



انجمن علمی صنایع رنگ ایران

AMNC

available online @ amnc.ir

نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین - ۱۷ (۱۳۹۵) ۱۱۹۴-۱۱۸۷

سنتز پلی متیل متاکریلات حاوی نانوذرات سیلیکا با روش اسپارش تعلیقی درجا جهت مصرف در صنایع روکش

سمانه پژوه^۱، منوچهر خراسانی^{۲*}، کریم اکبری دیلمقانی^۱

۱ گروه شیمی دانشکده علوم پایه، دانشگاه ارومیه، ارومیه

۲ پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران



چکیده

در این پژوهش ابتدا اسپارش تعلیقی درجا و با استفاده از غلظت بهینه شده پلی وینیل پیرولیدون به عنوان عامل سطح فعال و آغازگر آزو بیس ایزو بوتیرونیتریل، در محیط آبی انجام شد، که با حداقل مقدار ژل همراه بود. در مرحله بعدی نانوذرات سیلیکا توسط فرآیند جفت شدن اصلاح شد و به کمک دستگاه فراصوت در ماتریس اسپاری به طور یکنواخت پخش گردید. در پایان اسپارش، دانه های نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات/سیلیکا جمع آوری، خشک و در یک حلال هیدروکربنی حل می شود و بعنوان یک رزین حل شدند و رزینی با محتوای جامد ۳۰٪ تهیه گردید برای انواع روکش های پلیمری مثل ABS و PVC، به کار گرفته شده اند. تصاویر ارائه شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری حاکی از پخش یکنواخت نانو ذرات در ماتریس اسپاری می باشد. نتایج طیف طیف سنجی فرو قرمز ساختار شیمیایی نانوذرات سیلیکا و اسپار را بخوبی نشان داده است. نتایج حاصل از کروماتوگرافی ژل- تراوایی حاکی از افزایش متوسط وزن مولکولی محصول پلیمری محتوی نانوذرات می باشد. آنالیز گرماسنجی روشی تفاضلی نشان داد، نمونه هایی که حاوی ۲٪ وزنی نانو ذرات سیلیکا می باشند، دمای انتقال شیشه ای آن ها به مقدار ۷ °C افزایش یافته است. اندازه گیری میزان انتقال نور، گویای کاهش بسیار جزئی عبوردهی نور در نمونه های حاوی ۲٪ وزنی نانوذرات بود.

تاریخ دریافت:

۹۳/۱/۲۲

تاریخ پذیرش:

۹۳/۱۲/۱۸

نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات/سیلیکا؛ اسپارش تعلیقی

درجا، روکش اسپاری، پلی وینیل پیرولیدون

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

بسپارها در جامعه بشری با کاربردهای متنوع خود در بسیاری از موارد جایگزین فلزها شده‌اند و جهت کاربردهای متفاوت در صنعت، می‌توان آن‌ها را اصلاح کرد. اکثر مواد بسپاری دارای انعطاف پذیری توام با استحکام و قالب پذیری خوبی هستند، ولی عموماً پایداری دمایی آن‌ها کمتر از مواد معدنی است.

از سوی دیگر مواد معدنی دارای استحکام مکانیکی، مدول الاستیک بالا و مقاوم در برابر شرایط آب و هوایی و خوردگی می‌باشند، اما این مواد بسیار شکننده بوده و قالب پذیری آن‌ها تنها در دماهای بسیار بالا امکان پذیر است. تولید مواد هیبرید آلی-معدنی از تکنولوژی بالایی برخوردار می‌باشد، زیرا این مواد نقاط قوت مواد آلی و معدنی را همزمان نشان می‌دهند [۱].

نانوکامپوزیت‌ها، بسپارهایی هستند که اندازه ذرات پخش شده در آن‌ها در حد نانومتر می‌باشد [۳،۲]، که افزودن ۵٪-۱۰٪ حجمی از نانوذرات سبب بهبود خواص حرارتی، سختی، پایداری ابعادی، خواص نوری و مغناطیسی کامپوزیت‌ها شده است [۵،۴]. این نانوکامپوزیت‌ها عموماً دارای وزن کم، پایداری حرارتی بهبود یافته و مستحکم، رسانایی الکتریکی و مقاومت شیمیایی بالایی هستند [۶]. اغلب نانوکامپوزیت‌های جدید با خواص بهبود یافته، در زمینه‌هایی مانند ابزار الکتریکی [۷]، رساناگرهای نوری [۸]، پتانسیل کاربردی زیادی یافته‌اند.

پلی‌متیل‌متاکریلات یکی از مهمترین بسپارهای ترموپلاستیک پر مصرف در صنعت است و مصارف گسترده‌ای در روکش‌دهی پلیمرها دارد.

پلی‌متیل‌متاکریلات ماده‌ای بی‌رنگ، شفاف، دارای پایداری شیمیایی بالا و استحکام مکانیکی خوبی است [۹]. همچنین این بسپار به عنوان ماده افزودنی، پوشش دهنده، عامل جلادهنده و آستری رنگ نیز بکار برده شده است [۱۰-۱۲]. با این وجود به دلیل کم بودن پایداری دمایی و نرم شدن در برابر گرما و خش پذیر شدن این ماده، دایره مصرف آن محدود شده است [۱۳].

به منظور بهبود خواص بسپارها، از نانوذرات می‌توان استفاده کرد؛ یکی از انواع نانوذرات که جهت اصلاح بسپارها به کار می‌رود، نانوذرات سیلیکا می‌باشد.

نانوذرات سیلیکا به دلیل کاربرد پتانسیلی بالا در صنایع پوشش، پلاستیک، سنسورها و همچنین در نانوکامپوزیت‌های پلیمری کاربرد فراوانی دارند [۱۴]. به منظور کارایی بیشتر مواد ترکیبی، مواد معدنی بایستی به صورت ذرات کاملاً کوچک و با سطح ویژه بالا و

به طور یکنواخت در ماتریس بسپاری پخش شوند و به منظور جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات و ایجاد پیوند شیمیایی مناسب میان نانوذرات سیلیکا و ماتریس بسپاری [۱۵]، این نانوذرات با عامل جفت شونده سیلان اصلاح می‌شوند [۱۴].

سه روش متداول برای سنتز نانوکامپوزیت‌های پلی‌متیل‌متاکریلات بسپاری گزارش شده است، که شامل موارد زیر می‌باشد: ۱) تکنیک بسپارش همزمان در حضور ذرات نانو، ۲) انحلال بسپار در یک حلال و سپس اختلاط با محیط پخش با پراکنش نانو ۳) وارد کردن مواد قابل ذوب و گرم کردن پلیمر تا بالاتر از دمای شیشه‌ای شدن آن و سپس مخلوط کردن آن با عامل پراکنش نانو می‌باشد. اولین روش نسبتاً ارزان و آسان می‌باشد، زیرا نیاز به حلال و صرف انرژی ندارد [۱۶].

نانوکامپوزیت‌های پلی‌متیل‌متاکریلات/سیلیکا به طور گسترده توسط بسپارش توده‌ای [۱۷]، بسپارش امولسیون [۱۸]، بسپارش میکروامولسیون [۱۹]، بسپارش محلولی [۲۰] و روش سل-ژل [۲۱] تهیه شده‌اند. مقاومت دمایی و خواص مکانیکی این نانوکامپوزیت‌ها بهبود یافته است. میکروکره‌های پلی‌متیل‌متاکریلات از طریق بسپارش سوسپانسیونی تهیه شده‌اند و می‌توانند کاربردهای گسترده‌ای در ترمیم استخوان‌ها و مواد دندانپزشکی داشته باشند [۲۲].

به منظور بهبود خواص مکانیکی و حرارتی پلی‌متیل‌متاکریلات چندین ماده معدنی بکار رفته است. بعنوان مثال هیوانگ و همکارش [۲۳]، نانوکامپوزیت پلی‌متیل‌متاکریلات/مونت‌موریلنت را توسط پلیمریزاسیون تعلیقی تهیه کرده‌اند. همچنین تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌متیل‌متاکریلات/اکسیدروی و پلی‌متیل‌متاکریلات/دی‌اکسید تیتانیوم به کمک روش بسپارش تعلیقی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۴]. نظر به اینکه هیچ تحقیق اصولی برای بسپارش تعلیقی سیستم پلی‌متیل‌متاکریلات/سیلیکا یافت نشده است، لذا در این پژوهش ما از نانوذرات سیلیکای اصلاح شده، تکپار متیل‌متاکریلات، آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل^۱ به عنوان آغازگر و عامل سطح فعال پلی‌وینیل‌پیرولیدون^۲ و آب به عنوان حلال در پلیمریزاسیون تعلیقی همزمان استفاده نموده ایم.

1 Azo Bis Iso Butiro Nitril(AIBN)

2 Polyvinyl pyrrolidone(PVP)

۲) بخش تجربی

۱) مواد و تجهیزات

آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل از شرکت AKZO تهیه شده است. دو نوع پلی وینیل پیرولیدون^۱ از شرکت رهاورد شیمی دریافت شده است. تکپار متیل متاکریلات از شرکت BASF آلمان می باشد و نانوذرات سیلیکا با اندازه ذرات ۱۲ نانومتر و نام تجاری Aerosil 200 از شرکت Evonik تهیه شده است. این نانوذرات با ترکیب سیلانی متاکریلواکسی پروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح شدند؛ آب بدون یون به عنوان واسطه پلیمریزاسیون مورد استفاده قرار گرفت.

تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده شامل همزن مکانیکی -دیجیتالی با دور متغیر مدل IKA RW ۲۰، دماسنج جیوه ای، ترازو Sartius آلمان با دقت ۰/۰۰۰۱، دستگاه فراصوت Bandelin آلمان، گرمکن مگنت دار مدل Shin Saeng می باشد. طیف های فرو قرمز به وسیله دستگاه طیف نگار مدل Nexuse ۶۷۰ و به صورت قرص های پتاسیم برمید ثبت شدند. آزمون های عبوردهی و شفافیت با دستگاه طیف سنجی انتقالی مدل Color eye 7000A Gretamacbeth spectrophotometer گزارش شدند. با استفاده از دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی مدل VSC 1 STAR SYSTEM رفتار گرمایی و دمای انتقال شیشه ای نانوکامپوزیت ها بدست آمده است. با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی ژل - تراوایی^۲ مدل GPC Agilent 1100 وزن مولکولی نمونه ها اندازه گیری گردید. به کمک دستگاه الکترونی عبوری^۳ مدل EM 2085، ریخت شناسی نانوکامپوزیت بررسی شد.

۲) روش کار

۱) تهیه پلی متیل متاکریلات به روش تعلیقی

یک راکتور شیشه ای چهار دهانه مجهز به سیستم رفلاکس، دماسنج و ورودی گاز نیتروژن، انتخاب شد. ۱ گرم پلی وینیل پیرولیدون به عنوان عامل سطح فعال در ۷۰ گرم آب حل گردید. محتویات راکتور توسط گرمکن مگنت دار در مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۵-۶۰ °C قرار داده شد و سرعت هم زن در ۱۴۰۰ دور در دقیقه تنظیم گردید. سپس در یک بشر، ۰/۷۲ گرم آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل در ۲۲/۵ گرم از تکپار متیل متاکریلات کاملاً حل شد و این محلول به آرامی و توسط بورت در مدت زمان ۲/۵ ساعت به محتویات بالن اضافه گردید. طی این مدت زمان، دما و سرعت

همزن ثابت نگه داشته شدند. پس از طی زمان مربوطه، گرمکن را خاموش نموده و مدتی صبر نمودیم تا بالن سرد شود و در نهایت دانه های بسیاری رسوب کرده را توسط کاغذ صافی جدا و با آب مقطر شستشو داده، و در کوره با دمای ۸۰ °C خشک گردیدند. محصول بدست آمده به شکل دانه و با اندازه ذرات حدود ۱ میلیمتر جمع آوری شد. بازدهی این روش در بهترین شرایط به ۸۵% رسید.

روش تعلیقی

قابل ذکر است شرایطی که دارای بازدهی ۸۵% برای تهیه پلی متیل متاکریلات بود را انتخاب نموده، و طبق این شرایط نانوکامپوزیت تهیه شد. به همین منظور ابتدا ۱ گرم پلی وینیل پیرولیدون نوع ۹۰ در راکتور ریخته و در ۷۰ گرم آب در دمای ۶۵-۶۰ °C حل گردید. سرعت همزن در ۱۴۰۰ دور در دقیقه تنظیم گردید، بعلاوه در طول بسپارش، گاز نیتروژن از داخل راکتور عبور داده شد. در یک بشر ۲۲/۵ گرم تکپار متیل متاکریلات توزین و ۰/۷۲ گرم آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل^۱ را در آن حل نمودیم. سپس ۱/۳۵ گرم نانوذرات سیلیکا که توسط متاکریلواکسی پروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح شده بود، به داخل بشر اضافه گردید. به منظور پخش یکنواخت نانوذرات، مخلوط حاصل به مدت نیم ساعت در معرض دستگاه فراصوت با شدت ۱۰۰ وات قرار داده شد. پس از آن محتویات داخل بشر در مدت ۲/۵ ساعت به محتویات بالن اضافه گردید، دمای واکنش و سرعت همزن نیز بطور ثابت حفظ گردید. پس از اتمام واکنش درون راکتور، محلول را سرد نموده و محتویات آن از کاغذ صافی عبور داده شد. پس از آن ذرات نانوکامپوزیت توسط آب مقطر شسته شده و سپس در کوره در دمای ۸۰ °C خشک گردید.

۳) نتایج و بحث

۱) شناسایی

۱) بررسی گروه های عاملی

در نمودار ۱ نتایج طیف سنجی فرو قرمز مرتبط با پلی متیل متاکریلات خالص و نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات/ سیلیکا ملاحظه می شود. بدیهی است که دو نمودار به جز تغییرات کوچکی که در نمودار نانوکامپوزیت ملاحظه می گردد، شبیه یکدیگر هستند. نوار های مشاهده شده در نواحی 1295 cm^{-1} و 2996 cm^{-1} ، 1731 cm^{-1} ، به ترتیب مربوط به پیوندها یا

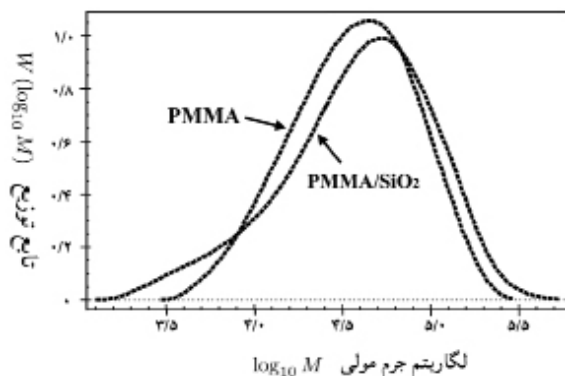
1 Azo Bis Iso Butiro Nitril(AIBN)

1 Polyvinyl pyrolidone(PVP30 /PVP90)

2 Gel Permeation Chromotography (GPC)

3 Transmission Electron Microscopy (TEM)

نانو ذرات دی‌اکسیدسیلیسیم به ۱٪ وزنی برسد، این ذرات می‌توانند در زنجیره‌های بسیاری از اسپارش رادیکال آزاد جلوگیری نمایند، در حالیکه در نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیم پوشش داده شده با زنجیره‌های مولکولی پلی‌متیل‌متاکریلات اثر بازدارندگی محسوسی مشاهده نمی‌شود ولی با افزایش مقادیر دی‌اکسید سیلیسیم، ویسکوزیته سیستم افزایش می‌یابد که در نتیجه‌ی افزایش وزن مولکولی آن بوده است. علت تناقض کار گروه جانیپینگ با کار انجام شده در این پژوهش، عمل جفت شدن سیلیکا بوده است که سازگاری نانوذرات را با پلی‌متیل‌متاکریلات افزایش داده و به این ترتیب نتوانسته است مانع توسعه اسپارش شود.

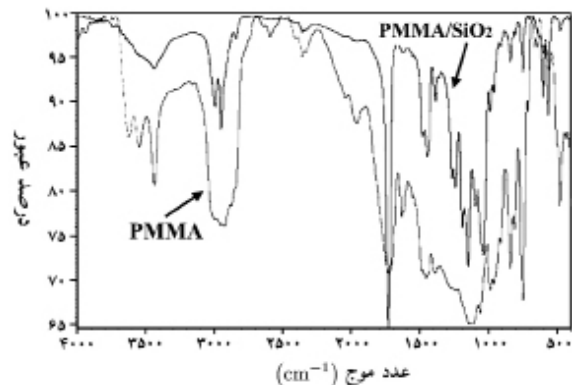


شکل ۲) جرم مولکولی پلی‌متیل‌متاکریلات خالص و پلی‌متیل‌متاکریلات/سیلیکا

۲(۳) بررسی ریخت‌شناسی

۱(۲(۳) نتایج میکروسکوپ الکترونی

در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نحوه پخش نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده و اصلاح نشده در ماتریس بسیاری، با بزرگنمایی‌های مختلف نمایش داده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری گویای این است که، نانو ذرات اصلاح نشده به شکل کروی می‌باشند، درحالی‌که نانوذرات اصلاح شده از حالت کروی خارج شده‌اند. پس از اصلاح نانوذرات، فواصل میان آن‌ها افزایش می‌یابد و محل اتصال ذرات با یکدیگر روشن‌تر از سایر قسمت‌ها می‌باشد که به نظر می‌رسد این پدیده حاصل از ایجاد لایه سیلان اطراف و یا بین ذرات می‌باشد بعلاوه نانوذرات اصلاح شده پخش یکنواختی در ماتریس بسیاری دارند. از لحاظ تئوری، یک لایه روی سطح پرکننده می‌بایست تشکیل شود، اما در واقعیت به دلیل اینکه امکان واکنش گروه‌های سیلان با یکدیگر نیز وجود دارد، ممکن است الیگومرها با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح پرکننده واکنش داده باشند. در نانو کامپوزیت‌هایی که حاوی نانوذرات اصلاح شده هستند، معمولاً نانوذرات به طور یکنواخت در ماتریس بسیاری



شکل ۱) طیف FTIR

(a) پلی‌متیل‌متاکریلات خالص، (b) پلی‌متیل‌متاکریلات/سیلیکا

یا گروه‌های عاملی CH_2 ، $\text{O}=\text{C}$ ، می‌باشد [۲۵]. نوار مشاهده شده در ناحیه 480 cm^{-1} مربوط به $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ نوار ظاهر شده در 11039 cm^{-1} پیوندکشی Si-O-Si می‌باشد و نوار جذبی در ناحیه 1950 cm^{-1} مرتبط به گروه عاملی Si-OH می‌باشد. نوار مشاهده شده در $1193-1242 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه $\text{Si-CH}_2\text{-R}$ می‌باشد.

۲(۱(۳) بررسی جرم مولکولی

وزن مولکولی پلی‌متیل‌متاکریلات استخراج شده از نانوکامپوزیت توسط کروماتوگرافی ژل تراوایی بررسی شده است. در این بررسی حضور دی‌اکسیدسیلیسیم بر وزن مولکولی و اندیس بس پاشیدگی^۱ بسیار تاثیر به‌سزایی داشته است. متوسط وزنی جرم مولکولی، متوسط عددی وزن مولکولی و اندیس بس پاشیدگی، پلی‌متیل‌متاکریلات خالص و نانوکامپوزیت/سیلیکا در جدول ۱، لحاظ شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، متوسط عددی وزن مولکولی، نانوکامپوزیت پلی‌متیل‌متاکریلات/سیلیکا در مقایسه با پلی‌متیل‌متاکریلات خالص کاهش یافته است، در حالی که متوسط وزنی جرم مولکولی، نانوکامپوزیت پلی‌متیل‌متاکریلات/سیلیکا تا حدودی افزایش یافته است، همچنین اندیس بس پاشیدگی در نانوکامپوزیت حاصله نسبت به پلی‌متیل‌متاکریلات خالص افزایش یافته است. نمودار ۲ اثر نانوذرات سیلیکا بر روی وزن مولکولی هموپلیمر پلی‌متیل‌متاکریلات و نانوکامپوزیت‌های آن را نشان می‌دهد.

جانیپینگ و همکارانش [۱۲]، طی تحقیقات خود نتیجه گرفتند در نانوکامپوزیت محتوی ۱٪ و ۳٪ وزنی نانوذرات سیلیکا متوسط وزنی جرم مولکولی و بسپاشیدگی آن کاهش یافته است و این موضوع را این‌گونه توجیه نمودند که مقادیر دی‌اکسید سیلیسیم تاثیر به‌سزایی بر روی وزن مولکولی بسیار استخراج شده داشته است. زمانی که مقدار

1 Polydispersity indices(PDI)

جدول ۱) Mw, Mn, PDI پلی متیل متاکریلات خالص و نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات/ سیلیکا

| نمونه | متوسط وزنی جرم مولکولی (Mw) | متوسط عددی وزن مولکولی (Mn) | اندیس بس پاشیدگی (PDI) |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| PMMA Pure | $4/9339 \times 10^4$ | $2/5824 \times 10^4$ | ۱/۹۱۰۲ |
| PMMA/SiO ₂ | $5/7525 \times 10^4$ | $2/1708 \times 10^4$ | ۲/۶۴۹۹ |

۳(۳) بررسی خواص حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلی متیل متاکریلات/

سیلیکا

۳(۳) (۱) آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی

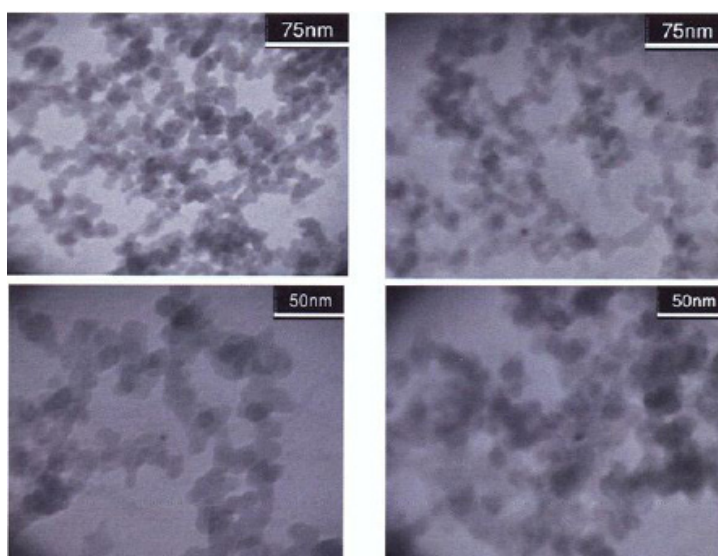
در نمودار ۵ نتایج گرماسنجی روبشی تفاضلی پلی متیل متاکریلات خالص و نانوکامپوزیت آورده شده است. نقاط دمای انتقال شیشه ای در پلی متیل متاکریلات خالص و نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات/ سیلیکا به ترتیب 113°C و 119°C می باشد و نشان دهنده ی آن است که با افزودن نانوذرات سیلیکا، دمای انتقال شیشه ای نانوکامپوزیت افزایش یافته است و بعلت وجود برهمکنش های فیزیکی / شیمیایی نانوذرات- بسیار، باعث محدود شدن حرکت زنجیرهای بسیاری در اطراف نانوسیلیکا می شود [۱۴،۱۵]. علاوه براین به علت ماهیت معدنی نانوذرات سیلیکا و وجود این ذرات در سیستم و افزایش فصل مشترک بین بسیار و سطح ذرات موجب کاهش فضای خالی بین زنجیرها و در نتیجه افزایش دمای انتقال شیشه ای می شود.

پراکنده شده‌اند، درحالی‌که در نانوکامپوزیت‌هایی که شامل نانوذرات اصلاح نشده می باشند به کلوخه شدن تمایل وجود دارد [۱۲،۲۶].

۳(۲) بررسی خواص نوری نانوکامپوزیت‌ها پلی متیل متاکریلات/

سیلیکا

نمونه‌هایی از پلی متیل متاکریلات بطور ۴۰٪ در حلال زایلن حل و در قالبی به ابعاد $2 \times 4 \text{ cm}^2$ و به عمق ۲ میلی‌متر فیلم آزاد تهیه شد. در نمودار ۴ نتایج آزمون عبوردهی و میزان شفافیت ملاحظه می گردد. این نتایج نشان دهنده ی آن است که در پلی متیل متاکریلات خالص میزان عبوردهی نور، از نانوکامپوزیت حاصله بیشتر می باشد، بعلاوه این مقدار در نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات اصلاح شده بیشتر از نانوکامپوزیت محتوی نانوذرات اصلاح نشده می باشد، که این نتایج ناشی از وجود ذرات سیلیکا و تجمعات حاصل از آن و در نتیجه انحراف نور می باشد. در نانوذرات اصلاح شده به دلیل قابلیت انحلال ذرات در تکپار و در نتیجه کوچکتر بودن این ذرات نسبت به نانوذرات اصلاح نشده انحراف نور کمتر می باشد. با توجه به ارتباط میزان عبوردهی و شفافیت می توان نتیجه گرفت که در نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات اصلاح شده شفافیت آن بیشتر از نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات اصلاح نشده می باشد. نتایج این آزمون با نتایج ارائه شده توسط Sugimoto [۱] مطابقت داشت.



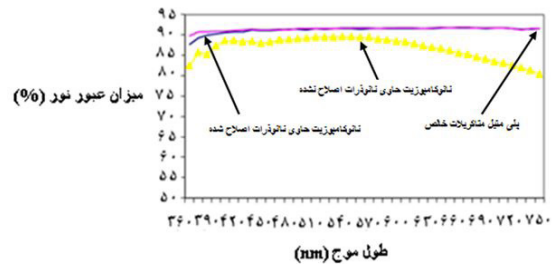
شکل ۳) تصاویر TEM (الف) نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده (ب) نانوذرات سیلیکای اصلاح شده

۵) تشکر و قدردانی

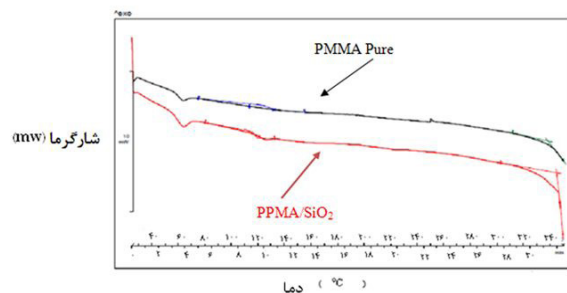
از مسئولین محترم پژوهشکده رنگ و پلیمر و کارکنان شرکت سیماب زرین و تاک رزین به خاطر پشتیبانی‌های مادی و معنوی آنها تشکر و قدردانی می‌شود.

۶) مراجع

- [1] Sugimoto H, Daimatsu K, Nakanishi E and Ogasawara Y., Preparation and properties of poly(methylmethacrylate)-silica hybrid materials incorporating reactive silica nanoparticles, J. polymer , 47, 2006, 3705
- [2] Qutubuddin S. and Fu X, Full talk polymer intercalated clay nanocomposite changed, Nano surface chemistry, 7, 2002, 653-673.
- [3] Size effect of silica nanoparticles on thermal decomposition of PMMA. J Thermal Anal Calorim, 99, 2010, 21-26.
- [4] Fu H.P, Hong R.Y, Zhang Y, J Li, H. Z, Xu B. Preparation and properties investigation of PMMA/Silica composites derived from silicic acid, Polym. Adv. Techno, 20, 2009, 84-91.
- [5] Zheng, Y. P.; Zheng, Y.; Ning, R. C. Effects of nanoparticles SiO₂ on the performance of nanocomposites, Mater. Lett, 57, 2003, 2940-2944.
- [6] Qiang X, Chunfang Z, Zun Y and Yuan C S. The effects of polymer/nanofiller interactions on the dynamical mechanical properties of PMMA/CaCO₃ composites prepared by microemulsion template, J. Appl. Polym. Sci, 91, 2004, 2739-2749.
- [7] M. Lira-Cant' and P. Gómez-Romero, Electrochemical and Chemical Synthesis of the Hybrid Organic- Inorganic Electroactive Material Formed Phosphomolybdate and Polyaniline. Application as Cation-Insertion Electrodes, Chem. Mater, 10, 1998, 698-704.
- [8] Y. Wang and N. Herron. Semiconductor nanocrystals in carrier-transporting polymers: Charge generation and charge transport [ELSEVIER Journal of Luminescence, 70, 1996, 48-59.



شکل ۴) نمودار عبوردهی پلی‌متیل‌متاکریلات محتوی نانوذرات اصلاح شده و اصلاح نشده اندازه‌گیری شده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر



شکل ۵) نمودار DSC الف) پلی‌متیل‌متاکریلات خالص ب) نانو کامپوزیت پلی‌متیل‌متاکریلات/سیلیکا

۴) نتیجه‌گیری

در این پژوهش تکپار متیل‌متاکریلات در حضور عامل سطح فعال پلی‌وینیل‌پیرولیدون و آغازگر AIBN توسط روش بسپارش تعلیقی وارد واکنش شد.

زمانی که از پلی‌وینیل‌پیرولیدون ۳۰^۱ استفاده شد، میزان بازدهی تولید پلی‌متیل‌متاکریلات تا ۷۳٪ کاهش یافت. هنگامی که دور همزن در ۶۰۰ rpm تنظیم گردید محصول، دانه‌هایی با اندازه درشت تر بود. این آزمایش با پلی‌وینیل‌پیرولیدون با جرم مولکولی ۳۰ و آغازگر بنزوئیل‌پراکساید^۲ نیز انجام شد که به درشت‌تر شدن ذرات انجامید. در ساختار این بسپار از نانوسیلیکای اصلاح شده استفاده گردیده و پخش یکنواخت آن توسط میکروسکوپ الکترونی^۳ عبوری مورد تأیید قرار گرفت. بسپار محتوی نانوسیلیکای حاصله علاوه بر شفافیت و راندمان عبوردهی نور بالا، دمای انتقال شیشه‌ای بالا نیز دارد که حاکی از شفافیت آن در کاربردهایی مثل صنایع روکش می‌باشد. نتایج این تحقیق حاکی از آن است که، حضور نانوسیلیکای اصلاح شده منجر به افزایش جرم مولکولی بسپار حاصله گردیده است.

- 1 Polyvinyl pyrolidone (PVP30)
- 2 Benzoiil Peroxide
- 3 Transmission Electron Microscopy (TEM)

- [16] H. W. Coover and J. M. McIntyre Jr. in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", (H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz Eds.), Vol. 1, pp.234-263, John Wiley and Sons, New.
- [17] Hu Y. H, Chen C. Y, Wang C. C. Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources. *Polym Degrad Stabil*, 84, 2004, 545.
- [18] Chen M, Wu L. M, Zhou S. X, You B. "Synthesis of Raspberry-like PMMA/SiO₂ Nanocomposite Particles via a Surfactant-free Method. *Macromolecules*, 37, 2004, 9613-9619.
- [19] Xu P, Wang H. T, Tong R, Du Q. G, Zhong W. Preparation and morphology of SiO₂/PMMA nano-hybrids by microemulsion polymerization *Colloid Polym Sci*, 284, 2006, 755.
- [20] Hong R. Y, Fu H. P, Zhang Y. J, Liu L, Wang J, Li H. Z, Zheng Surface-modified silica nanoparticles for reinforcement of PMMA. *J Appl Polym Sci*, 105, 2007, 2176-2184.
- [21] Xiong M.N, You B, Zhou S.X, Wu L.M. Study on acrylic resin / Titinia Organic-Inorganic Hybrid Materials Prepared by the Sol-Gel Process", *Polymer* 45, 2004, 2967-2976.
- [22] Kim S. S, Park T. S, Shin B. C, Kim Y. B. Polymethylmethacrylate/ montmorillonite nanocomposite beads through a suspension. *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2005, 2340-2349.
- [23] Huang, X. Y., Brittain, W. Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization *J. Macromolecules*. 34, 2001, 3255-3260.
- [9] Multihollow structured poly (methyl methacrylate)/silver nanocomposite microspheres prepared by suspension polymerization in the presence of dual of dispersion agents. *Colloid Polym Sci*, 286, 2008, 1379-1385.
- [10] Shahazada A, Sharif A and Agnihotry S .A. Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methylmethacrylate) nanocomposites. *Bull. Mater. Sci*, 30, 2007, 31-35.
- [11] Jeong H.Y, Han D.G. Low Temperature Suspension Polymerization of Methyl Methacrylate for the preparation of High Molecular Weight Poly(methyl methacrylate) Silver Nanocomposite Microspheres. *Fibers and Polymers*, 6, 2005, 277-283.
- [12] Zheng J, Zhu R. Synthesis and characterization of PMMA/SiO₂ nanocomposites by In Situ Suspension polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 2010, 1975-1981.
- [13] Gao Z, Xie W, Hwu J. M, Wells L and Pan W. P. The characterization of organic modified montmorillonite and its filled PMMA nanocomposite. *J. Therm. Anal. Cal*, 64, 2001, 467-475.
- [14] Stojanovic D, Orlovic A, Markovic S, Radmilovic V, Petar S, Uskokovic and Aleksic R. Nanosilica/PMMA composites obtained by the modification of silica nanoparticles in a supercritical carbon dioxide-ethanol mixture. *J Mater Sci*, 44, 2009, 6223-6232.
- [15] Tang E, Cheng G and Ma X. Powder Technol. Preparation of nano-ZnO/PMMA composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide nanoparticles, 161,2005, 209-214.

- [24] Khaled S. M, Sui R. H, Charpentier P. A, Rizkalla A. S. Synthesis of TiO_2 /PMMA nanocomposite: using methacrylic acid as a coupling agent *Langmuir*, 23, 2007, 3988-3995.
- [25] Zhu A, Cai A, Yu Z, Zhou W. Film characterization of poly (styrene-butylacrylate-acrylic acid)-silica nanocomposite. *J. Colloid Interface Sci*, 322, 2008, 51-58.
- [26] Etienne S, Becker C, Becker C, Ruch D, Grignard B, Cartigny G, Detrembleur C, Calberg C, and Jerome R. Effects of incorporation of modified silica nanoparticles on the mechanical and thermal properties of PMMA. *Jornal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87, 2007, 101-104.