



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

سنتز لاتکس های کامپوزیت اکریلیک/نانوسیلیکا و بررسی خواص فیزیکی آنها (III)

طناز افغانی^{۱*}، روح اله باقری^۲، محمد صادق نهضت^۳

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

tannazafghani@yahoo.com

Bagheri@cc.iut.ac.ir

nehzatms@hotmail.com

چکیده

لاتکس های کامپوزیت اکریلیک/نانوسیلیکا به دو روش IS (In Situ) و SS (Shear Stirring) تهیه گردیدند که در این نمونه ها اثر نانوسیلیکا بعنوان فیلر بر روی خواص کوپلیمر (متیل متاکریلات (MMA) / بوتیل اکریلات (BA)) بررسی شد. در روش IS نحوه سنتز نمونه ها مطابق دستورالعمل ارائه شده در مقاله (I) و تنها در حضور نانوسیلیکا انجام شد. در این روش نحوه افزودن نانوسیلیکا به محیط واکنش (با امواج اولتراسونیک و یا بدون آن) متغیر بود. خواص فیزیکی و نوری لاتکس های نانوسیلیکا کامپوزیتهای حاصل بررسی و با لاتکس بدون فیلر مقایسه شدند. نتایج نشان داد که حضور ۱ درصد نانوسیلیکا در روش IS باعث افزایش درصد تبدیل نهایی از ۹۶/۱۹ به ۹۷ درصد شد. طیف UV نمونه ها با افزایش درصد نانوسیلیکا افزایش نشان داد.

کلمات کلیدی: لاتکس های کامپوزیت، نانوسیلیکا، فیلر

مقدمه

نانوتکنولوژی را می توان توانمندی تولید مواد، ابزارها و سیستم های جدید با در دست گرفتن کنترل در سطح مولکولی و اتمی و استفاده از خواصی که در آن سطوح ظاهر می شود، تعریف کرد. یکی از موارد کاربرد نانوتکنولوژی، نانوکامپوزیتهای پلیمری هستند. نانوکامپوزیتهای دسته جدیدی از مواد هستند که متشکل از پلیمرهای قدیمی تقویت شده با ذرات نانومتری می شوند. مقدار کاربرد این ذرات کمتر از ۱۰ درصد وزنی می باشد [۱]. این دسته از مواد به خاطر ویژگیهای مهمشان از قبیل مقاومت در برابر گرما، مقاومت در برابر تشعشع، خواص مکانیکی و نوری که معمولاً ناشی از حضور هم اجزلی آلی و هم غیر آلی در ترکیب نانوکامپوزیت می شود، دارای کاربردهای مختلف در صنایع پوشش کاری، رنگ، چسب و رابرها و... می باشند [۲-۵]. از روش های معمول سنتز نانوکامپوزیتهای می توان به روش سل ژل، تراکم فاز بخار، ... اشاره کرد [۶]. مهمترین نانوذرات عبارتند از، نانوسیلیکا، نانوتیتانیا، ... از بین آنها نانوسیلیکا اولین نانو ذره ای بود که بر روی آن مطالعات زیادی انجام شده است. بطور مثال زهو و همکارانش از نانوسیلیکا به عنوان فیلر در لاتکس پلی یورتان / اکریلیک استفاده نمودند [۷]. زیونگ و همکارانش کامپوزیتهای اکریلیک / نانوسیلیکا را به دو روش IS و SS تهیه کردند [۶].

در این تحقیق لاتکسهای کامپوزیت اکریلیک / نانوسیلیکا به دو روش IS و SS تهیه شدند و خواص آنها از قبیل گرانبوی، زمان خشک شدن، جذب آب، چسبندگی و طیف UV اندازه گیری و با نمونه بدون فیلر مقایسه گردید. دستورالعمل سنتز نمونه های لاتکس در مقاله (I) گزارش شده است.

مواد اولیه

نانو سیلیکا - از نانو سیلیکا دارای سایز ۲۰ نانومتر و سطح ویژه $640 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ (ساخت کمپانی Shanga Bona، چین) استفاده گردید. متانول تولید شده پتروشیمی شیراز برای جداسازی پلیمر از آب موجود در لاتکس مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات سایر مواد مصرفی در این تحقیق در مقاله (I) گزارش شده است.

سنتز نانوکامپوزیتهای اکریلیک امولسیون

اثر نانوسیلیکا (به عنوان یک فیلر) بر روی نمونه کوپلیمر مطلوب (Ag_2 ، فرمولاسیون و دستورالعمل سنتز این نمونه در مقاله (I) ارائه شده است. با دو روش IS و SS بررسی شد که در ذیل دستورالعمل اجرای این روشها ارائه شده است:

الف - روش IS (In Situ): در این روش ذرات نانو سیلیکا طی واکنش وارد سیستم شده و پلیمریزاسیون در حضور این ذرات مشابه دستورالعمل ارائه شده در بالا، انجام گرفت. روش افزودن نانوسیلیکا به سیستم واکنش به دو طریق انجام شد:

طریقه اول: ذرات نانوسیلیکا همراه با محلول امولسیون به سیستم اضافه شدند.

طریقه دوم: در این حالت ابتدا به کمک امواج اولتراسونیک، محلول امولسیون حاوی ذرات نانوسیلیکا به مدت ۴-۵ ساعت به حالت تعلیق درآمده و سپس به سیستم اضافه شدند. غلظت نانوسیلیکای مصرفی در این روش در هر دو طریق برابر با ۱ درصد وزنی (براساس مقدار جامد لاتکس بدون فیلر) بوده است. این مقدار برای نمونه با کد Ag₂ با ۴۶ درصد جامد برابر با ۱/۱۵۳۷ گرم می باشد. نمونه سنتز شده به طریقه اول C₁₋₂ و نمونه سنتز شده به طریقه دوم C₁₋₃ و جهت مقایسه نمونه لاتکس بدون فیلر C₁₋₁ نامگذاری شد.

ب-روش SS (Shear Stirring): در این روش، ابتدا ذرات نانوسیلیکا در داخل آب به کمک یک همزن با دور ۱۰۰۰ rpm و به مدت ۱۲-۱۰ ساعت مخلوط و سپس در معرض امواج اولتراسونیک به مدت ۴ تا ۵ ساعت قرار داده شدند. تعلیق ذرات نانوسیلیکا در آب، مستقیماً با ۳۰ گرم از نمونه های مطلوب (کوپلیمر و ترپلیمرها) مخلوط شدند. غلظت نانوسیلیکای مصرفی در این روش از ۷-۱ درصد وزنی مقدار جامد لاتکس بدون فیلر متغیر بود. در جدول (۱) مقادیر نانو سیلیکا مورد نیاز در روش SS برای ۳۰ گرم از لاتکس ارائه شده است. نانو کامپوزیتهای حاصل از نمونه با کد Ag₂ در این روش تحت عنوان سری C₂ نامگذاری شدند.

جدول ۱- مقادیر نانوسیلیکای مصرفی در روش SS به ازای ۳۰ گرم از لاتکس با درصد جامد ۴۶ درصد

C ₂₋₁	C ₂₋₂	C ₂₋₃	C ₂₋₄	کد نمونه
۱	۳	۵	۷	درصد وزنی نانو سیلیکا
(۰/۱۳۸۱)	(۰/۴۱۴۳)	(۰/۶۹۰۵)	(۰/۹۶۶۷)	جرم نانو سیلیکا (گرم)

اندازه گیریها

به منظور تعیین گرانیوی لاتکس های تولیدی از ویسکومتر کاپ فلو (Cup Flow) شماره ۳ و مطابق با استاندارد ASTM- D1200، زمان خشک شدن سطحی از روش استاندارد ASTM D1640، چسبندگی از استاندارد ASTM- D3359 و درصد جذب آب از روش استاندارد ASTM- D870 استفاده گردید. شرح این روش ها در مقاله (I) گزارش شده است.

نتایج و بحث

اثر نانوسیلیکا بر درصد تبدیل نهایی: در جدول (۲) درصد جامد نهایی نمونه های C₁₋₃ و C₁₋₂ به ازای تغییر در روش افزودن نانو سیلیکا به محیط واکنش آورده شده است. در هر دو روش از یک درصد وزنی نانوسیلیکا استفاده شد.

جدول ۲- درصد جامد نهایی نمونه های با فیلر و بدون فیلر

C ₁₋₁	C ₁₋₂	C ₁₋₃	کد نمونه
۰	۱	۱	درصد وزنی نانو سیلیکا
-----	همراه با محلول امولسیون	همراه با محلول امولسیونی و پس از قرار گرفتن در معرض امواج اولتراسونیک	نوع افزودن نانو سیلیکا به ظرف واکنش
۴۶/۰۲	۴۹/۱۳	۴۹/۵۳	درصد جامد نهایی

با توجه به نتایج حاصل از جدول فوق معلوم می گردد که با افزایش نانوسیلیکا به سیستم، مقدار درصد جامد افزایش یافته است. افزایش این مقدار با توجه به حضور ۱ درصد وزنی نانوسیلیکا در محیط واکنش بدیهی است. برای بررسی اثر نانوسیلیکا بر درصد تبدیل نهایی، مقدار گرم نانوسیلیکای مصرفی در این نمونه ها از کل جرم جامد موجود در لاتکس کم شد و بعد درصد تبدیل نهایی محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳) آورده شده است.

جدول ۳- درصد تبدیل نهایی نمونه های با فیلر و بدون فیلر

C ₁₋₁	C ₁₋₂	C ₁₋₃	کد نمونه
۹۶/۱۹	۹۶/۵۵	۹۷/۳۴	درصد تبدیل نهایی

همانطور که مشاهده می شود به ازای استفاده از ۱ درصد وزنی نانوسیلیکا در ضمن واکنش درصد تبدیل نهایی لاتکس افزایش پیدا کرده است. همچنین معلوم می گردد که روش افزودن نانوسیلیکا بر روی درصد تبدیل نهایی موثر بوده و بکارگیری امواج اولتراسونیک باعث افزایش بیشتر درصد تبدیل شده است.
اثر نانوسیلیکا بر گرانروی: در جدول (۴) زمان جریان برای نمونه های با فیلر(دارای ۱ درصد وزنی نانوسیلیکا) و بدون فیلر ارائه شده است.

جدول ۴- زمان جریان نمونه های با فیلر و بدون فیلر

C ₁₋₁	C ₁₋₂	C ₁₋₃	کد نمونه
۰	۱	۱	درصد وزنی نانو سیلیکا
-----	همراه با محلول امولسیونی	همراه با محلول امولسیونی و پس از قرار گرفتن در معرض امواج اولتراسونیک	نوع افزودن نانو سیلیکا به ظرف واکنش
۲۸/۵	۳۲	۳۲	زمان جریان (ثانیه)

ملاحظه می گردد که افزایش مقدار نانوسیلیکا باعث افزایش گرانروی شده که این امر بدلیل افزایش مقدار جامد رزین حاصل می باشد و نیز معلوم می گردد که روش افزودن نانو سیلیکا به سیستم تاثیری روی گرانروی نمونه ها ندارد.

اثر نانوسیلیکا بر چسبندگی: از جدول (۵) معلوم می شود که بکار بردن ۱ درصد نانوسیلیکا در ضمن واکنش و نیز نوع افزودن آن به محیط واکنش بر چسبندگی نمونه های سنتز شده به روش IS تاثیری ندارد.

جدول ۵- چسبندگی نمونه های با فیلر و بدون فیلر

C ₁₋₁	C ₁₋₂	C ₁₋₃	کد نمونه
۰	۱	۱	درصد وزنی نانو سیلیکا
-----	همراه با محلول امولسیون	همراه با محلول امولسیونی و پس از قرار گرفتن در معرض امواج اولتراسونیک	نوع افزودن نانو سیلیکا به ظرف واکنش
۲	۲	۲	چسبندگی (B)

با توجه به نتایج حاصل از جدول (۶) می توان گفت که افزایش نانوسیلیکا از ۱ تا ۷ درصد وزنی جامد لاتکس بدون فیلر بر چسبندگی نمونه ها تاثیری ندارد (در مقیاسی که ما بکار بردیم).

جدول ۶- چسبندگی نمونه های سری C₂

C ₂₋₁	C ₂₋₂	C ₂₋₃	C ₂₋₄	کد نمونه
۰/۱۳۸۱	۰/۴۱۴۳	۰/۶۹۰۵	۰/۹۶۶۷	مقدار نانو سیلیکا (گرم)
۲	۲	۲	۲	چسبندگی (B)

اثر نانوسیلیکا بر زمان خشک شدن: در جدول (۷) زمان خشک شدن نمونه های حاوی ۱ درصد نانوسیلیکا که به دو طریق به محیط واکنش اضافه شدند، آورده شده است. از مقایسه نتایج با نمونه بدون فیلر معلوم می گردد که افزودن نانوسیلیکا باعث کاهش زمان خشک شدن لاتکس شده است.

جدول ۷- زمان خشک شدن نمونه های با فیلر و بدون فیلر

C ₁₋₁	C ₁₋₂	C ₁₋₃	کد نمونه
۰	۱	۱	درصد وزنی نانو سیلیکا
-----	همراه با محلول امولسیونی	همراه با محلول امولسیونی و پس از قرار گرفتن در معرض امواج اولتراسونیک	نوع افزودن نانو سیلیکا به ظرف واکنش
۲۰	۱۹	۱۹	زمان خشک شدن (دقیقه)

با توجه به جدول (۸) ملاحظه می گردد که در نمونه های سری C₂ نیز با افزایش مقدار نانوسیلیکا، زمان خشک شدن کاهش یافته است.

جدول ۸- زمان خشک شدن نمونه های سری C₂

C ₂₋₁	C ₂₋₂	C ₂₋₃	C ₂₋₄	کد نمونه
۰/۱۳۸۱	۰/۴۱۴۳	۰/۶۹۰۵	۰/۹۶۶۷	مقدار نانو سیلیکا (گرم)
۲۵	۲۳	۲۱	۲۰	زمان خشک شدن (دقیقه)

با توجه به جداول (۹) و (۱۰) معلوم می شود که افزایش نانوسیلیکا به محیط واکنش درصد جذب آب را افزایش می دهد.

جدول ۹- درصد جذب آب نمونه های با فیبر و بدون فیبر

C ₁₋₁	C ₁₋₂	C ₁₋₃	کد نمونه
۰	۱	۱	درصد وزنی نانو سیلیکا
-----	همراه با محلول امولسیون	همراه با محلول امولسیونی و پس از قرار گرفتن در معرض امواج اولتراسونیک	نوع افزودن نانو سیلیکا به ظرف واکنش
۳/۸۶۱۹	۴/۲۹	۴/۵۶	درصد جذب آب

جدول ۱۰- درصد جذب آب نمونه های سری C₂

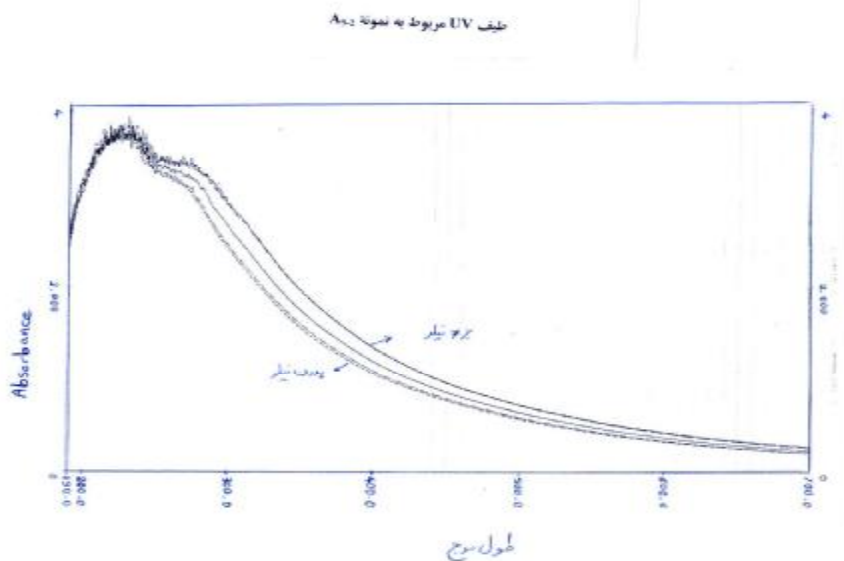
C ₂₋₁	C ₂₋₂	C ₂₋₃	C ₂₋₄	کد نمونه
۰/۱۳۸۱	۰/۴۱۴۳	۰/۶۹۰۵	۰/۹۶۶۷	مقدار نانو سیلیکا (گرم)
۵/۲۷	۵/۷۹	۶/۳۴	۶/۸۴	درصد جذب آب

بررسی طیف های UV: طیف های جذب UV برای نانوکامپوزیتهای حاصل از نمونه A₉₋₂ با روش SS به ازای مقادیر مختلف نانوسیلیکا در شکل آورده شده است. مشاهده می شود همچنانکه مقدار نانوسیلیکا افزایش می یابد میزان جذب نمونه ها در طول موج ۲۹۰-۴۰۰ nm (ناحیه UV) افزایش می یابد که این نتیجه با نمونه کار مشابه انجام شده در این زمینه تطبیق دارد [۸]. نتایج مشابه برای کامپوزیتهای اکریلیکی که با مقادیر مختلفی میکروسیلیکا پر شده اند در ناحیه UV هیچ تغییری را نشان نمی دهند [۸].

تغییر در جذب نانوکامپوزیتهای به خاطر اثر کوانتومی که در نتیجه کاهش سایز ذرات نانو به وجود می آید، می باشد. بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که نانوکامپوزیتهای تهیه شده در این پروژه در برابر UV مقاوم هستند. به این معنی که ذرات نانوسیلیکا می توانند با جذب UV مقاومت فیلم پلیمری و نیز سطحی که روی آن را پوشانده اند، در برابر شرایط آب و هوایی افزایش دهند.

نتیجه گیری

۱. در روش IS به ازای استفاده از ۱ درصد وزنی نانوسیلیکا در ضمن واکنش درصد تبدیل نهایی افزایش یافت، که بکارگیری امواج اولتراسونیک باعث افزایش بیشتر درصد تبدیل شد. در این روش افزایش بیشتر نانوسیلیکا باعث افزایش گرانیوی گردید.
۲. حضور نانوسیلیکا در لاتکس بر چسبندگی نمونه ها در مقیاسی که ما برای اندازه گیری بکار بردیم تاثیری نداشت.
۳. افزودن نانوسیلیکا باعث کاهش زمان خشک شدن و افزایش درصد جذب آب شد.
۴. با افزایش مقدار نانوسیلیکا میزان جذب نمونه ها در در طول موج ۲۹۰-۴۰۰nm (ناحیه UV) افزایش می یابد.



منابع و مراجع

۱. مهندسان، سال سوم، شماره ۶، پائیز ۸۲، ویزنامه دومین همایش نانوتکنولوژی، صفحه ۲۰-۱۲.
2. Rong, MZ., Zhang, YX., Zeng, HM. and Friedrich, K., Polymer 42:167-183, 2001.
3. Rong, MZ., Zhang, MQ. and Friedrich, K., Polymer 42:3301-3304, 2001.
4. Agag, T., Koga, T. and Takeichi, T., Polymer 42:3309-3408, 2001.
5. Shang, X., Zhu, Z., Yin, J. and Li, Y., Polymer Mater Sci Engng 17:68-71, 2001.
6. Wu, L., Xiong, M., Zhou, S. and You, B., "Preparation and Characterization of Acrylic Latex/Nano-Sio₂ Composites", Polymer International, Vol. 51, pp. 693-698, 2002.
7. Zhou, S., Wu, Lo., Sun, J. and Shen, W., "The change of the Properties of Acrylic-based Polyurethane via addition of Nano-Silica", Progress In Organic Coatings, Vol. 45, pp.33-42,