

تهیه، شناسایی و بهبود ویژگی گرمایی و مکانیکی پوشش‌های آکرلیکی با نانوذرات

شکوفه باقری^۱، مریم کلانتری^۲، سمیه فزونی^۳، حسن هاشمی پوررفسنجانی^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده، فنی-مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲. استادیار شیمی آلی، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۳. استادیار شیمی آلی، گروه مهندسی معدن، موسسه آموزش عالی زرنده، زرنده، ایران

۴. استاد مهندسی شیمی بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی-مهندسی و عضو انجمن پژوهشگران جوان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

دریافت: بهمن ۹۷ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: شهریور ۹۹

چکیده: بستر بسیاری در نانوجندسازهای هیبریدی آلی- معدنی موجب انعطاف‌پذیری و سبکی وزن می‌شود و نانوذرات معدنی وظیفه استحکام گرمایی بالا و بهبود ویژگی مکانیکی را عهده‌دارند. در این پژوهش، هم‌بسیار متیل‌متاکریلات - بوتیل‌آکریلات (MMA-BA) به روش بسپارش تعلیقه رایج، با درصد تبدیل ۹۶/۱۵٪ تهیه شده است. برای ساخت نانوجندساز، از نانوذرات نقره، تیتانیم دی‌اکسید، آهن اکسید (Fe_3O_4)، سیلیکا اصلاح‌نشده و نیز سیلیکا اصلاح‌شده با اصلاح‌کننده‌های ۳- (تری‌متوکسی‌سیلیل) پروپیل متاکریلات (MPS) و دی‌کلرومتیل‌وینیل‌سیلان (DMVS) استفاده شد. برپایه نتایج آزمون وزن‌سنجی گرمایی، نانوجندساز حاصل از هم‌بسیار MMA-BA حاوی ۰/۳ گرم سیلیکای اصلاح‌شده با ۰/۱۸۳ میلی‌لیتر اصلاح‌کننده دی‌کلرومتیل‌وینیل‌سیلان بالاترین مقدار پایداری گرمایی را نشان داد. مقاومت مکانیکی این نمونه نسبت به خراش نیز بررسی شد. نتایج نشان داد که این پوشش با ضریب اصطکاک پایین با مقدار ۰/۷۲۴ و ضریب خراش پایین با مقدار 267×10^{-12} ، نسبت به خراش، مقاومت بالایی دارد. برای تأیید ساختارهای شیمیایی طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه به‌کار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: پوشش، نانوجندساز، بسپارش تعلیقه، پایداری گرمایی، مقاومت به خراش.

مقدمه

[۱ و ۲]. این مواد محافظ باید شفاف، پایدار در برابر اکسایش و سبک‌وزن باشند. افزون‌براین، این صنعت خواستار راهکارهای جدید با قدرت چسبندگی بالا و ویژگی گرمایی و مکانیکی خوب است [۳]. صنعت پوشش برای کاهش مقدار ترکیب‌های آلی فرار (VOCs) در فرآورده‌های خود، در حال توسعه است. یکی از روش‌ها برای

پوشش‌های لاتکس^۱ پلی‌آکرلیک، به‌دلیل شکل‌گیری فیلم بسیار عالی، دوام و مقاومت، شفافیت نوری، پایداری در مقابل نور فرابنفش^۲ (UV) و حفظ رنگ به‌طور گسترده در تولید پوشش استفاده می‌شوند

1. Latex

2. Ultra Violet

3. Volatile Organic Compounds (VOCs)

معدنی ترکیب شده باشند. اگر اندازه ذرات پرکننده از مقیاس میکرو به نانو کاهش پیدا کند، موجب افزایش قابل توجهی در ناحیه سطحی نسبت به چندسازه‌های معمولی می‌شود [۳ و ۱۵].

روش‌های متفاوتی برای تهیه نانوجندسازه‌ها وجود دارد: روش شیمیایی که شامل بسپارش درجا^۵ یا روش فیزیکی که شامل تقطعات در محلول و یا حالت مذاب است. بسپارش درجا که شامل رشد زنجیره‌های بسپاری در حضور نانوذرات است، یک روش مناسب است که با پراکندگی نانوذرات در شرایط مناسب (مانند حلال‌ها و ماده فعال در سطح^۶) می‌توان به‌دست آورد. در روش‌های بسپارش تعلیقی^۷، تعلیقه و مینی‌تعلیقه مسیر ایده‌آل برای پراکندگی خوب نانوذرات در بستر بسپار، انجام بسپارش در حضور ذرات معدنی است [۲۱، و ۱۶]. بین این فرایندها، بیشتر بسپارش تعلیقه به‌کارگرفته می‌شود. در بسپارش تعلیقه، جایگاه اصلی هسته ذرات، یا در فاز آبی و یا مایسل^۸‌های متورم شده با تکپار، قرار دارد [۱ و ۱۳]. استفاده از ذرات معدنی در مقیاس نانو بسیار موردتوجه است چون اجازه می‌دهد که ویژگی بسپارها با کنترل درجه تعامل بین بسپار و پرکننده‌های نانویی با یک رویکرد بالا به پایین بهبود یابد [۱۷].

ذرات سیلیکا به‌دلیل ویژگی‌هایی مانند غیرسمی بودن، پایداری، مقاومت گرمایی بالا، سختی و مقاومت در برابر خراش، در زمینه‌های متفاوتی مانند لاستیک، پلاستیک، پوشش‌های آکرلیکی و رنگ استفاده می‌شوند [۱۹ و ۱۸]. تیتانیوم دی‌اکسید نیز ارزان، با پایداری گرمایی و نوری مناسب و غیرسمی است. این ماده با ویژگی فوتوکاتالیستی، فوق آب دوستی و نیم‌رسانا است. تیتانیوم دی‌اکسید به‌طور گسترده در صنایع سرامیک، رنگ‌سازی، تصفیه آب، کاتالیست‌ها، حسگرهای گازی و غشاهای استفاده می‌شود [۲۰ تا ۲۲]. فعالیت ضد میکروبی نقره بسیار بالاتر از دیگر فلزات مانند مس، جیوه، قلع، کرم و سرب است [۲۳]. این ویژگی نانونقره موجب می‌شود که برای جلوگیری از عفونت

کاهش VOCs، جایگزینی پوشش‌های پایه حلال با پوشش‌های پایه آبی است [۴ تا ۷]. پوشش‌های پایه آبی با توجه به دوام عالی، چقرمگی، شفافیت نوری، پایداری UV، حفظ رنگ، عدم مشکلات زیست محیطی، سهولت و ایمنی، کاربرد بیشتری نسبت به پوشش‌های پایه حلال دارند و روش تهیه آن‌ها بیشتر از راه بسپارش تعلیقه^۱ است [۲ و ۸]. ویژگی بسپارهای تولیدشده به این روش (لاتکس‌های بسپاری) افزون‌بر نوع تکپارهای تشکیل‌دهنده آن‌ها، به نوع و غلظت آغازگر^۲، پایدارکننده‌های ذرات و همچنین، دمای واکنش بستگی دارد [۹]. بسپار آکرلیکی مانند پلی‌متیل‌متاکریلات به‌طورمعمول به شیوه‌ای شکننده رفتار می‌کند، از طرفی پلی‌بوتیل‌آکریلات نیز به‌عنوان یک بسپار لاستیکی شفاف و بی‌رنگ در دمای محیط در نظر گرفته می‌شود، از این رو، به‌طورمعمول در سامانه‌های هم‌بسپار برای کاهش شکنندگی فرآورده نهایی استفاده می‌شود [۴]. دو تکپار بوتیل آکریلات (BA^۳) و متیل‌متاکریلات (MMA^۴) قطبیت متفاوت دارند و در نتیجه انحلال‌پذیری آن‌ها در آب متفاوت است. تکپار MMA به مراتب بیشتر از BA در آب حل می‌شود. از طرفی تکپار BA سرعت بیشتری در بسپارش دارد. هم‌بسپارهای تعلیقه بوتیل‌آکریلات و متیل‌متاکریلات در فرمول‌بندی آکرلیکی، یکی از شایع‌ترین ترکیبات برای رنگ لاتکس تجاری به‌حساب می‌آیند [۱۱ و ۱۰]. این نوع از هم‌بسپار، به‌طور گسترده در صنعت پوشش با ترویج چسبندگی، به‌ویژه به فلز و یا لایه‌های قدیمی، برای بهبود ویژگی شارشی پوشش، استفاده می‌شود [۱۲].

در سال‌های اخیر، با توجه به ویژگی عالی مکانیکی، گرمایی، نوری، الکتریکی و مغناطیسی نانوجندسازه بسپار/ نانوذرات معدنی و کاربرد آن‌ها در زمینه مواد پلاستیکی، پوشش‌ها و صنایع الکترونیک توجه زیادی به تهیه این نانوجندسازه‌ها شده است [۱۳ و ۱۴]. آن‌ها به‌طور کلی چندسازه‌های بسپاری آلی هستند که با یک پرکننده

1. Emulsion polymerization
2. Initiator
3. Butyl acrylate
4. Methyl methacrylate (MMA)

5. In-situ polymerization
6. Surfactant
7. Suspension
8. Micelle

آن‌ها نشان داد که نانوجندسازه حاوی سدیم-مونت‌موریلونیت با غلظت کمتر از ۱/۵٪ وزنی نسبت به تکپار، ویژگی مکانیکی و گرمایی و نفوذپذیری بهتر در مقایسه با هم‌بسیار بکر ارائه می‌دهد [۳۳]. محمدپور و همکارانش در سال (۲۰۱۱)، انواع متفاوتی از نانوجندسازه بسیار / خاک رس را تهیه کردند و کاربرد آن‌ها را به‌عنوان پوشش ضدخش و سختی بررسی کردند. برپایه نتایج آن‌ها بالاترین مقاومت به خراش با چسبندگی مناسب، برای یک نمونه شامل ۱٪ وزنی خاک رس در مخلوط رزین نانوجندسازه به‌دست آمد [۳۴].

هدف اصلی این پژوهش، تهیه یک پوشش آکرلیکی سبک مقاوم به خراش است. برای رسیدن به این هدف و بهبود ویژگی گرمایی و مکانیکی پوشش، از نانوذرات متفاوتی مانند Fe_3O_4 ، SiO_2 ، TiO_2 و Ag استفاده شد. به این ترتیب که در هر مورد، درصد‌های متفاوتی از نانوذره به هم‌بسیار آکرلیکی افزوده و تأثیر آن بر بهبود ویژگی هم‌بسیار بررسی شد. لازم به ذکر است که نانوذره SiO_2 ، پیش از افزودن به هم‌بسیار، با درصد‌های متفاوتی از دو اصلاح‌کننده متفاوت اصلاح شد. مقاومت گرمایی همه نانوجندسازه‌های تهیه شده با روش وزن‌سنجی گرمایی (TGA^2) بررسی شد. در مورد هر نانوذره، نمونه‌ای که بیشترین مقاومت گرمایی را از خود نشان داد، تحت آزمون خراش قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

متیل‌متاکریلات (۹۹٪)، بوتیل‌آکریلات (۹۹٪) و آغازگرهای گرمایی آمونیم پرسولفات (APS^3) و آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) (BzO^4) و بنزوئیل پروکساید (BzO^5) از شرکت شیمیایی مرک خریداری شدند. سدیم دودسیل سولفات (SDS^6)، مرک) به‌عنوان ماده سطح‌فعال یونی و تریتون ایکس-۱۰۰ () به‌عنوان ماده سطح‌فعال غیریونی

میکروبی در پوشش استفاده شود. پوشش ضدباکتری یک نوع از پوشش‌های کاربردی است که در پوشاک، منسوجات و ابزار پزشکی استفاده می‌شود [۲۴]. در میان نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) به‌دلیل ویژگی مغناطیسی بالا، غیرسمی و سهولت در تهیه بیشتر موردتوجه قرار گرفته‌اند. در دستگاه‌های ذخیره‌سازی مغناطیسی، فروسیالات برای جداسازی مغناطیسی، پزشکی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی کاربرد دارند [۲۵ تا ۲۸]. اصلاح سطح نانوذرات با اصلاح‌کننده‌های آلی می‌تواند تعداد گروه‌های هیدروکسیل بر سطح نانوذره را کاهش داده و ذرات را از آب‌دوست بودن به آب‌گریز تغییر دهد [۱۹].

پوشش‌های بسیاری و فیلم‌های نازک که در رنگ‌ها و صنعت پوشش، خودرو و میکروالکترونیک استفاده می‌شوند، به پایداری گرمایی و مقاومت بالای خراش، افزون بر ظاهر درخشان نیاز دارند [۲۹]. رفتار بسیار در مقیاس نانو از آن‌هایی که در مقیاس میکرو و ماکرو هستند، متفاوت است. برای مثال، ضریب اصطکاک سطح به علت کاهش مساحت تماس، نسبت به حالت توده کمتر است و این موجب می‌شود که بسیار تحت نیروی کمتری قرار گیرد. برای بررسی ویژگی سطحی در مقیاس کوچک و نیروهای کم، از دستگاه‌های خراش استفاده می‌شود [۳۰ و ۳۱]. یزدی ممقانی و همکارانش (۲۰۱۳)، نانوذرات سیلیکا پوشینه‌دار شده را در هم‌بسیار آکرلیک از راه بسپارش تعلیقه تهیه کردند. آن‌ها ذرات نانوسیلیکا را با ماده سطح‌فعال غیریونی اصلاح و ویژگی نانوجندسازه به‌دست آمده را با هم‌بسیار دست‌نخورده مورد مقایسه قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که ویژگی مکانیکی و پایداری گرمایی نمونه‌ی نانوجندسازه نسبت به هم‌بسیار دست‌نخورده بهبود یافته بود [۳۲]. دیاکانو^۱ و همکارانش (۲۰۰۸)، نانوجندسازه هم‌بسیار متیل‌متاکریلات- بوتیل‌آکریلات/ سدیم مونت‌موریلونیت را با بسپارش تعلیقه تهیه کردند. آن‌ها تأثیر غلظت‌های متفاوت سدیم-مونت‌موریلونیت، بر ویژگی نانوجندسازه در مقایسه با هم‌بسیار خالص را مقایسه کردند. نتایج

1. Diaconu

2. Thermaal Gravimetric Analysis

3. Ammonium persulfate (APS)

سال چهاردهم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۹

4. Azobisisobutyronitrile (AIBN)

5. Benzoyl peroxide (BPO)

6. Sodium dodecyl sulfate

سپس، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد.

اصلاح نانوذره SiO_2

برای اصلاح نانوذرات سیلیکا از دو نوع اصلاح‌کننده ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات (MPS) و دی کلرومتیل وینیل سیلان (DCMVS) استفاده شد که در این میان هر کدام از اصلاح‌کننده‌ها با سه مقدار متفاوت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا، انتخاب شدند. حدود ۱ گرم از نانوسیلیکا در یک واکنشگاه ۱۰۰ میلی لیتری به مخلوطی از اتانول مطلق (۱۹ میلی لیتر)، آب یون زدوده (۱ میلی لیتر) و ۰/۲ میلی لیتر از HCl (۳۷ تا ۳۸٪) افزوده شد. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه به منظور پراکنش نانوذرات سیلیکا در دستگاه فراصوت^۳ قرار گرفت. سپس، اصلاح‌کننده مورد نظر با یک مقداری مشخص به آن افزوده و مخلوط دوباره به مدت ۱۴ دقیقه برای پراکنش اصلاح‌کننده در دستگاه فراصوت قرار داده شد. در نهایت، واکنش در دمای $80^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط بازروانی انجام شد. پس از انجام واکنش، سیلیکای اصلاح شده با اتانول مطلق و آب یون زدوده شسته و سپس، در آن $50^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا کامل خشک شود.

تهیه نانوذره مگنتیت (Fe_3O_4)

محلول‌های ۰/۰۵ مولار $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و ۰/۰۲۵ مولار $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ در ۲۵ میلی لیتر HCl (۲ مولار) تهیه شدند. سپس، این دو محلول به یکدیگر افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه با همزن مکانیکی همزده شدند. محلول به دست آمده با ۲۵ میلی لیتر از محلول آمونیاک (۰/۷ مولار) تیترا شد. نانوذرات آهن تشکیل شده با آهن‌را جمع‌آوری و با آب یون زدوده شسته شدند [۳۵].

تهیه نانوذره نقره (Ag)

مقدار مشخصی از $AgNO_3$ و ۵ میلی لیتر از NaOH (۲)

به ترتیب از شرکتهای مرک و سیگما آلدریج خریداری و بدون خلص سازی بیشتر به کار گرفته شدند. نانوذرات سیلیکا با قطر میانگین حدود ۲۰ نانومتر و خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت مرک و نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با اندازه ذرات کوچکتر از ۲۵ نانومتر و خلوص ۹۹/۷٪ از شرکت شیمیایی آلدریج خریداری شدند. نقره نیترا، تیواوره، $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ از شرکت مرک خریداری و برای تهیه نانوذرات نقره و آهن استفاده شدند. ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات (MPS^۱، ۹۸٪) از شرکت شیمیایی آلدریج و دی کلرومتیل وینیل سیلان (DCMVS^۲) با درصد خلوص بیش از ۹۸٪ از شرکت مرک به عنوان عوامل پیوند (اصلاح‌کننده نانوذرات)، تهیه شدند. اتانول مطلق و کلریدریک اسید (۳۷ تا ۳۸٪) از شرکت مرک تهیه و برای اصلاح نانوذرات به کار گرفته شدند. برای شستشوی واکنش‌ها از سدیم هیدروکسید (مجتمع صنایع شیمیایی و دارویی کیان کاوه آزما) و منیزیم سولفات (مرک) استفاده شد.

تهیه هم‌بسپار

لاتکس مورد نظر به روش بسپارش تعلیق نیم‌پیوسته، آماده شد. ابتدا آب یون زدوده (۸۵ میلی لیتر) و ماده‌های سطح‌فعال یونی و غیر یونی به داخل واکنشگاه شیشه‌ای ۴ دهانه مجهز به یک همزن مکانیکی، ورودی گاز نیتروژن، متراکم‌کننده و قیف چکاننده افزوده شد. واکنشگاه در حمام روغن قرار گرفت. سامانه به مدت ۳۰ دقیقه به طور کامل برای حذف اکسیژن موجود در محیط واکنش با گاز نیتروژن پاک‌سازی و مخلوط تکپارهای MMA و BA که چندین بار با ۱۰٪ وزنی محلول سدیم هیدروکسید آبی و آب یون زدوده به روش استخراج خلص سازی و با $MgSO_4$ خشک و در یخچال نگه‌داری شده بودند، با قیف چکاننده به داخل واکنشگاه افزوده شدند. پس از اینکه دمای واکنشگاه در دمای واکنش تثبیت شد، آغازگر گرمایی مانند APS یا AIBN یا BzO_۲ محلول در آب یون زدوده (۵ میلی لیتر) یکباره به واکنشگاه افزوده و واکنش به مدت ۸ ساعت ادامه یافت.

1. 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate

2. Dichloromethylvinylsilane

3. Ultrasonic

وزن کل لاتکس برداشتی از واکنشگاه، m_1 وزن نمونه لاتکس هم‌بسیار پیش از خشک شدن، m_2 وزن نمونه لاتکس پس از خشک شدن، N وزن ترکیبات غیرفرار بسیارش مثل نامیزه‌ساز^۳ و اجزاء جامد آغازگر، w_m وزن کل تکپارهای ورودی به واکنشگاه است [۳۷].

بررسی تاثیر عوامل متفاوت بر درصد تبدیل

در این بخش، برای به‌دست آوردن بالاترین درصد تبدیل هم‌بسیار، تأثیر متغیرهای متفاوت شامل نسبت وزنی تکپارها، دور همزن مکانیکی، نوع و مقدار آغازگر (در این بررسی آغازگرهای گرمایی مانند AIBN و BzO نیز برای مقایسه به‌کارگرفته شدند ولی به‌دلیل اینکه این آغازگرها در آب نامحلول هستند، با روش بسیارش تعلیقه درصد تبدیل صفر شد)، مقدار کلی و نسبت نامیزه‌سازهای مصرفی و همچنین، دمای واکنش بر درصد تبدیل بررسی شد. نتایج این بررسی در جدول ۱ آمده است.

تغییر نوع و مقدار نانوذرات در تهیه نانوجندسازه

مقادیر متفاوتی از نانوذرات Ag ، Fe_3O_4 ، TiO_2 بدون اصلاح‌کننده و همچنین، مقادیر متفاوتی از نانوذرات SiO_2 اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با مقادیر و انواع متفاوتی از اصلاح‌کننده، برای تهیه نانوجندسازهای متفاوت استفاده شدند. این مقادیر در جدول ۲ و ۳ آورده شده است.

مولار) به ۲۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده افزوده شدند و در دمای حدود $50^\circ C$ در مدت ۲۰ دقیقه بر همزن مغناطیسی قرار گرفتند. در همین مدت کم‌کم تیاووره به آن افزوده شد [۲۳].

تهیه نانوجندسازه

نانوجندسازهای دارای درصدهای متفاوت وزنی نانوذرات اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده SiO_2 ، TiO_2 ، Ag ، Fe_3O_4 نسبت به تکپار با بسیارش تعلیقه نیم‌پیوسته، آماده شدند. بسیارش در بالن شیشه‌ای ۴ دهانه مجهز به متراکم‌کننده، همزن مکانیکی، ورودی گاز نیتروژن و قیف چکاننده، انجام شد. به این صورت که، ابتدا آب یون‌زدوده و مقدار معینی از یک نانوذره درون ارلن به‌مدت ۶ دقیقه در دستگاه فراصوت، برای پراکنش نانوذرات قرار داده شدند. سپس، مخلوط به درون بالن منتقل و ماده‌های سطح‌فعال یونی و غیریونی به آن افزوده شدند. بالن در حمام روغن قرار گرفت. سامانه به‌مدت ۳۰ دقیقه به‌طور کامل برای حذف اکسیژن موجود در محیط واکنش با گاز نیتروژن پاک‌سازی و مخلوط تکپارهای MMA و BA پس از خالص‌سازی، با قیف چکاننده به داخل واکنشگاه افزوده شد. پس از اینکه دمای واکنشگاه در $80^\circ C$ تثبیت شد، آغازگر گرمایی محلول در آب یون‌زدوده یکبار به واکنشگاه افزوده و واکنش به‌مدت ۸ ساعت ادامه یافت. سپس، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد.

محاسبه درصد تبدیل هم‌بسیار

مقدار تکپارهای عمل کرده از عوامل مهم و تاثیرگذار بر تعیین درصد تبدیل واکنش است [۸]. درصد تبدیل از سه روش متفاوت قابل محاسبه است: ۱. داده‌های وزنی، ۲. اندازه‌گیری تکپارهای واکنش نداده با سوانگاری گازی (GC^1) و ۳. تخمین برخط از داده گرماسنجی^۲ [۳۶]. در این پژوهش، درصد تبدیل (X) از روش وزن‌سنجی و با معادله ۱ به‌دست آمد. که در آن، T

جدول ۱ اثر عوامل موثر بر درصد تبدیل هم‌بسیار

درصد تبدیل (%)	دما (°C)	دور همزن (rpm)	APS (گرم)	SDS+TX-100 (گرم)	SDS/TX-100 (Wt)	MMA:BA* (Wt. %)	نمونه
۴۷٫۰۹	۸۰	۲۰۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۱۰۰:۰	PMMA
۸۹٫۵۰	۸۰	۲۰۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۷۰:۳۰	۷۰:۳۰MB
۹۳٫۰۷	۸۰	۲۰۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۶۰:۴۰MB
۸۳٫۳۹	۸۰	۲۰۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۵۵:۴۵	۵۵:۴۵MB
۹۰٫۱۳	۸۰	۲۰۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۰:۱۰۰	PBA
۸۷٫۵۳	۸۰	۳۰۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۳۰۰Stir
۹۶٫۱۵	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۲۵۰Stir
۷۳٫۶۰	۸۰	۲۵۰	۰٫۰۶	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۱APS
۸۶٫۰۱	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۰	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۲APS
۹۴٫۷۸	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۴	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۴APS
۸۲٫۷۸	۸۰	۲۵۰	۰٫۲۰	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۵APS
۷۴٫۴۴	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۰	۶۰:۴۰	۱-۱SDTX
۹۴٫۳۷	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۲	۶۰:۴۰	۱-۲SDTX
۸۴٫۳۹	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۵	۶۰:۴۰	۱-۳SDTX
۷۶٫۶۸	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۰:۱	۶۰:۴۰	۱-۴SDTX
۹۵٫۲۸	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۰٫۵	۰:۰/۵	۶۰:۴۰	۲-۱SDTX
۹۴٫۴۱	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۰٫۵	۱:۳	۶۰:۴۰	۲-۲SDTX
۹۱٫۸۸	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۰٫۵	۰٫۵:۰	۶۰:۴۰	۲-۳SDTX
۳۴٫۵۴	۷۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۱T
۸۹٫۱۶	۹۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۲T

*MMA+BA=10g

جدول ۲ مقادیر SiO₂ و اصلاح کننده‌های به کار گرفته شده در تهیه نانوجندسازه

مقدار نانوذره (گرم)	درصد وزنی نانوذره نسبت به مجموع تکپارها	مقدار اصلاح کننده (میلی لیتر)	درصد وزنی اصلاح کننده نسبت به SiO ₂	اصلاح کننده	نانوذره	نمونه
۰/۱	۱	-	-	-	SiO ₂	۱MBS
۰/۳	۳	-	-	-	SiO ₂	۳MBS
۰/۵	۵	-	-	-	SiO ₂	۵MBS
۰/۳	۳	۰/۱۹۱	۲۰	MPS	SiO ₂	۲۰MPS۳S
۰/۱	۱	۰/۲۸۷	۳۰	MPS	SiO ₂	۳۰MPS۱S
۰/۳	۳	۰/۲۸۷	۳۰	MPS	SiO ₂	۳۰MPS۳S
۰/۵	۵	۰/۲۸۷	۳۰	MPS	SiO ₂	۳۰MPS۵S
۰/۳	۳	۰/۰۹۱	۱۰	DCMVS	SiO ₂	۱۰DMV۳S
۰/۵	۵	۰/۰۹۱	۱۰	DCMVS	SiO ₂	۱۰DMV۵S
۰/۳	۳	۰/۱۸۳	۲۰	DCMVS	SiO ₂	۲۰DMV۳S
۰/۵	۵	۰/۱۸۳	۲۰	DCMVS	SiO ₂	۲۰DMV۵S
۰/۱	۱	۰/۲۷۵	۳۰	DCMVS	SiO ₂	۳۰DMV۱S
۰/۳	۳	۰/۲۷۵	۳۰	DCMVS	SiO ₂	۳۰DMV۳S
۰/۵	۵	۰/۲۷۵	۳۰	DCMVS	SiO ₂	۳۰DMV۵S

جدول ۳ مقادیر متفاوت نانوذره‌های به کار گرفته شده در تهیه نانوجندسازه

تیواوره (گرم)	AgNO ₃ (گرم)	درصد وزنی نانوذره نسبت به مجموع تکپارها	نانوذره	نمونه
-	-	۰/۲۵	TiO ₂	۱TiO ₂ -
-	-	۰/۵	TiO ₂	۲TiO ₂ -
-	-	۰/۲۵	Fe ₃ O ₄	۱Fe ₃ O ₄ -
-	-	۰/۵	Fe ₃ O ₄	۲Fe ₃ O ₄ -
۰/۰۰۲۴	۰/۰۱	-	Ag	۱Ag-
۰/۰۰۴۸	۰/۰۲	-	Ag	۲Ag-
۰/۰۰۷۲	۰/۰۳	-	Ag	۳Ag-

شناسایی نمونه‌ها

^۱ ۴۰۰۰ ثبت شد. در این پژوهش، تجزیه و بررسی TGA نمونه‌ها تحت گاز نیتروژن با دستگاه وزن‌سنجی گرمایی مدل ۴۰۹ PC Luxx کمپانی NETZSCH ساخت کشور آلمان در گستره دمایی ۲۵ تا ۶۵۰ °C با سرعت دمایی ۷ °C /min انجام شد. مقاومت

برای تایید ساختار شیمیایی نمونه‌ها از طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل ۲۷ TENSOR شرکت Bruker آمریکا استفاده شد. طیف مربوط در گستره فرکانس ۴۰۰ تا cm⁻¹

و SiO_2 (شکل ۶-ب)، ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن و ارتعاش خمشی پیوند Si-O-Si به ترتیب در 1071 ، 814 و cm^{-1} 472 مشاهده می‌شود که این نوارها نشان‌دهنده ذرات SiO_2 است. در طیف (MPS) SiO_2 ، نوار ارتعاش کششی C-H در 2931 cm^{-1} ، C=O در 1721 cm^{-1} و C=C در 1636 cm^{-1} نشان می‌دهد که SiO_2 با موفقیت با MPS اصلاح شده است. در طیف (MPS) SiO_2 ، شدت نسبی جذب در 3484 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی OH ضعیف‌تر از طیف SiO_2 است. این نشان می‌دهد که با انجام واکنش بین گروه‌های OH بر سطح SiO_2 و پیوند Si-OCH₃ مربوط به MPS، تعدادی از پیوندهای Si-OH به Si-O-Si تبدیل می‌شوند. از طرفی، افزایش شدت نوارهای جذبی در ناحیه مربوط به پیوند Si-O-Si در طیف (MPS) SiO_2 اصلاح سطح SiO_2 با MPS را تأیید می‌کند. در طیف (DCMVS) SiO_2 و SiO_2 (شکل ۶-ج)، ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن و ارتعاش خمشی پیوند Si-O-Si به ترتیب در 1082 ، 800 و 471 cm^{-1} قابل مشاهده است. این نوارها بیانگر ذرات SiO_2 است. در طیف (DCMVS) SiO_2 ، نوار ارتعاش کششی و خمشی پیوند C-H به ترتیب در 2966 و 1409 cm^{-1} و پیوند C=C در 1599 cm^{-1} نشان می‌دهد که SiO_2 با موفقیت با DCMVS اصلاح شده است. در طیف (DCMVS) SiO_2 ، شدت نسبی جذب در 3424 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی OH ضعیف‌تر از طیف SiO_2 است. این نشان می‌دهد که با انجام واکنش بین گروه‌های OH بر سطح SiO_2 و پیوند Cl-Si مربوط به DCMVS، تعدادی از پیوندهای Si-OH به Si-O-Si تبدیل می‌شوند. از طرفی، افزایش شدت نوارهای جذبی در ناحیه مربوط به پیوند Si-O-Si در طیف (DCMVS) SiO_2 ، اصلاح سطح SiO_2 با DCMVS را تأیید می‌کند. تأیید نانوجندساز شدن هم‌پسپار متیل‌متاکریلات - بوتیل‌آکریلات با یکی از نانوذرات به‌عنوان نمونه، نانوجندساز نانوذره نقره (نمونه ۳-Ag)، با بررسی طیف FTIR انجام شد. در طیف MMA-CO-BA/Ag (شکل ۶-د)، حضور نوار جذبی در 960 cm^{-1} مربوط به پیوند Ag-O است و نشان می‌دهد که نانوجندساز MMA-CO-BA/Ag تهیه

فیزیکی مانند خراش فیلم نانوجندساز قالب‌شده بر بستر شیشه‌ای نیز با آزمون خراش، با یک دستگاه آزمون نانومکانیکی TriboScope، بررسی شد. این دستگاه یک فرورونده سه طرفه به شعاع 200nm با نوک الماس Berkovich دارد که قادر به اندازه‌گیری ویژگی سطحی فیلم خراشیده در دمای اتاق است. نتایج آزمون با نرم افزار PL ۳.۵ TriboScope بررسی شد. هنگامی که نوک فرورونده به یک لایه پوشش وارد می‌شود، سه مرحله مکانیکی درگیر هستند: دندان‌گذاری، حرکت جانبی^۱ و برگشت به عقب^۲. دندان‌گذاری جایی است که در آن نوک فرورونده با بستر تماس اولیه پیدا می‌کند و نیروها بر سطح وارد می‌شوند. مرحله خراش جایی است که در آن نوک فرورونده به سمت جلو حرکت می‌کند. در نهایت، نوک از حرکت متوقف می‌شود و نوک فرورونده به سمت بالا می‌رود و به ماده کشسان^۳ اجازه برگشت داده می‌شود. هرگونه تلاش برای مقاومت در برابر این مراحل می‌تواند مقاومت در برابر خراش را بهبود بخشد.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی ساختار شیمیایی

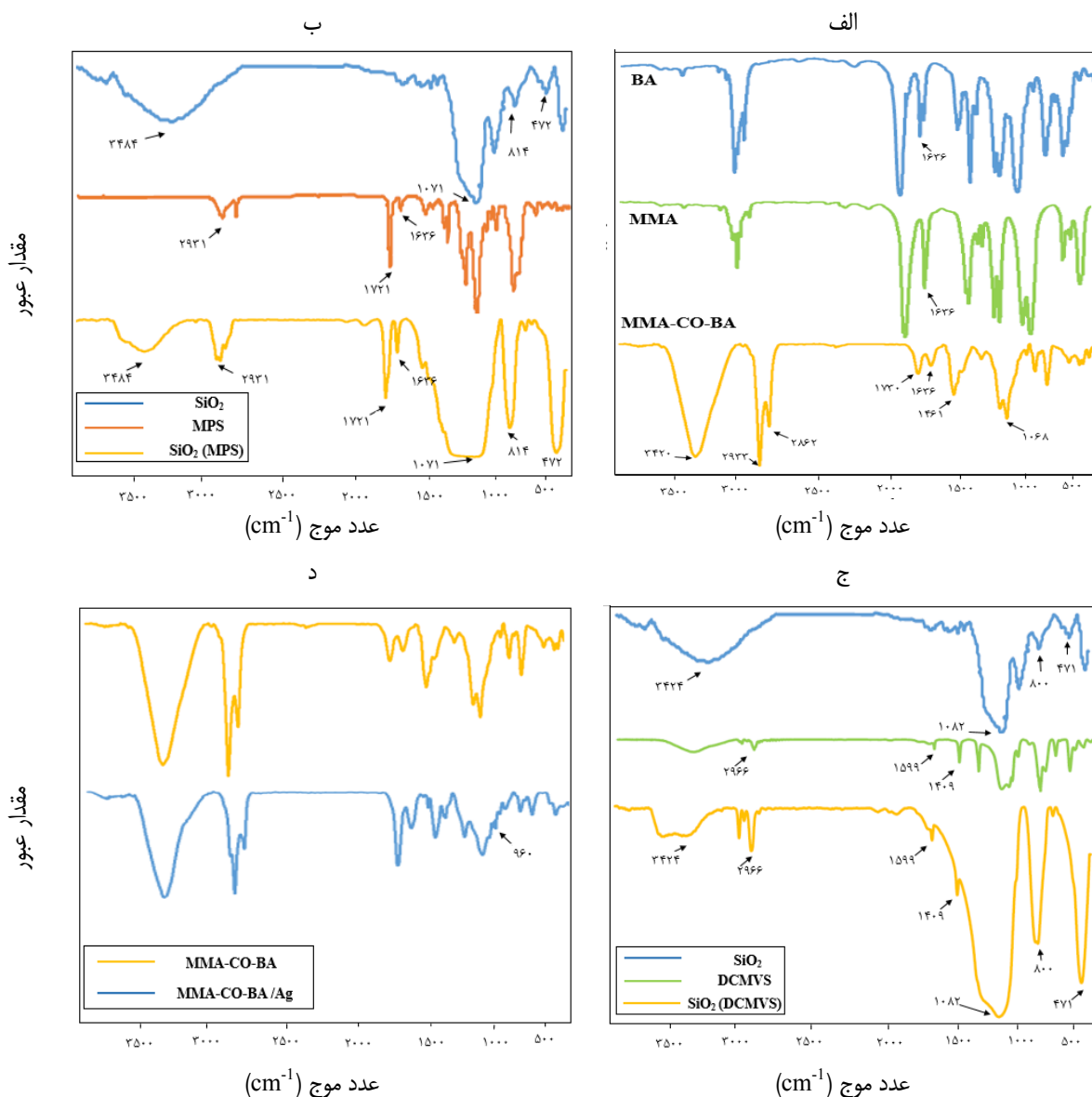
بررسی طیف‌های FTIR برای تأیید انجام هم‌پسپار به کار گرفته شد. در شکل ۶-الف، نوارهایی در 2933 cm^{-1} و 2862 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H گروه‌های متیل و متیلن است. نوار جذبی در 1461 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی C-H است. نوار جذبی مربوط به پیوند C-O در 1068 cm^{-1} قابل مشاهده است. نوار کششی پیوند C=O مربوط به گروه‌های کربونیل در 1730 cm^{-1} پدیدار شده است. افزون‌براین، یک نوار کوچک در 1636 cm^{-1} مربوط به پیوند C=C وجود دارد که این پیوند پسپار رادیکال آزاد را امکان‌پذیر می‌سازد. کاهش پیوند C=C در طیف MMA-CO-BA نسبت به طیف‌های MMA و BA نشان می‌دهد که پیوند کوالانسی زنجیرهای آکریلیک ایجاد شده و نمونه‌ی stir250 هم‌پسپار شده است. در طیف‌های (MPS) SiO_2

1. Lateral movement

2. Spring back

3. Elastic

شده است. از طرفی، جابه‌جایی و تفاوت در اندازه نوارها، در مقایسه نوارهای موجود در دو طیف نیز این موضوع را تأیید می‌کند.

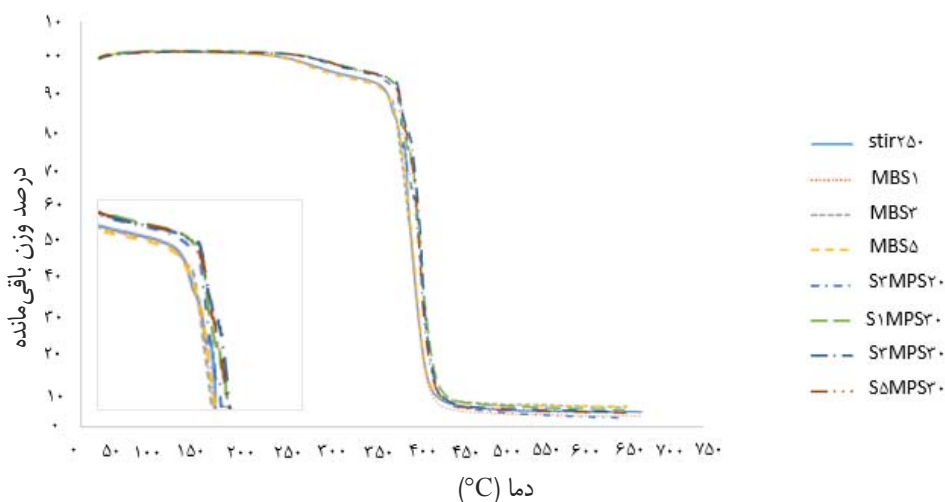


بررسی پایداری گرمایی
شکل ۷، نمودار TGA برای هم‌بسیار متیل‌متاکریلات-

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)
سال چهاردهم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۹

هم‌بسیار و نانوجندسازه این هم‌بسیار با نانوذرات SiO_2 بدون اصلاح‌کننده و اصلاح‌شده با DCMVS دارند. از طرفی، نمونه S1DMV30 بالاترین مقدار جرم باقی‌مانده در دمای حدود 500°C را دارد که نشان‌دهنده مقدار بیشتر نانوذره شرکت‌کننده در تهیه است. شکل ۹، نمودار TGA هم‌بسیار متیل‌متاکریلات-بوتیل‌آکریلات انتخاب‌شده برپایه بالاترین درصد تبدیل و نانوجندسازه‌های این هم‌بسیار با نانوذرات Ag ، Fe_3O_4 و TiO_2 اصلاح‌نشده در مقادیر متفاوتی از این نانوذرات را نشان می‌دهد. در جدول ۶ مشاهده می‌شود که دمای تجزیه گرمایی در ۱۰٪ وزنی کاهش یافته، برای نانوجندسازه‌های هم‌بسیار MMA-BA / TiO_2 و Ag ، Fe_3O_4 به سمت دامنه دمای پایین‌تری نسبت به هم‌بسیار منتقل می‌شود که این نشان می‌دهد ورود این نانوذرات به درون هم‌بسیار، سازوکار تخریب بسیار را بهبود بخشیده است. از طرفی، با مقایسه این نانوجندسازه‌ها با هم‌بسیار و باتوجه به مقادیر متفاوت نانوذره، نمونه Ag-3 در ۵۰٪ وزنی کاهش یافته، پایداری گرمایی بالاتری دارد.

اصلاح‌شده با اصلاح‌کننده MPS در مقادیر متفاوتی از این نانوذره و اصلاح‌کننده را نشان می‌دهد. در جدول ۴، مشاهده می‌شود که برپایه مقایسه‌های انجام شده، نمونه‌های S1MPS30 ، S3MPS30 و S5MPS30 نسبت به هم‌بسیار خالص و نانوجندسازه SiO_2 بدون اصلاح‌کننده و اصلاح شده با MPS پایداری گرمایی بالاتری دارند. از طرفی نمونه‌ی S1MPS30 بالاترین مقدار جرم باقی‌مانده در دمای حدود 500°C را دارد که نشان‌دهنده مقدار بیشتر نانوذره شرکت‌کننده در تهیه است. از طرفی، با مقایسه دمای تخریب گرمایی این سه نمونه اصلاح‌شده با ۳۰ درصد وزنی MPS، نمونه S3MPS30 ، در مقایسه با نمونه‌های S1MPS30 و S5MPS30 دمای تخریب گرمایی بالاتر و در نتیجه پایداری گرمایی بالاتری دارد. شکل ۸، نمودار TGA هم‌بسیار متیل‌متاکریلات-بوتیل‌آکریلات انتخاب‌شده با بالاترین درصد تبدیل و نانوجندسازه‌های این هم‌بسیار با نانوذرات SiO_2 اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با اصلاح‌کننده DCMVS در مقادیر متفاوتی از این نانوذره و اصلاح‌کننده را نشان می‌دهد. برپایه جدول ۵، نمونه- S1DMV30 و S3DMV20 پایداری گرمایی بالاتری نسبت به



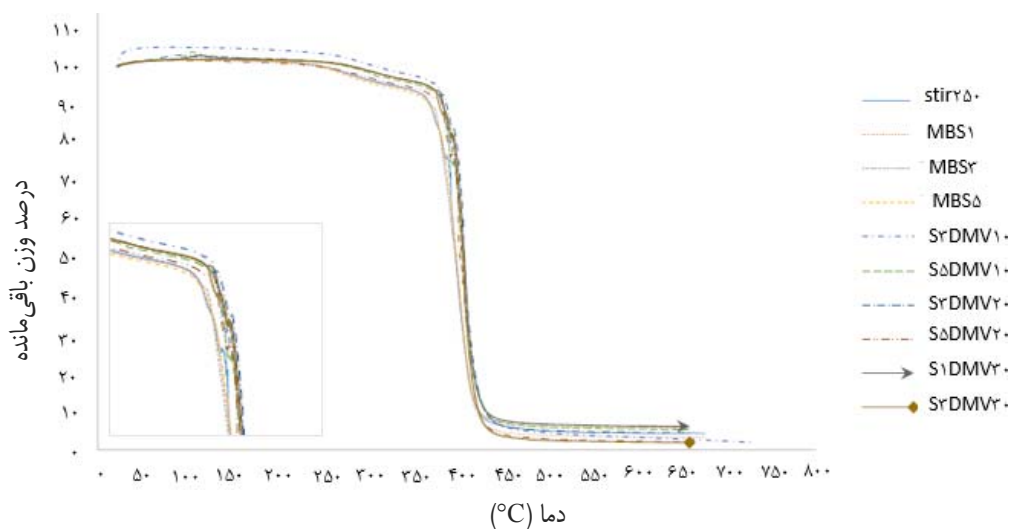
شکل ۷ نمودار TGA هم‌بسیار و نانوجندسازه‌های تهیه‌شده با نانوذره SiO_2 اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با MPS

جدول ۴ ویژگی گرمایی هم‌بسپار MMA-BA و نانوجندسازه هم‌بسپار MMA-BA اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با MPS

کد نمونه	$T_{d-10\%}$ (°C)	T_{d-50} (°C)	جرم باقی‌مانده در ۵۰۰ °C (wt%)
۲۵-Stir	۳۷۰٫۹۳۸	۳۹۸٫۸۷۴	۴٫۹۳۹
۱MBS	۳۷۰٫۹۰۳	۳۹۹٫۳۲۰	۳٫۷۴۹
۳MBS	۳۷۰٫۶۷۹	۳۹۹٫۳۷۳	۶٫۴۲۱
۵MBS	۳۶۹٫۵۳۹	۴۰۰٫۳۷۱	۵٫۹۷۷
۲۰MPS۳S	۳۸۲٫۵۰۵	۴۰۸٫۰۵۶	۴٫۲۳۳
۳۰MPS۱S	۳۸۴٫۷۷۰	۴۰۹٫۰۴۲	۶٫۰۰۹
۳۰MPS۳S	۳۸۴٫۸۱۸	۴۱۰٫۸۶۶	۵٫۱۹۱
۳۰MPS۵S	۳۸۴٫۳۵۰	۴۰۷٫۹۲۵	۴٫۷۷۳

* دمای تخریب گرمایی وقتی که ۱۰ درصد وزنی از نمونه کاهش یافته است.

** دمای تخریب گرمایی وقتی که ۵۰ درصد وزنی از نمونه کاهش یافته است.

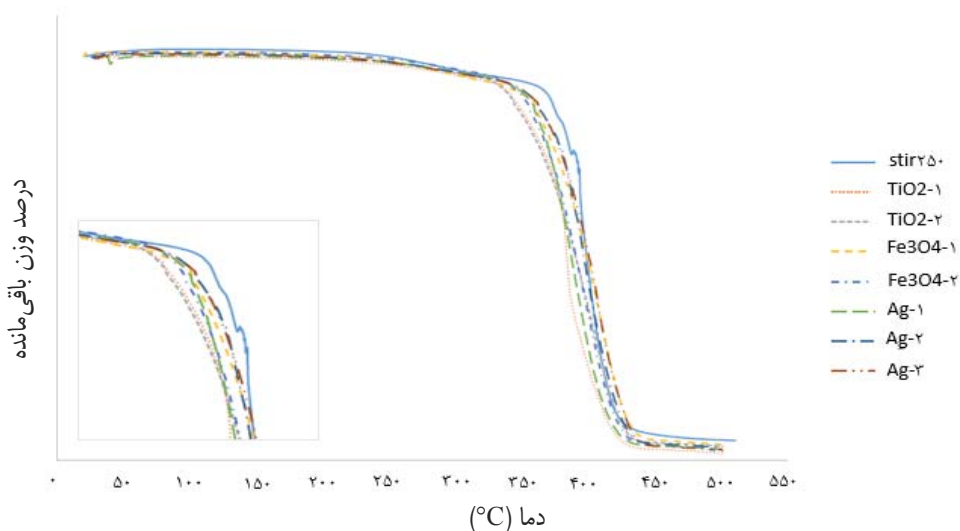


شکل ۸ نمودار TGA هم‌بسپار و نانوجندسازه‌های تهیه‌شده با نانوذره SiO_2 اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با DCMVS

جدول ۵ ویژگی گرمایی همبسیار MMA-BA و نانوجنسازه همبسیار MMA-BA اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با DCMVS

کد نمونه	T _{d-10%} * (°C)	T _{d-50} ** (°C)	جرم باقی مانده در ۵۰۰ °C (wt%)
۲۵-Stir	۳۷۰٫۹۳۸	۳۹۸٫۸۷۴	۴٫۹۳۹
۱MBS	۳۷۰٫۹۰۳	۳۹۹٫۳۲۰	۳٫۷۴۹
۳MBS	۳۷۰٫۶۷۹	۳۹۹٫۳۷۳	۶٫۴۲۱
۵MBS	۳۶۹٫۵۳۹	۴۰۰٫۳۷۱	۵٫۹۷۷
۱۰-DMV۳S	۳۸۵٫۲۶۶	۴۰۷٫۳۴۹	۴٫۴۱۴
۱۰-DMV۵S	۳۸۴٫۰۵۹	۴۰۶٫۶۷۴	۵٫۸۸۲
۲۰-DMV۳S	۳۸۸٫۹۱۱	۴۰۸٫۲۶۷	۵٫۰۳۵
۲۰-DMV۵S	۳۸۳٫۷۳۲	۴۰۵٫۶۸۶	۲٫۸۲۵
۳۰-DMV۱S	۳۸۵٫۶۶۵	۴۰۸٫۰۱۷	۶٫۶۷۵
۳۰-DMV۳S	۳۸۰٫۵۶۶	۴۰۷٫۱۶۰	۲٫۴۲۸

* دمای تخریب گرمایی وقتی که ۱۰ درصد وزنی از نمونه کاهش یافته است.
 ** دمای تخریب گرمایی وقتی که ۵۰ درصد وزنی از نمونه کاهش یافته است.



شکل ۹ نمودار TGA همبسیار و نانوجنسازهای تهیه‌شده با نانوذرات متفاوت (Ag, Fe₃O₄, TiO₂)

جدول ۶ ویژگی گرمایی هم‌بسپار MMA-BA و نانوجندسازه هم‌بسپار
 اصلاح‌نشده TiO_2 و $\text{Ag}, \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{MMA-BA}$

کد نمونه	$T_{d-10\%}^*$ (°C)	T_{d-50}^{**} (°C)	جرم باقی مانده در °C ۵۰۰ (wt%)
۲۵۰-Stir	۳۷۰٫۹۳۸	۳۹۸٫۸۷۴	۴٫۹۳۹
۱TiO ₂ -	۳۴۲٫۲۵۵	۳۸۴٫۲۵۵	۱٫۷۰۶
۲TiO ₂ -	۳۴۱٫۵۱۸	۳۹۰٫۵۱۸	۳٫۳۱۳
۱Fe ₃ O ₄ -	۳۵۵٫۱۱۴	۳۹۹٫۱۱۴	۳٫۷۸۱
۲Fe ₃ O ₄ -	۳۵۰٫۶۲۹	۳۹۰٫۶۲۹	۲٫۱۹۶
۱Ag-	۳۵۳٫۹۹۱	۳۸۶٫۹۹۱	۲٫۶۳۲
۲Ag-	۳۵۷٫۰۷۲	۳۹۷٫۰۷۲	۳٫۰۲۳
۳Ag-	۳۵۷٫۸۹۱	۴۰۰٫۸۹۱	۲٫۵۰۱

* دمای تخریب گرمایی وقتی که ۱۰ درصد وزنی از نمونه کاهش یافته است.

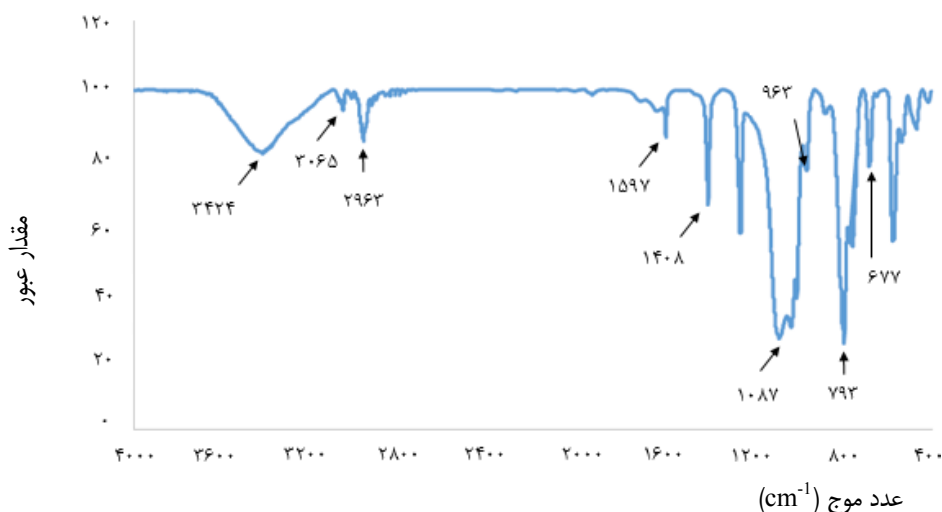
** دمای تخریب گرمایی وقتی که ۵۰ درصد وزنی از نمونه کاهش یافته است.

تأیید شد. بر پایه طیف این نمونه (شکل ۱۰)، نوارهای مشاهده شده در ناحیه‌های 793 cm^{-1} و 1087 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی Si-O-Si و نوار پدیدار شده در ناحیه 963 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O است. نوار جذبی پهن در ناحیه 3424 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاشات کششی پیوند O-H نسبت داد. نوار 3065 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H وینیلی است. افزون‌براین، حضور پیوند دوگانه C=C در اصلاح‌کننده سیلانی با نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه‌های 1408 cm^{-1} و 1597 cm^{-1} تأیید می‌شود. همچنین، نوار 677 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-Cl است. حضور این نوارها نشان می‌دهد که نانوجندسازه $\text{S}^3\text{DMV}20$ با موفقیت تهیه شده است.

با مقایسه نتایج آزمون TGA، ترتیب پایداری گرمایی نمونه‌ها به صورت $\text{Ag-3} < \text{S}^1\text{MPS}30 < \text{S}^1\text{DMV}30 < \text{S}^3\text{DMV}20$ است. به بیان دیگر، نانوجندسازه دارای نانوذره نقره بدون اصلاح‌کننده پایداری گرمایی کمتری نسبت به نانوجندسازه دربردارنده نانوذره سیلیکا اصلاح‌شده با MPS و آن نیز پایداری گرمایی کمتری نسبت به نانوجندسازه سیلیکا اصلاح‌شده با DCMVS دارد. بنابراین، نمونه $\text{S}^3\text{DMV}20$ بهترین نمونه از نظر پایداری گرمایی در این مقایسه است.

بررسی طیف‌های FTIR

نانوجندسازه شدن هم‌بسپار متیل متاکریلات-بوتیل آکریلات با نانوذره سیلیکای اصلاح‌شده با DCMVS به‌عنوان بهترین نمونه از نظر پایداری گرمایی (نمونه $\text{S}^3\text{DMV}20$)، با FTIR بررسی و



شکل ۱۰ طیف FTIR نانوجندسازه هم‌بسیار متیل متاکریلات- بوتیل آکریلات با نانوذره سیلیکا اصلاح شده با DCMVS (نمونه S³DMV₂₀) به‌عنوان بهترین نمونه از نظر پایداری گرمایی

اصطکاک پایین‌تری داشته باشد، مقاومت به خراش آن بالاتر است [۴۲-۳۸، ۲۹].

$$k = F_L / F_N \quad (۲)$$

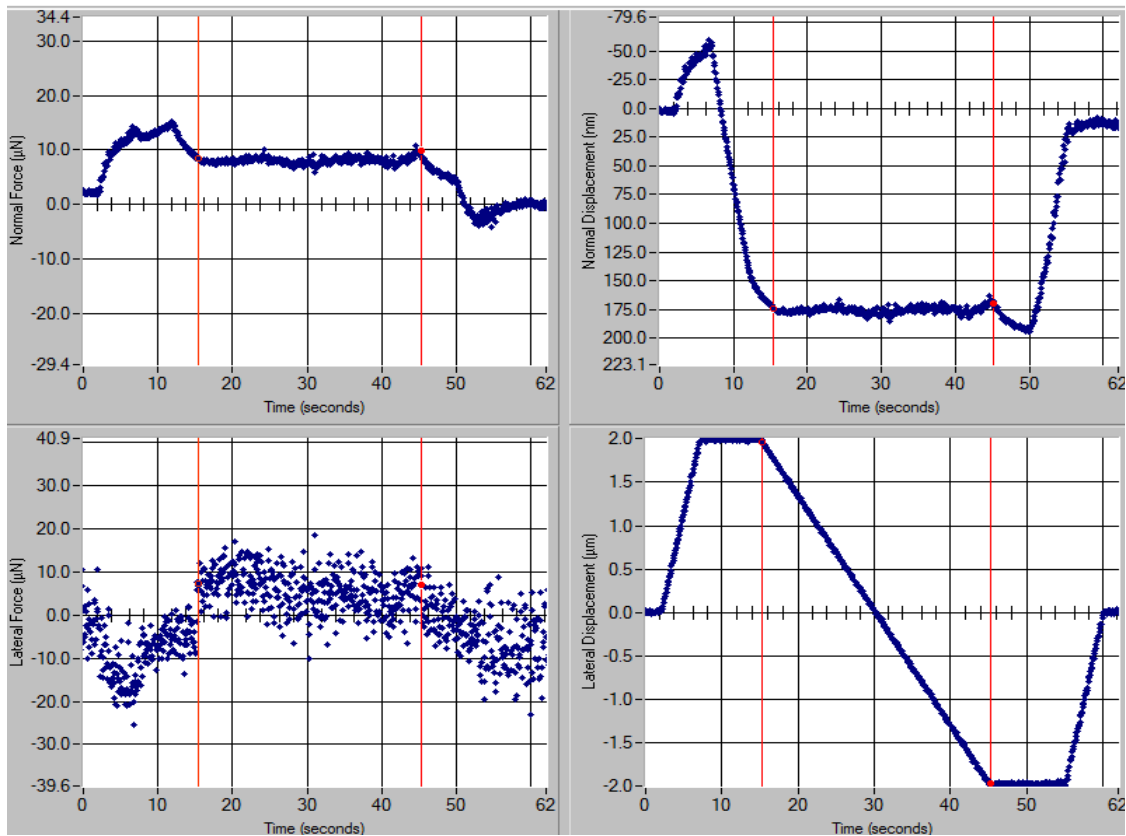
ضریب خراش (K) با واحد $\square N^{-1/2}$ به‌عنوان معیار مقاومت در برابر خراش در نظر گرفته می‌شود (معادله ۳). به‌این‌صورت که هر چه سطح، ضریب خراش پایین‌تری داشته باشد، مقاومت به خراش آن بالاتر است [۴۳].

$$K = F_L / F_N^{3/2} \quad (۳)$$

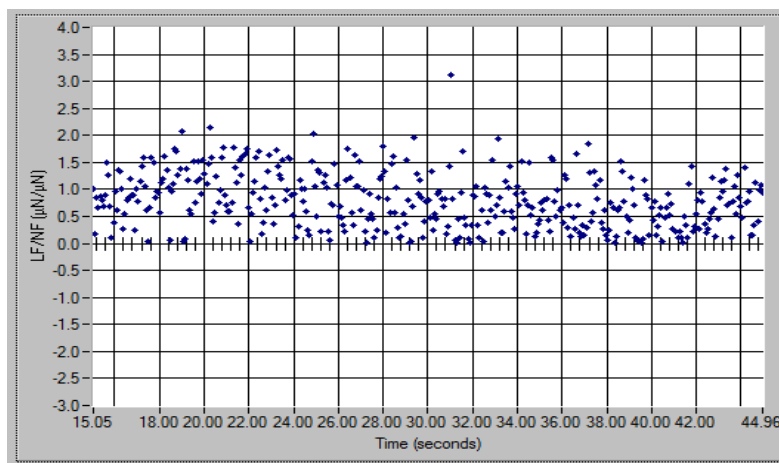
چهار نمودار مربوط به نیروی جانبی، نیروی عمودی، جابه‌جایی جانبی و جابه‌جایی عمودی بر حسب زمان و همچنین، نمودار ضریب اصطکاک این نمونه‌ها در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ آورده شده است. برپایه شکل ۱۱، برای نمونه S³DMV₂₀، مقدار نیروی عمودی حدود $8 \mu N$ و مقدار حداکثر عمق خراش (جابه‌جایی عمودی) حدود 175 nm است. میانگین ضریب اصطکاک این نمونه برپایه معادله ۲، 0.724 است. میانگین ضریب خراش نیز برپایه معادله ۳، $0.267 \square N^{-1/2}$ به‌دست آمد (جدول ۷).

بررسی مقاومت نسبت به خراش

آزمون مقاومت نسبت به خراش تحت نیروی بین 0 تا $40 \mu N$ با سرعت بار $40 \mu N/s$ و سرعت خراش $0.133 \mu m/s$ و برای طول $4 \mu m$ انجام گرفت. به‌طورکلی، سه آزمون خراش در سه نقطه متفاوت در هر نمونه انجام و مقدار میانگین آن‌ها به‌دست آمد. در این آزمون، یک نیروی عمودی (F_N) و یک نیروی جانبی (F_L) به نمونه اعمال شد. نیروی جانبی به‌طورمعمول به‌دلیل ناهمگونی سطح نوسان بیشتری را نشان می‌دهد. در واقع چهار نمودار از این آزمون به‌دست می‌آید که دو تا از نمودارها به تغییرات نیروهای F_L و F_N با زمان مربوط می‌شود. نمودار سوم، تغییرات در عمق خراش (جابه‌جایی عمودی) و نمودار چهارم تغییرات در عرض خراش (جابه‌جایی جانبی) با زمان را نشان می‌دهد. خراش به‌مدت 30 ثانیه به طول $4 \mu m$ در بیشترین عمق رخ می‌دهد. نیروی جانبی تقسیم بر نیروی عمودی به‌عنوان ضریب اصطکاک (k) تعریف می‌شود و نمودار ضریب اصطکاک با رسم ضریب اصطکاک در مقابل زمان به‌دست می‌آید (معادله ۲). این عامل برای بررسی توانایی مقاومت به خراش سطح استفاده می‌شود. به این صورت که هر چه سطح، ضریب



شکل ۱۱ نمودارهای آزمون خراش (S³DMV²⁰)



شکل ۱۲ نمودار ضریب اصطکاک نمونه S³DMV²⁰

۰/۰۰۷۳ گرم تیواوره بالاترین پایداری گرمایی را داشتند. نانوجندسازه همپسپار متیل متاکریلات-بوتیل آکریلات حاوی نانوذره سیلیکا اصلاح شده با DCMVS پایداری گرمایی بالاتری نسبت به نانوجندسازه سیلیکا اصلاح شده با MPS و آن نیز پایداری گرمایی بالاتری نسبت به نانوجندسازه دارای نانوذره نقره بدون اصلاح کننده داشت. در این پژوهش پوشش نانوجندسازه همپسپار متیل متاکریلات-بوتیل آکریلات حاوی ۰/۳ گرم سیلیکا اصلاح شده با ۰/۱۸۳ میلی لیتر DCMVS به عنوان بهترین نمونه از نظر پایداری گرمایی انتخاب شد. با توجه به نتایج آزمون خراش، این پوشش با ضریب اصطکاک پایین ۰/۷۳۴ و ضریب خراش پایین برابر با $۰/۲۶۷ \mu\text{N}^{-1/2}$ با نیروی عمودی ۸ μN و عمق خراش ۱۷۵ nm بالاترین مقاومت به خراش را داشت. نوارهای مشاهده شده ارتعاش های کششی Si-O, Si-O-Si و O-H و پیوند دوگانه C=C در اصلاح کننده سیلانی و همچنین، حضور پیوند Si-Cl در طیف FTIR نشان می دهد که این پوشش با موفقیت تهیه شده است.

جدول ۷ نتایج آزمون خراش

نام نمونه	$T_{d-10\%}$ (°C)	K	K ($\mu\text{N}^{-1/2}$)	عمق خراش (nm)	F_N (N)
S ³ DMV ²⁰	۳۸۸٫۹۱۱	۰٫۷۳۴	۰٫۲۶۷	۱۷۵	۸

نتیجه گیری

بر پایه نتایج به دست آمده، بهترین شرایط برای تهیه همپسپار متیل متاکریلات-بوتیل آکریلات با بالاترین درصد تبدیل (۹۶/۱۵٪)، به کارگیری نسبت وزنی ۶۰:۴۰ برای MMA:BA، با مجموع مقادیر ۱۰ گرم، دور همزن مکانیکی ۲۵۰ rpm، ۰/۱۲ گرم از آغازگر گرمایی محلول در آب APS، نامیزه سازهای SDS و TX-100 با نسبت ۱ به ۳ و مجموع مقادیر ۱ گرم و دمای ۸۰ °C بود. بررسی TGA نشان داد که نانوجندسازه های دارای ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ گرم نانوذرات سیلیکا اصلاح شده با ۰/۲۸۷ میلی لیتر MPS، ۰/۳ گرم سیلیکا اصلاح شده با ۰/۱۸۳ میلی لیتر DCMVS، ۰/۱ گرم سیلیکا اصلاح شده با ۰/۲۷۵ میلی لیتر DCMVS و نانوجندسازه نقره شامل ۰/۰۳ گرم AgNO_3 و

مراجع

- Winnik, M.A.; Macromolecules 43(15), 6438-49, 2010.
- [1] Romo-Urbe, A.; Arcos-Casarrubias, J.; Reyes-Mayer, A.; Guardian-Tapia, R.; European Polymer Journal 76, 170-87, 2016.
- [2] Romo-Urbe, A.; Arcos-Casarrubias, J.A.; Hernandez-Vargas, M.L.; Reyes-Mayer, A.; Aguilar-Franco, M.; Bagdhachi, J.; Progress in Organic Coatings 97, 288-300, 2016.
- [3] Ramos-Fernández, J.; Guillem, C.; Lopez-Buendía, A.; Paulis, M.; Asua, J.; Progress in Organic Coatings 72(3), 438-42, 2011.
- [4] Sirapanichart, S.; Monvisade, P.; Siriphannon, P.; Nukeaw, J.; Iran Polym J. 20(10), 803-811, 2011.
- [5] Liu, R.; Winnik, M.A.; Stefano, F.D.; Vanketessan, J.; Macromolecules 34, 7306-14, 2001.
- [6] Liu, Y.; Schroeder, W.; Soleimani, M.; Lau, W.; Tomba, J.P.; Portinha, D.; Schroeder, W.F.; Winnik, M.A.; Lau, W.; Colloid Polym Sci. 287, 367-378, 2009.
- [7] Pishvaei, M.; Journal of Color Science and Technology 2, 159-169, 2008.
- [8] Afghani, T.; Bagheri, R.; Nehzat, M.; Iranian Journal of Polymer Science and Technology 19(4), 255-264, 2006.
- [9] Sayer, C.; Lima, E.; Pinto, J.; Arzamendi, G.; Asua, J.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 38(2), 367-75, 2000.
- [10] Seyed mohaghegh, M.; Nekomaneshe haghghi, M.; Iranian Journal of Polymer Science and Technology 10(1), 21-27, 1997.
- [11] Hong, S.; Soleimani, M.; Liu, Y.; Winnik, M.A.;

- Polymer 51(14), 3006-13, 2010.
- [13] Qi, D.M.; Bao, Y.Z.; Weng, Z.X.; and Huang, Z.M.; Polymer 47, 4622-4629, 2006.
- [14] Abbasian, M.; Razavi, L.; Jaymand, M.; Ghasemi Karaj-Abad, S.; Scientia Iranica 26(3), 1447-1456, 2019.
- [15] Bee, S.L.; Abdullah, M.A.A.; Bee, S.T.; Sin, L.T.; Rahmat, A.R.; Progress in Polymer Science 85, 57-82, 2018.
- [16] Dashtizadeh, A.; Abdouss, M.; Mahdavi, H.; and Khorassani, M.; Applied Surface Science 257, 2118-2125, 2011.
- [17] Amerio, E.; Fabbri, P.; Malucelli, G.; Messori, M.; Sangermano, M.; and Taurino, R.; Progress in Organic Coatings 62, 129-133, 2008.
- [18] Sangermano, M.; Gaspari, E.; Vescovo, L.; Messori, M.; Progress in Organic Coatings 72, 287-291, 2011.
- [19] Bauer, F.; Flyunt, R.; Czihal, K.; Buchmeiser, M. R.; Langguth, H.; Mehnert, R.; macromolecular Materials and Engineering 291, 493-498, 2006.
- [20] Sadeghi, H.; Master Thesis in Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, 2012.
- [21] Mohammadi, M.; Moradi, Sh.; Waziri, S.A.; Nozari, M.; Journal of Applied Research in Chemistry (JARC), 9(4), 51-62, 2015.
- [22] Thakur, S.; & Arotiba, O.; Adsorption Science & Technology, 36(1-2), 458-477, 2018.
- [23] Ali Beigi, S.; Master Thesis, Payame Noor University, Kerman, 2015.
- [24] Motlagh, A.L.; Bastani, S.; Hashemi, M.; Progress in Organic Coatings 77, 502-511, 2014.
- [25] Mahdavian, A.R.; Sehri, Y.; Salehi-Mobarakeh, H.; European polymer journal 44, 2482-2488, 2008.
- [26] Yang, Y.; Mahdavian, A.R.; Daniels, E.S.; Klein, A.; El-Aasser, M.S.; Journal of Applied Polymer Science 127, 3768-3777, 2013.
- [27] Guin, D.; and Manorama, S.V.; Materials letters 62, 3139-3142, 2008.
- [28] Loste, J.; Lopez-Cuesta, J. M.; Billon, L.; Garay, H.; & Save, M.; Progress in Polymer Science 89, 133-158, 2019.
- [29] Javan Nikkhah, S.; Hojati, H.; and Moghbeli, M.; Polymer-Plastics Technology and Engineering 53, 268-277, 2014.
- [30] Shen, W.; Sun, J.; Liu, J.; Mao, W.; Nordstrom, J.D.; Ziemer, P.D.; Journal of Coatings Technology and Research 1, 117-125, 2004.
- [31] Wong, J.S.; Sue, H.J.; Zeng, K.Y.; Li, R.K.; Mai, Y.W.; Acta Materialia 52, 431-443, 2004.
- [32] Yazdimamaghani, M.; Pourvala, T.; Motamedi, E.; Fathi, B.; Vashae, D.; Tayebi, L.; Materials 6, 3727-3741, 2013.
- [33] Diaconu, G.; Paulis, M.; Leiza, J.R.; Polymer 49, 2444-2454, 2008.
- [34] Mohamadpour, S.; Pourabbas, B.; Fabbri, P.; Scientia Iranica. 18, 765-771, 2011.
- [35] Hamidian, H.; Tavakoli, T.; Carbohydrate polymers 144, 140-148, 2016.
- [36] Sayer, C.; Lima, E.L.; Pinto, J.C.; Arzamendi, G.; Asua, J.M.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 38, 1100-1109, 2000.
- [37] Zhang, W.; Mu, L.; Wang, Y.; Lin, S.; Pan, Q.; Journal of Applied Polymer Science 131, 39991-7, 2014.
- [38] Krupička, A.; Johansson, M.; Hult, A.; Progress in Organic Coatings 46, 32-48, 2003.
- [39] Yahyaei, H.; Mohseni, M.; Tribology International 57, 147-155, 2013.
- [40] Gauthier, C.; Durier, A.L.; Fond, C.; Schirrer, R.; Tribology International 39, 88-98, 2006.
- [41] Sangermano, M.; Messori, M.; Macromolecular Materials and Engineering 295, 603-612, 2010.
- [42] Gauthier, C.; Schirrer, R.; Journal of Materials Science 35, 2121-2130, 2000.
- [43] Naimi-Jamal, M.; Kaupp, G.; in Macromolecular symposia 274, 72-80, 2008.

Synthesis, identification and improvement of thermal and mechanical properties of acrylic coatings by nanoparticles

Shokoufeh Bagheri¹, Maryam Kalantari^{2,*}, Somayeh Fozooni³, Hasan Hashemipour Rafsanjani⁴

1. M.Sc. student of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.
2. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Bahonar university of Kerman, Kerman, Iran.
3. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Mining Engineering, Higher Education Complex of Zarand, Zarand, Kerman, Iran.
4. Professor of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar university of Kerman, Kerman, Iran.

Abstract: The polymer matrix in the organic-mineral hybrid nanocomposites is flexible and lightweight, and inorganic nanoparticles are responsible for high thermal stability and improved their mechanical properties. In this study, Methyl Methacrylate-Butyl Acrylate copolymer (BA-MMA) was synthesized by conventional emulsion polymerization with conversion percentage of 96.15%. In order to synthesize nanocomposite, nanoparticles of silver, titanium dioxide, iron oxide (Fe_3O_4), unmodified silica, and modified silica with 3-(tri-methoxysilyl) propyl methacrylate (MPS) and dichloromethyl vinylsilane (DMVS) modifiers were used. Based on the results of the thermal gravimetric analysis, nanocomposite prepared from BA-MMA copolymer-containing 0.3 g of modified silica with 0.183 milliliters of chloro-methyl vinyl-silane modifier showed the highest thermal stability. Mechanical resistance of this sample in terms of the scratch was investigated by nano-scratch instrument and the results showed that, the coating with the lower friction coefficient 0.724 and lower scratch coefficient $0.267 \mu\text{N}^{-1/2}$ has high scratch resistance. Chemical structure of synthesized compounds were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy.

Keywords: Coatings, Nanocomposite, Emulsion polymerization, Thermal stability, Scratch resistance.