شبکه‌ای شدن فیلم با توجه به رابطه ۲ محاسبه می‌شود [۲۰]. میزان مدول ذخیره E' در ناحیه لاستیکی (بعد از Tg) مشخصه‌ای برای میزان چگالی شبکه‌ای شدن فیلم می‌باشد. افزایش در مقدار E' در ناحیه لاستیکی نشان دهنده افزایش چگالی شبکه‌ای شدن می‌باشد.

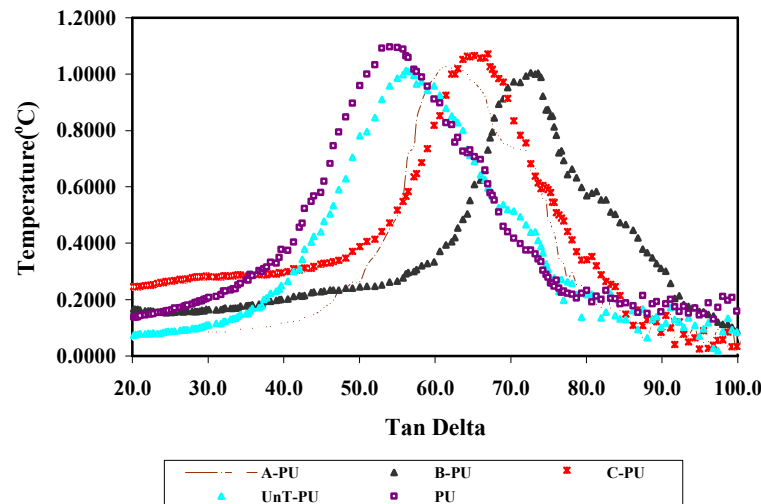
$$V_e = E' / 3RT \quad (2)$$

در این رابطه T درجه حرارت بر حسب کلوین و R ثابت گازها است.

فیلم پلی‌یورتان به همراه سیلیکای آمایش نشده و بدون سیلیکا بترتیب دارای نقطه انتقال شیشه‌ای ۵۶,۴ و ۵۵,۱ درجه سانتی‌گراد بوده که اختلاف آن ناچیز می‌باشد. این نتیجه را این‌گونه می‌توان تحلیل کرد که ذرات اصلاح نشده به دلیل میل به تجمع و تشکیل کلوخه به دلیل سازگاری کم آن با بستر پلیمری، برهم‌کنش آن با پلیمر کم و میل به لغزیدن ذرات بر روی یکدیگر در نقطه انتقال شیشه‌ای زیاد می‌باشد. با حضور ذرات با آمایش‌های مختلف مقادیر Tg به ترتیب به ۶۲,۶، ۶۷ و ۷۲,۷ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌های A, B و C افزایش یافته‌اند. دلیل این امر همانگونه که قبلاً اشاره شد به افزایش برهم‌کنش بین ذرات و بستر یورتانی مربوط می‌شود. در این آزمون نیز نمونه B که دارای بالاترین میزان سیلان بر روی سطح خود می‌باشد از بیشترین Tg و بالاترین میزان شبکه‌ای شدن برخوردار است. جدول ۸ نشان می‌دهد که تنها ۱,۸ واحد افزایش در مدول فیلم یورتانی حاوی سیلیکای اصلاح نشده در مقایسه با پلی‌یورتان فاقد سیلیکا به وجود آمده است. این در حالی است که مقادیر مربوط به پلی‌یورتان حاوی سیلیکای اصلاح شده به مراتب افزایش یافته است. علیرغم وجود ۴ درصد سیلیکا در بستر پلیمری با اعمال نیرو به علت



شکل ۵: تغییرات مدول ذخیره نمونه‌ها در برابر دما.



شکل ۶: تغییرات $\tan \delta$ نمونه‌های پلی‌یورتان در برابر دما.

۴- نتیجه‌گیری

آن واکنش گروه‌های هیدروکسیل سطحی با آمینوسیلان می‌باشد. نتایج آزمون کدورت نیز نشان داد ضمن اینکه ذرات طبیعت قلیایی‌تری گرفته‌اند از قطبیت آنها نیز کاسته شده است. اصلاح سطحی ذرات با آمینوسیلان باعث افزایش استحکام فیلم پلی‌یورتان و بهبود سختی آن می‌گردد. این امر به واسطه برهم‌کنش ذرات اصلاح شده با بستر پلیمری است. افزایش T_g و مدول ذخیره نمونه‌های فیلم پلی‌یورتان با سیلیکاهای اصلاح شده نسبت به نمونه فیلم پلی‌یورتان حاوی ذرات آمایش نشده نشان‌دهنده برهم‌کنش مناسب بین ذرات و بستر پلیمری می‌باشد.

در این تحقیق شرایط pH واکنش سیلان با سیلیکا مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده گردید که تنظیم pH بر روی میزان واکنش آمینو سیلان بسیار مؤثر است. در شرایطی که pH واکنش در کمتر از ۳ کنترل شود میزان حضور سیلان به صورت جذب شیمیایی بالاتر خواهد بود. خواص ذرات اصلاح شده توسط آزمون‌های کدورت‌سنجی، pH سطح، چگالی و آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین میزان گروه سیلان بر روی سطح تا ۵۸ درصد گزارش شد که بازده سیلانی شدن سیلیکا در شرایط مورد بررسی می‌باشد. پتانسیل زتای ذرات نیز با حضور سیلان به اعداد مثبت‌تری میل می‌نماید که دلیل

۵- مراجع

1. W. O. Roberts, Edited by H. E. Bergna, *Colloidal silica*, Fundamentals and Applications, CRC Taylor & Francis, 2006.
2. Y. Sun, Z. Zhang, C. P. Wong, Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications. *J. Colloid Interface Sci.* 292(2005), 436-444.
3. G. Chen, S. Zhou, G. Gu, H. Yang, L. Wu, Effects of surface properties of colloidal silica particles on redispersibility and properties of acrylic-based polyurethane/silica composites. *J. Colloid Interface Sci.* 281(2005), 339-350.
4. A. C. Miller, J. C. Berg, Effect of silane coupling agent adsorbate structure on adhesion performance with a polymeric matrix. *Composites Part A.* 34(2003), 327-332.
5. Z. X. Jiang, L. H. Meng, Y. D. Huang, L. Liu, C. Lu, Influence of coupling agent chain lengths on interfacial performances of polyacrylacetylene resin and silica glass composites. *Appl. Surf. Sci.* 253(2007), 4338-4343.
6. M. Iijima, M. Tsukada, H. Kamiya, Effect of particle size on surface modification of silica nonoparticles by using silane coupling agents and their dispersion stability in methylethylketone. *J. Colloid Interface Sci.* 307(2007), 418-424.
7. G. Chen, S. Zhou, G. Gu, L. Wu, Modification of colloidal silica on the mechanical properties of acrylic based polyurethane/silica composites. *Colloids Surf. A.* 296(2007), 29-36.
8. J. Bapiste, H. Ridaoui, H. Balard, H. Barthel, T. Gottschalk, Evolution of the surface polar character of pyrogenic silica, with their grafting ratios by dimethylchlorosilane, studied by microcalorimetry. *J. Colloid Interface Sci.* 325(2008), 101-106.
9. Y. Wing Mai, Z. Zhen Yu, *Polymer nano composites*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC β. 2006.
10. M. Xanthos, *Functional Filler for Plastics*, Wiley-vch Verlag GmbH, 2005.
11. M. I. Mrkoci, Influence of silica surface characteristics on elastomer reinforcement, MSc. Thesis, Queen's University

- Kingston, Ontario Canada, January, 2001.
12. H. Ridaoui, J. Baptiste, H. Balard, H. Kellou, B. Hamdi, Silane modified silica and their behaviors in water: Influence of grafting ratio and temperature. *Colloids Surf. A.*, 330(2008), 80-85.
 13. G. Socrates, Infrared and raman characteristic group frequencies: Table and charts, Third Edition. John Wiley & Sons Ltd, 2001.
 14. S. Kang, S. Hong, C. R. Choe, M. Park, S. Rim, J. Kim. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process. *Polym.* 42(2001), 879-887.
 15. E. P. Plueddmann, *Silane Coupling Agents*, Dow Corning midland, Michigan Plenum press, New York, 1982.
 16. M. Alkan, G. Tekin, H. Namli, FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes. *Microporous Mesoporous Mater.* 84(2005), 75-83.
 17. C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters*. A user hand book. CRC Press LLC, 2000.
 18. K. N. Pham, D. Fullston, K. Sagoe-Crentsil, Surface modification for stability of nano-sizes silica colloids. *J. Colloid Interface Sci.* 315(2007), 123-127.
 19. D. Wang, X. Ming Xie, Novel strategy for ternary polymer blend compatibilization, Polymer Communication. *Polym.* 47(2006), 7859-7863.
 20. Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas. *Organic Coat. Sci. Technol.* Wiley, 1999.