

تهیه و تعیین ویژگی‌های نانوسیلیکای تهیه شده به روش رسوب گیری

حمیده کلاهدوزان^{۱*}، سید سعید نوری خراسانی^۲، سید منصور بیدکی^۱، صدیقه واعظی فر^۲

۱- گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، دانشگاه یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶

۳- شرکت شیمیایی فدک، شهرک علمی و تحقیقاتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۶۶۶-۸۴۱۵۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۲/۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۳/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۳/۲۸

چکیده

در این تحقیق نانوذرات سیلیکا به روش رسوب‌گذاری نیمه پیوسته تهیه شد. تأثیر عوامل مختلف مانند زمان واکنش، غلظت محلول واکنش‌گرها و pH بر ویژگی‌های جذب روغن و مساحت سطح ویژه نانوذرات سیلیکای تهیه شده در قالب یک طرح آزمون سه عاملی با دو سطح در هر عامل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آماری نشان داد که مهمترین عامل تأثیرگذار بر ویژگی جذب روغن نمونه‌ها، اثر متقابل pH و زمان واکنش است و هر سه عامل زمان واکنش، غلظت محلول واکنش‌گرها و pH بر میزان مساحت سطح ویژه نمونه‌های تهیه شده مؤثر می‌باشند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان‌دهنده تهیه موفقیت‌آمیز نانوذرات سیلیکا با اندازه کمتر از ۲۰ nm است که قدرت متوسط جذب روغن آنها در حدود ۲۳۵ g/۱۰۰ g می‌باشد. سطح مخصوص نانوذرات تهیه شده توسط آزمون BET اندازه‌گیری شد و میانگین آن برابر با ۲۳۰ m²/g بود. آزمون ترموگراویمتری (TGA) نشان داد که چگالی سطحی گروه‌های هیدروکسیل موجود بر سطح نانوسیلیکا برابر با ۱۵ nm⁻² می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوسیلیکا، رسوب‌گیری، تهیه نانوذرات، مساحت سطح ویژه ذره‌ها، جذب روغن.

Synthesis and Characterization of Nanosilica Prepared by Precipitation Method

H. Kolahduzan*, S. S. Nuri Khorasani, S. M. Bidoki, S. Vaezifar

Abstract

In this work silica nanoparticles were synthesized in a semi-continuous precipitation method. The effects of reaction time, concentration of reactants and pH were investigated on oil absorption and specific surface area (SSA) of synthesized nanoparticles in a full factorial design of experiment (DOE) with three parameters. In this design, each parameter was investigated in two levels. The reaction time and pH were main parameters that affecting on particles oil absorption. BET results showed that all of the three parameters could significantly affect the specific surface area of the product. Morphology and particle size distribution of precipitated nanosilica were investigated using transmission electron microscopy. The particle size of the synthesized silica nanoparticles was observed to be smaller than 20 nm. The average specific surface was found to be of 230 m²/g and average oil absorption 235 g/100 g. The thermogravimetric analysis result showed that the total silanol density in the nanosilica was 15 nm⁻². J. Color Sci. Tech. 2(2008), 57-66. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keyword: Nanosilica, Precipitation method, Nanoparticle synthesis, Specific surface area, Oil absorption.

۱- مقدمه

جدا می‌شود و پس از آن گروه‌های هیدروکسیل سطحی متراکم^۲ شده و آب آزاد می‌کنند. با توجه به اینکه این دو لایه آب سطحی در دمای ۱۷۰-۲۰۰ °C تبخیر می‌شود و افزایش دمای بالاتر از این بازه مربوط به حذف گروه‌های سیلانول سطحی است می‌توان از طریق کاهش وزن نمونه در دماهای مختلف چگالی سطحی گروه‌های هیدروکسیل را به دست آورد [۶].

عوامل گوناگونی بر ویژگی‌های نهایی محصول سیلیکا تأثیرگذار هستند که در این تحقیق با استفاده از یک روش آماری سه عامل تأثیرگذار مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

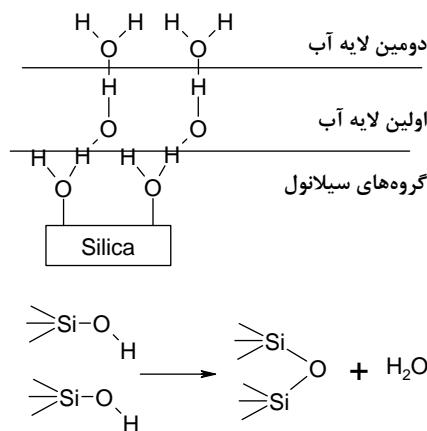
طراحی آزمایش‌ها مطالعه و بررسی همزمان چندین متغیر فرآیند است که با ترکیب آنها در یک مطالعه به جای انجام مطالعات جداگانه برای هر یک از آنها تعداد آزمایش‌های مورد نیاز را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد و در نتیجه درک بهتری از متغیرهای اثرگذار بر فرآیند ارائه می‌دهد.

طرح آزمایش به مجموعه‌ای از آزمایش‌ها گفته می‌شود که برای بررسی تأثیر متغیرهای فرآیند بر متغیر پاسخ طبق یک طرح آماری انجام می‌شوند. اگر طرح ارائه شده شامل کلیه ترکیب‌های ممکن برای سطوح عامل‌های انتخاب شده باشد، آن را یک طرح عاملی کامل می‌نامند. در صورتی که در یک طرح، سه عامل در دو سطح مورد بررسی قرار گیرد یک طرح ۲^۳ تشکیل می‌شود (عدد ۲ در پایه تعداد سطوح و عدد ۳ در توان تعداد عامل‌ها را نشان می‌دهد). یک ترکیب آزمایشی، ترکیب مشخصی از سطوح عامل مورد نظر می‌باشد. در یک طرح آزمون معمولاً هر یک از آزمایش‌ها حداقل دو بار تکرار می‌شوند و زمانی که یک آزمایش تکرار نشود برای

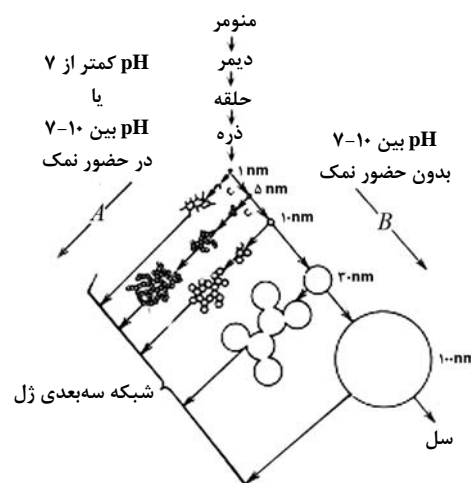
سیلیکا در صنایع رنگ به طور گسترده‌ای به عنوان افزایش‌دهنده گرانروی و مات‌کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱،۲]. با کاهش اندازه ذرات این ماده و افزایش مساحت سطح ویژه آن، ویژگی‌های رنگ بهبود می‌یابد [۳]. نانوذرات سیلیکا جزو اولین نانوذرات تهیه شده توسط بشر بوده است [۴]. در سال ۱۶۴۰ اولین گزارش تهیه سیلیکای آمورف به روش رسوب‌گیری در حضور عوامل قلیایی و در پی آن خنثی‌سازی با اسید منتشر شد [۵]. به طور کلی سیلیکا از دو روش کلی فاز گازی و فاز مایع به دست می‌آید. سیلیکای ناشی از فاز گاز یا سیلیکای پیروژنیک^۱ بسیار خالص و بیش از ۹۹٪ می‌باشد [۱]. این گونه سیلیکا نسبت به گونه‌های دیگر آن دارای قیمت بالاتر و فناوری تولید پیچیده‌ای است [۲]. سیلیکاهای ناشی از فرآیند در محیط‌های آبی شامل سیلیکای کلئیدی، سیلیکای تهیه شده از فرآیند سل - ژل، امولسیون و سیلیکای حاصل از فرآیند رسوب‌گیری است.

به طور کلی می‌توان گفت که سیلیکای آمورف شامل مجموعه‌ای از ذرات کوچک است که از طریق پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی به یکدیگر متصل و ذرات بزرگتری را تشکیل می‌دهند. مراحل رشد سیلیکا از ذرات کوچک کلئیدی تا ذراتی در حدود ۱۰۰ nm در شکل ۱ ارائه شده است [۵].

نانوسیلیکا بر اساس ساختار موجود و مطابق شکل ۲ دارای دو لایه سطحی آب است که به گروه‌های هیدروکسیل سطحی سیلیکا متصل می‌باشند. در اثر حرارت در ابتدا این دو لایه آب از سطح سیلیکا



شکل ۲: لایه‌های سطحی آب در نانوسیلیکا و نحوه متراکم شدن گروه‌های هیدروکسیل سطحی با دما [۶].



شکل ۱: مراحل رشد ذرات سیلیکا (A) ذره‌ها در یک ساختار سه‌بعدی توده شده و ژل ایجاد می‌شود (در محلول اسیدی و در حضور نمک الکترولیت) (B) ذره‌ها در سل با کاهش تعداد آنها رشد می‌کنند [۵].

به ترتیب با + و - مشخص شده است به دست آمد. همچنین طرح کامل سه عاملی برای انجام هشت آزمایش مطابق با شرایط بیان شده در جدول ۱ طراحی گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

مواد شیمیایی سیلیکات سدیم ۳۷٪ (شرکت سیلیکات گستر اصفهان) و اسید سولفوریک ۹۸٪ (شرکت مواد آزمایشگاهی مجللی) مورد استفاده قرار گرفتند. از دستگاه‌های راکتور استیل دو جداره با الکتروود pH متر به همراه میله همزن (شکل ۳)، پمپ دوزینگ، سانتریفیوژ، آسیاب گندله بازکن (شرکت فدک [۸])، دستگاه مونوسرب^۲ (آزمون BET^۱)، ترموگراویمتر (پرکین - المر)^۴ و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۵ نیز استفاده شد.

- 1- Pareto
- 2- Monosorb
- 3- Brunauer-Emmett-Teller
- 4- Perkin-Elmer
- 5- Transmission electron microscopy

تحلیل نتایج از روش تحلیل آمایش‌های بدون تکرار استفاده خواهد شد. این وضعیت یکی از شرایط معمول در بحث طراحی آزمایش‌ها می‌باشد که به علت هزینه زیاد برخی از آزمایش‌های خاص، مورد توجه قرار گرفته است [۷].

ویژگی‌های نهایی محصولات سیلیکای رسوبی مانند اندازه، توزیع اندازه، تجمع و مساحت سطح ویژه ذرات به عواملی مانند ترکیب و غلظت مواد واکنش‌دهنده، نحوه و سرعت انجام واکنش، دما، pH، شدت هم‌زدن سیال تحت واکنش و کیفیت خردایش نهایی نمونه بستگی دارد [۱].

در این تحقیق ابتدا مطالعات لازم برای تعیین دمای مناسب، نوع مواد اولیه و نحوه انجام واکنش صورت گرفت. برای تعیین چگونگی تأثیر عوامل غلظت واکنش‌گرها، pH محیط و سرعت انجام واکنش نیز از یک طرح سه‌عاملی کامل استفاده شد. هر یک از این عوامل در دو سطح که با استناد به کار محققین دیگر به دست آمد مورد بررسی قرار گرفت [۷-۱۵]. بررسی نتایج از طریق اندازه‌گیری اثرات و رسم نمودار پاراتو^۱ برای عوامل و اثرات متقابل آنها انجام پذیرفت. برای مطالعه میزان تأثیرگذاری عوامل و اثرات متقابل آنها از متوسط‌گیری نتایج در سطوح بالا و پایین عوامل استفاده شد. تأثیر هر عامل از تفاضل مقادیر متوسط در سطح بالا و سطح پایین که در جدول ۱

جدول ۱: طراحی آزمایش‌های مربوط به تهیه نانوسیلیکا.

| زمان | | سطوح زمان و غلظت | | سطوح pH |
|--------------|--------------|------------------|-------|---------|
| ۳۰ دقیقه (+) | ۱۵ دقیقه (-) | غلظت | غلظت | |
| +,+,- | +,+,- | +,+,- | -,+,- | ۸,۴ (-) |
| +,+,+ | +,+,- | +,+,- | -,+,- | ۹ (+) |



(ب)



(الف)

شکل ۳: (الف) راکتور تهیه نانوسیلیکا و (ب) میله همزن.

۲-۲- روش کار

تأثیرگذار بر فرآیند به صورت جداگانه برای داده‌های جذب روغن و مساحت سطح ویژه در جداول ۳ و ۴ ارائه شده‌اند.

بر اساس نتایج به دست آمده از جداول ۳ و ۴، نمودار پاراتو اثرات در شکل‌های ۴ و ۵ رسم شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، تأثیر متقابل اثرات زمان و pH دارای بیشترین اثر بر روی جذب روغن نمونه‌های نانوسیلیکا می‌باشد و پس از آن عامل زمان و تأثیر متقابل غلظت و pH در مرتبه‌های دوم و سوم قرار دارند.

شکل ۵ نشان می‌دهد که عوامل زمان، غلظت واکنش‌گرها و pH همگی بر مؤلفه پاسخ مساحت سطح ویژه مؤثر هستند، ولی هیچ یک از تأثیرات متقابل به تنهایی بر این متغیر وابسته مؤثر نیستند.

نمودار تغییرات جذب روغن نمونه‌ها با توجه به جدول ۵، در شکل ۶ رسم شده است. شکل ۶ نشان می‌دهد که در pH برابر با ۸٫۴ با افزایش زمان واکنش از سطح ۱۵ دقیقه به سطح ۳۰ دقیقه، جذب نمونه‌ها کاهش و در pH برابر با ۹ با افزایش زمان واکنش در این دو سطح، جذب نمونه‌ها افزایش یافته است. برای بررسی علت این پدیده، باید مکانیسم تشکیل رسوب درحین تهیه نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گیرد.

با توجه به شکل ۱ در مرحله رشد برای تبدیل ذرات کلئیدی به ذراتی با اندازه ۱۰۰ نانومتر، در ابتدا ذرات کلئیدی گروه‌های^۴ اولیه تشکیل می‌دهند که به علت تمایل بالای جذب ذرات در هر مرحله رشد، امکان به هم پیوستن ذرات جداگانه و ایجاد شبکه سه‌بعدی یکپارچه یا حالت ژل وجود دارد [۱۳-۹].

برای انجام آزمایش‌ها، راکتور استیل دوجداره با الکتروود pH متر ساخته شد. محلول‌های سیلیکات و اسید با نسبت حجمی ۵ به ۱ به تدریج در زمان‌های مشخص برای واکنش به بستر واکنش افزوده و به هنگام انجام واکنش دما در ۸۰ °C تنظیم شد. محلول سیلیکات با پمپ دوزینگ به محیط واکنش وارد و pH محیط به وسیله محلول اسید ورودی تنظیم گردید. دوغاب به دست آمده با سانتیفریوژ جدا شد و ۳ بار با ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ۴۰ °C شستشو داده شد. سپس در ۱۰۵ °C به مدت ۱۵ ساعت خشک گردید. سرانجام گندله‌های^۱ خشک شده با آسیاب گندله بازکن^۲ خرد شد و برای انجام آزمون‌های کنترل کیفیت مورد استفاده قرار گرفت.

جذب روغن همه نمونه‌های تهیه شده مطابق طرح آزمون بر اساس استاندارد ASTM D281-95 و مساحت سطح ویژه آنها با آزمون BET اندازه‌گیری شدند. با توجه به میزان جذب روغن و مساحت سطح ویژه، نمونه شماره ۳ (جدول ۲) برای آزمون ترموگراویمتری به عنوان نماینده مورد بررسی قرار گرفت. برای ایجاد امکان مقایسه نتایج آماری با نتایج آزمایشگاهی از نمونه‌های ۲ و ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری تهیه گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج جذب روغن و مساحت سطح ویژه با کاربرد DOE^۳

جدول ۲ نتایج حاصل از بررسی تأثیر تغییرات ایجاد شده در غلظت واکنش‌گرها، pH و سرعت واکنش را بر ویژگی‌های محصول نانوسیلیکای تهیه شده از انجام هشت آزمون، مطابق با طرح آزمایش جدول ۱ نشان می‌دهد. نتایج حاصل از بررسی اثر پارامترهای

جدول ۲: نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها.

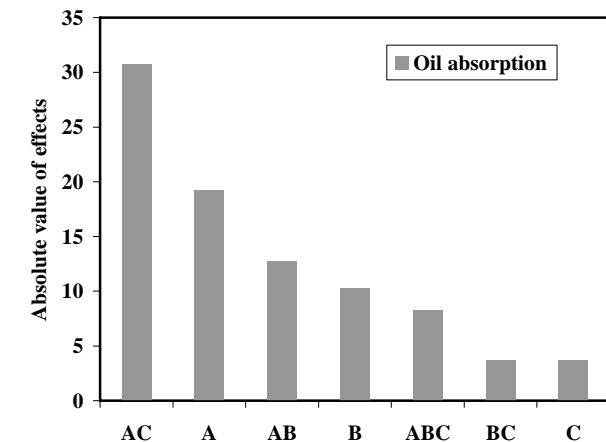
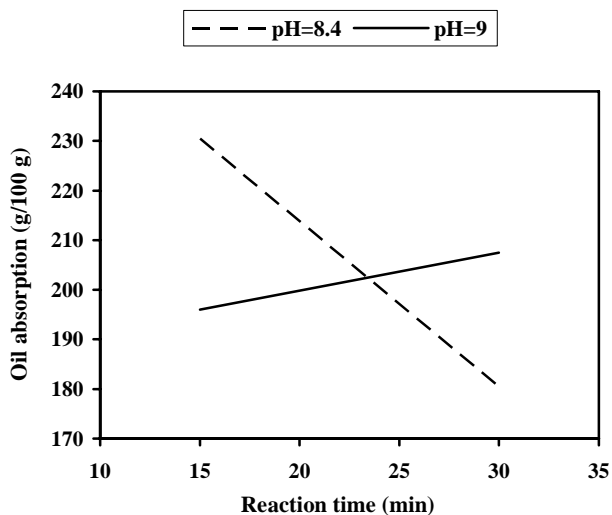
| شماره آزمایش | کد DOE | غلظت محلول‌ها (%) | pH | مدت زمان واکنش (min) | متوسط جذب روغن g/100 g sample | مساحت سطح m ² /g |
|--------------|--------|-------------------|-----|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| ۱ | -,-,- | ۹٫۹ | ۸٫۴ | ۱۵ | ۲۲۷ | ۲۲۷ |
| ۲ | -,+,- | ۱۱٫۹ | ۹ | ۱۵ | ۱۹۸ | ۲۰۳ |
| ۳ | -,+,- | ۱۱٫۹ | ۸٫۴ | ۱۵ | ۲۳۴ | ۲۶۲ |
| ۴ | -,-,+ | ۹٫۹ | ۹ | ۱۵ | ۱۶۳ | ۲۲۷ |
| ۵ | +,-,+ | ۹٫۹ | ۹ | ۳۰ | ۱۹۷ | ۲۶۳ |
| ۶ | +,-,- | ۹٫۹ | ۸٫۴ | ۳۰ | ۲۱۳ | ۲۳۱ |
| ۷ | +,-,- | ۱۱٫۹ | ۸٫۴ | ۳۰ | ۱۹۵ | ۲۸۵ |
| ۸ | +,-,- | ۱۱٫۹ | ۹ | ۳۰ | ۲۰۲ | ۲۵۴ |

جدول ۳: تحلیل نتایج آزمون جذب روغن نمونه‌های نانوسیلیکای تهیه شده بر اساس جدول ۱.

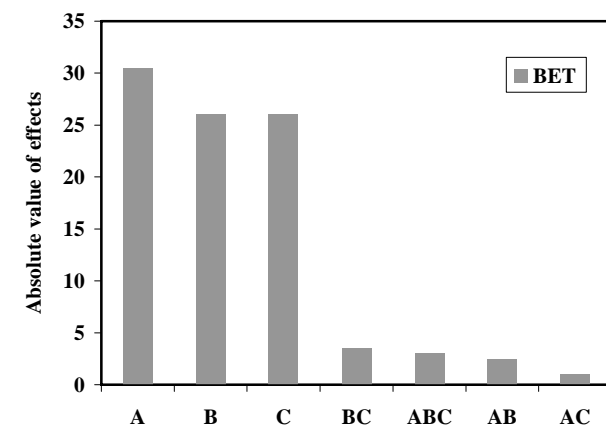
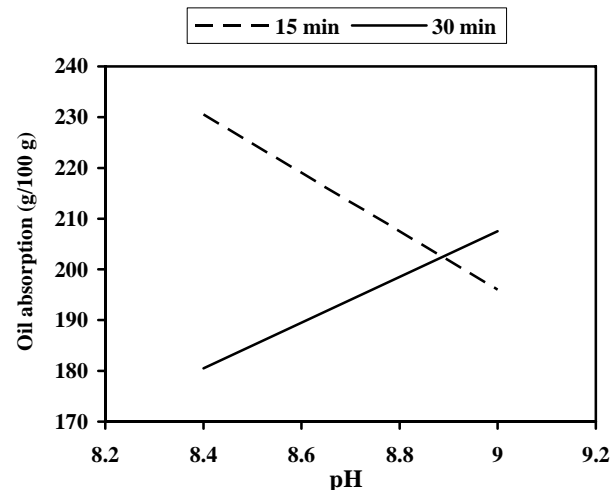
| میانگین جذب روغن \bar{Y} | ABC | BC | AC | AB | غلظت | | زمان | شماره آزمایش |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------------------|
| | | | | | pH | C | B | |
| ۲۲۷ | - | + | + | + | - | - | - | ۱ |
| ۱۹۸ | + | + | - | - | - | - | + | ۲ |
| ۲۳۴ | + | - | + | - | - | + | - | ۳ |
| ۱۶۳ | - | - | - | + | - | + | + | ۴ |
| ۱۹۷ | + | - | - | + | + | - | - | ۵ |
| ۲۱۳ | - | - | + | - | + | - | + | ۶ |
| ۱۹۵ | - | + | - | - | + | + | - | ۷ |
| ۲۰۲ | + | + | + | + | + | + | + | ۸ |
| | ۸۳۱ | ۸۲۲ | ۸۷۶ | ۷۸۹ | ۸۰۷ | ۷۹۴ | ۷۷۶ | $\sum Y^+$ |
| | ۷۹۸ | ۸۰۷ | ۷۵۳ | ۸۴۰ | ۸۲۲ | ۸۳۵ | ۸۵۳ | $\sum Y^-$ |
| | ۲۰۸,۷۵ | ۲۰۵,۵ | ۲۱۹ | ۱۹۷,۲۵ | ۲۰۱,۷۵ | ۱۹۸,۵ | ۱۹۴ | \bar{Y}^+ |
| | ۱۹۹,۵ | ۲۰۱,۷۵ | ۱۸۸,۲۵ | ۲۱۰ | ۲۰۵,۵ | ۲۰۸,۷۵ | ۲۱۳,۲۵ | \bar{Y}^- |
| $\bar{Y} = 203,63$ | ۸,۲۵ | ۳,۷۵ | ۳۰,۷۵ | -۱۲,۷۵ | -۳,۷۵ | -۱۰,۲۵ | -۱۹,۲۵ | اثر $\bar{Y}^+ - \bar{Y}^-$ |

جدول ۴: تحلیل نتایج آزمون BET نمونه‌های نانوسیلیکای تهیه شده بر اساس جدول ۱.

| میانگین مساحت سطح \bar{Y} | ABC | BC | AC | AB | غلظت | | زمان | شماره آزمایش |
|-----------------------------------|-------|--------|-------|--------|--------|------|--------|-----------------------------|
| | | | | | pH | C | B | |
| ۲۲۷ | - | + | + | + | - | - | - | ۱ |
| ۲۰۳ | + | + | - | - | - | - | + | ۲ |
| ۲۶۲ | + | - | + | - | - | + | - | ۳ |
| ۲۲۷ | - | - | - | + | - | + | + | ۴ |
| ۲۶۳ | + | - | - | + | + | - | - | ۵ |
| ۲۳۱ | - | - | + | - | + | - | + | ۶ |
| ۲۸۵ | - | + | - | - | + | + | - | ۷ |
| ۲۵۴ | + | + | + | + | + | + | + | ۸ |
| | ۹۸۲ | ۹۶۹ | ۹۷۴ | ۹۷۱ | ۱۰۳۳ | ۱۰۲۸ | ۹۱۵ | $\sum Y^+$ |
| | ۹۷۰ | ۹۸۳ | ۹۷۸ | ۹۸۱ | ۹۱۹ | ۹۲۴ | ۱۰۳۷ | $\sum Y^-$ |
| | ۲۴۵,۵ | ۲۴۲,۲۵ | ۲۴۳,۵ | ۲۴۲,۷۵ | ۲۵۵,۷۵ | ۲۵۷ | ۲۲۸,۷۵ | \bar{Y}^+ |
| | ۲۴۲,۵ | ۲۴۵,۷۵ | ۲۴۴,۵ | ۲۴۵,۲۵ | ۲۲۹,۷۵ | ۲۳۱ | ۲۵۹,۲۵ | \bar{Y}^- |
| $\bar{Y} = 244$ | ۳ | -۳,۵ | -۱ | -۲,۵ | ۲۶ | ۲۶ | -۳۰,۵ | اثر $\bar{Y}^+ - \bar{Y}^-$ |



شکل ۴: نمودار پاراتو مربوط به اثرات محاسبه شده برای عوامل و تأثیر متقابل آنها بر جذب روغن نمونه.



شکل ۵: نمودار پاراتو مربوط به اثرات محاسبه شده برای عوامل و تأثیر متقابل آنها بر مساحت سطح نمونه.

شکل ۶: اثر متقابل زمان واکنش - pH بر جذب روغن نمونه‌های نانوسیلیکا.

جدول ۵: داده‌های به دست آمده از طرح آزمایش بر اساس دو عامل زمان و pH.

| تغییرات زمان | | تغییرات pH |
|-------------------|-------------------|------------|
| A (زمان) | | |
| ۳۰ (min) + | ۱۵ (min) - | |
| ۱۶۳ و ۱۹۸ | ۲۳۴ و ۲۲۷ | ۸,۴ - |
| $\bar{Y} = 180,5$ | $\bar{Y} = 230,5$ | C (pH) |
| ۲۰۲ و ۲۱۳ | ۱۹۵ و ۱۹۷ | ۹ + |
| $\bar{Y} = 207,5$ | $\bar{Y} = 196$ | |

ذرات در حالت کلئیدی دارای عوامل هیدروکسیل سطحی و در نتیجه بار منفی سطحی هستند که منجر به ایجاد دافعه و پایداری کلئید می‌شوند. در صورتی که تعدادی از گروه‌های عامل سیلوکسان حاضر در سطح ذرات سیلیکا در اثر حضور عوامل مختلفی مانند غلظت محلی بالای مواد واکنش‌دهنده یا وجود الکترولیت به SiO^- تبدیل شوند که عامل رشد شبکه سه‌بعدی و ایجاد ژل را فراهم خواهد کرد [۲]. این پدیده در pHهای بالاتر به دلیل غلظت بالای عوامل هیدروکسیل سطحی بیشتر می‌شود و به همین علت کنترل فرآیند در این موارد حساس‌تر است. سیلیکای رسوبی، گروه‌های نانوذرات به هم پیوسته هستند و به علت ساختار ذره‌ای پایه خود، تخلخل بالایی دارد. در حالی که

ذکر این نکته ضروری است که علیرغم کاهش جذب روغن نمونه‌ها با ایجاد درصدی از ژل، مساحت سطح ویژه نمونه‌های سیلیکا تغییری نمی‌کند. سیلیکاژل‌ها به عنوان موادی با چگالی بالاتر نسبت به رسوب و مساحت سطح خیلی بالا شناخته می‌شوند [۱]. در واقع وجود تعداد زیادی از حفره‌های نانو بر سطح شبکه کلی ژل باعث افزایش مساحت سطح ویژه نمونه‌ها می‌شود.

همان گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود افزایش زمان واکنش منجر به کاهش مساحت سطح ویژه نمونه‌ها می‌گردد. این پدیده به رشد ذرات اولیه تشکیل شده با گذشت زمان، نسبت داده می‌شود که افزایش اندازه ذرات، موجب کاهش مساحت سطح خواهد شد. افزایش pH، مساحت سطح ذرات را افزایش می‌دهد و منجر به ایجاد بار سطحی و دافعه بالاتر در ذرات می‌گردد. در نتیجه اندازه ذرات پایه کاهش می‌یابد. در صورتی که این عامل منجر به ایجاد درصدی از گونه ژل در محصول شود به دلیل بالا بودن ذاتی مساحت سطح در ژل‌ها باز هم مساحت سطح افزایش خواهد یافت. نمودار افزایش مساحت سطح ویژه با افزایش غلظت واکنش‌گرها به این علت است که در حالت کلی، افزایش غلظت منجر به افزایش اندازه ذرات اولیه و به دنبال آن کاهش مساحت سطح می‌گردد [۱۱]. عامل pH سبب افزایش امکان ایجاد ژل در نمونه و افزایش مساحت سطح ویژه نمونه‌های تهیه شده می‌شود.

۳-۲- تصاویر میکروسکوپی

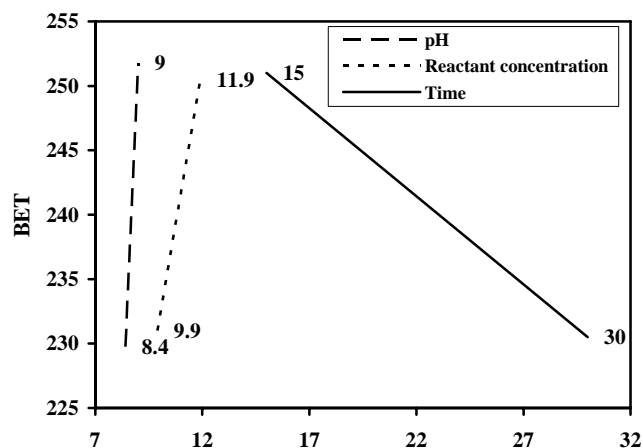
از نمونه‌های ۲ و ۳ به عنوان دو نمونه شاهد از کل نمونه‌ها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری گرفته شد. تصاویر موجود در شکل‌های ۸ تا ۱۰ وجود اندازه ذرات پایه کوچکتر از ۲۰ nm و گروه‌های دارای اندازه ۵۰-۳۰ nm را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، اندازه ذرات پایه و گروه‌ها در نمونه ۳ کمتر از نمونه ۲ می‌باشد در حالی که شدت گروه شدن در نمونه ۳ بیشتر است. این نتیجه با نتایج حاصل از طراحی آزمایش مطابقت دارد که در آن یکی از مهمترین عوامل مؤثر در تغییرات ویژگی‌های نمونه‌ها، زمان انجام واکنش می‌باشد.

تصاویر TEM (شکل‌های ۱۰-۸) نشان می‌دهد با وجود اینکه در نمونه ۲ اندازه ذرات بزرگتر شده ولی خلوص محصول رسوبی در این نمونه بهتر است. زیرا با افزایش زمان واکنش امکان کنترل بهتر شرایط وجود دارد و یکنواختی لحظه‌ای واکنشگرها در محیط واکنش نیز مناسب است.

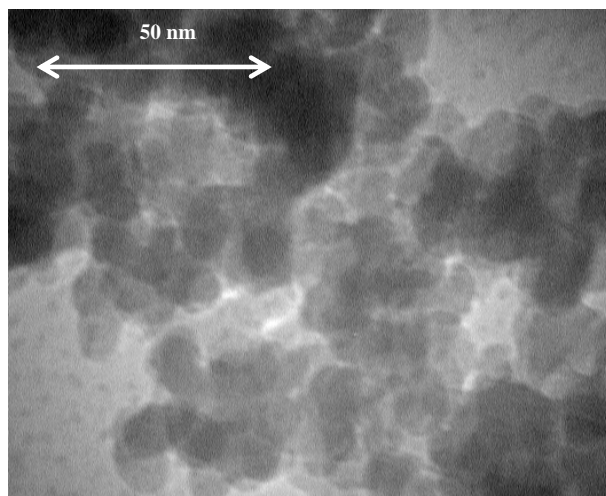
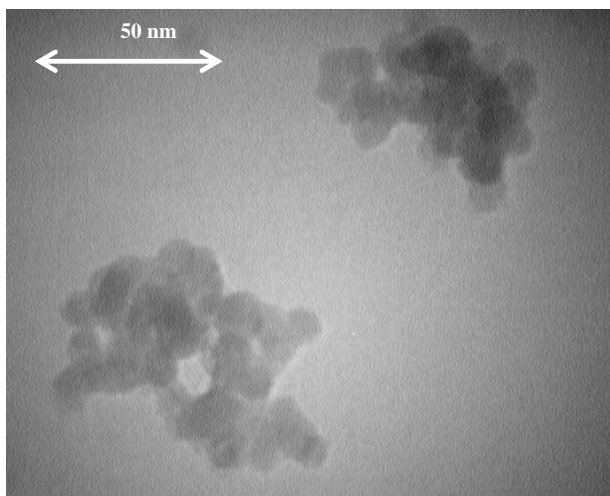
ژل سیلیکا، شبکه پایه یکنواخت و پیوسته دارد و ماده‌ای نانوحفره می‌باشد. وجود ساختار شبکه‌ای این گونه از سیلیکا میزان حفرات داخلی این ماده را کاهش و چگالی ماده را نسبت به رسوب افزایش می‌دهد [۱]. وجود ژل در محصول نهایی را می‌توان از سختی فرآیند فیلتراسیون و وجود درصد بالای رطوبت در کیک تر ماده و کاهش حجم کیک فیلتر بعد از فرآیند خشک شدن تشخیص داد.

نتایج نشان دادند که افزایش جذب ماده در pH برابر با ۹، در اثر افزایش زمان واکنش در دو سطح مورد بررسی را می‌توان به کاهش درصد ژل موجود در محصول بعد از کنترل سرعت افزودن مواد نسبت داد. با توجه به تغییر حالت ماده در محصولات به دست آمده از نظر کیفیت مرحله فیلتراسیون و تغییر حجم کیک در فرآیند خشک شدن این ادعا ثابت می‌شود. در واقع وجود ژل، حجم تخلخل موجود در ماده که فضای درگیر شدن مولکول‌های روغن است را کاهش می‌دهد. در صورت وجود حالت رسوب در دو آزمایش، با افزایش زمان، فرصت برای پایدار شدن ذرات اولیه ایجاد می‌شود و امکان مصرف ذرات اضافه شده افزایش می‌یابد. به این ترتیب، ذرات با اندازه پایه بزرگتری به دست می‌آید. در نتیجه فضای در دسترس و جذب روغن کاهش می‌یابد که این همان پدیده مشاهده شده در pH برابر با ۸,۴ در شکل ۶ است.

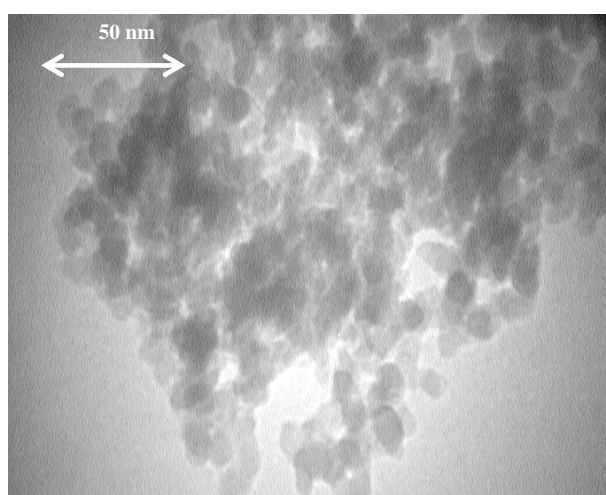
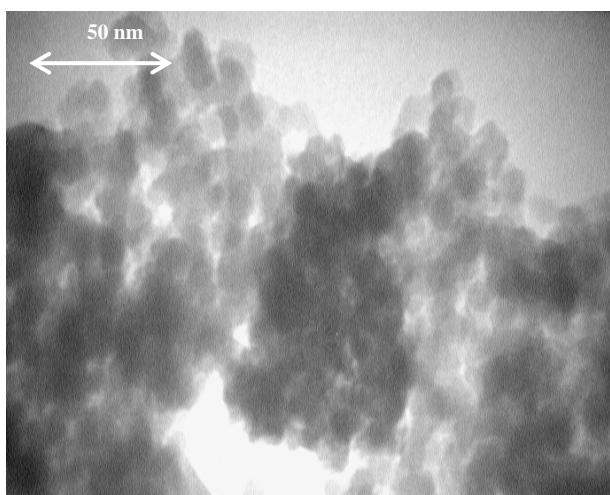
با توجه به اینکه تنها عوامل اصلی، بر مساحت سطح ویژه نمونه‌ها تأثیر دارند، نمودار تغییرات مساحت سطح ویژه نمونه‌ها با تغییر این عوامل در شکل ۷ ارائه شده است. در بررسی تغییرات مساحت سطح،



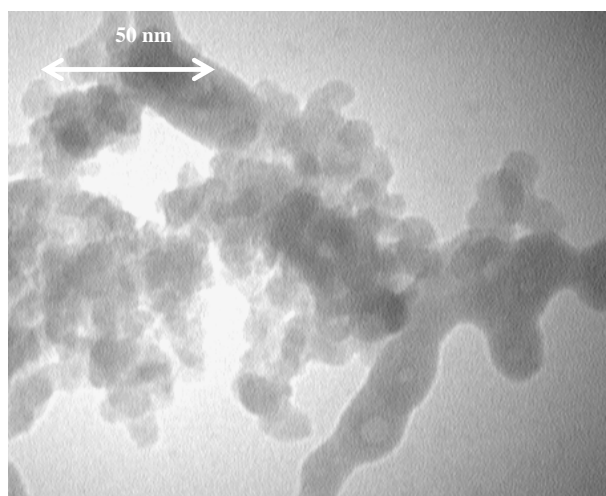
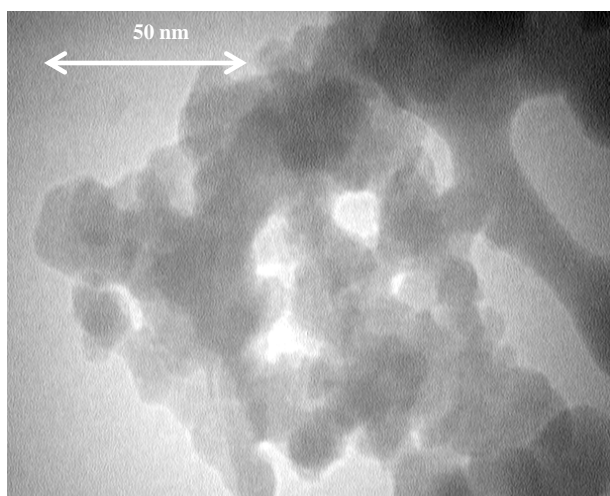
شکل ۷: تأثیر عوامل pH، غلظت واکنش‌گرها و زمان بر متغیر پاسخ مساحت سطح ویژه.



شکل ۸: تصاویر TEM مربوط به نمونه ۲ نشان‌دهنده اندازه ذرات پایه و گروه‌ها.



شکل ۹: تصاویر TEM مربوط به نمونه ۳ نشان‌دهنده اندازه ذرات پایه و گروه‌ها.



شکل ۱۰: تصویر TEM حضور گونه ژل در نمونه ۳.

۳-۳- آزمون ترموگراویمتری (TGA)^۱

بررسی ترموگراویمتری روی نمونه ۳ به عنوان نماینده‌ای از نمونه‌های سیلیکای تهیه شده انجام شد. در این آزمون ۵,۹ میلی‌گرم از نمونه با سرعت ۱۰ °C/min از دمای ۲۵ تا ۹۰۰ °C گرم شد. تغییر وزن نمونه در این بازه دمایی در شکل ۱۱ نشان داده است.

کاهش وزن در دمای کمتر از ۲۰۰ °C به تبخیر دو لایه سطحی آب نانوسیلیکا مربوط می‌شود، بنابراین، می‌توان کاهش وزن در بازه ۲۰۰ تا ۸۹۰ °C را به متراکم شدن گروه‌های هیدروکسیل نسبت داد. با توجه به اینکه نمونه در این بازه دمایی ۵,۱۶٪ کاهش وزن داشته است بر اساس وزن اولیه ۵,۹ میلی‌گرم وزن آب ناشی از متراکم شدن گروه‌های هیدروکسیل برابر با ۰,۳ میلی‌گرم می‌باشد که معادل $1,018 \times 10^{-19}$ مولکول آب است.

همچنین به دلیل اینکه هر دو گروه هیدروکسیل، یک مولکول آب آزاد می‌کنند تعداد گروه‌های هیدروکسیل معادل این کاهش وزن برابر با $2,036 \times 10^{-19}$ خواهد بود. مساحت سطحی ویژه نمونه برابر با $230 \text{ m}^2/\text{g}$ است و با در نظر گرفتن وزن اولیه ۵,۹ میلی‌گرم مساحت سطحی نمونه برابر با $1,357 \times 10^{18}$ نانومتر مربع خواهد شد که از تقسیم میزان گروه‌های هیدروکسیل بر این سطح، چگالی سطحی گروه‌های هیدروکسیل در این محصول برابر با 15 nm^{-2} به دست می‌آید.

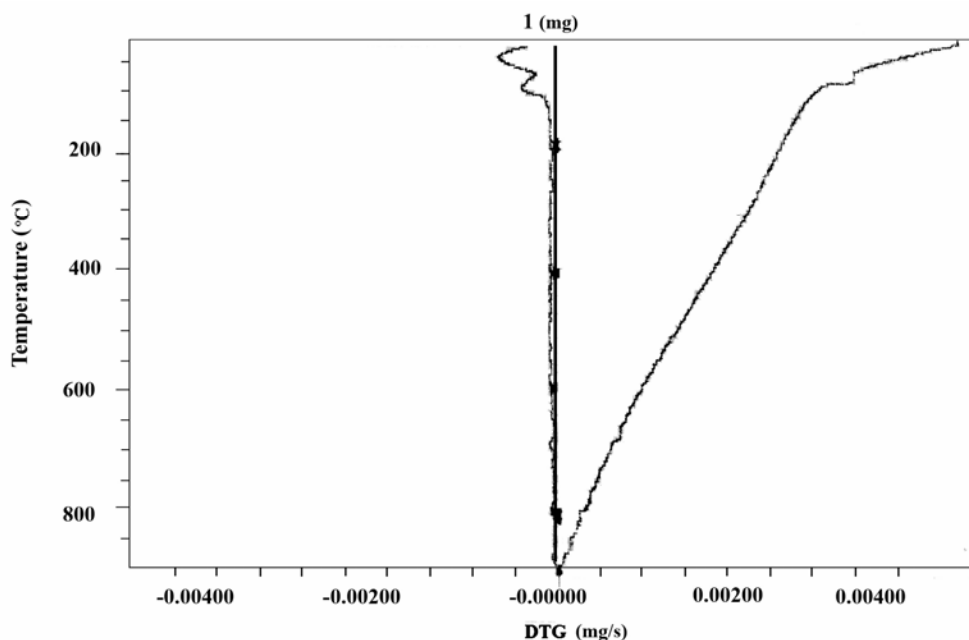
۴- نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان می‌دهد که امکان تهیه نانوسیلیکای رسوبی با کنترل شرایط واکنش و با استفاده از مواد اولیه صنعتی وجود دارد. این نانوسیلیکا دارای اندازه ذرات پایه کمتر از ۲۰ nm و اندازه گروه‌هایی در حدود ۵۰ nm است. از نتایج آزمون ترموگراویمتری، چگالی گروه‌های هیدروکسیل سطحی برابر با 15 nm^{-2} محاسبه شده است. از میان عوامل بررسی شده در طرح آزمون یعنی غلظت واکنش‌گرها، زمان واکنش و pH، اثر متقابل زمان - pH بیشترین تأثیر را بر میزان جذب روغن نمونه‌های تهیه شده داشته است و هر سه عامل، دارای اثرات با معنی بر روی مساحت سطح ویژه نمونه‌ها می‌باشند. با توجه به اینکه در صنایع رنگ و پوشش وجود آلودگی اندک در محصول نانوسیلیکا مشکلی ایجاد نمی‌کند، با این روش می‌توان محصولی با ویژگی‌های مناسب و با قیمتی در حدود پنج درصد قیمت نمونه‌های آزمایشگاهی خارجی موجود در بازار تهیه نمود.

تشکر و قدردانی

از همکاری صمیمانه همکاران، جناب آقایان فخاری و نصر که در فراهم آوردن شرایط انجام این تحقیق تلاش نمودند و همچنین از جناب آقای کمالی که در انجام آزمایش‌های کنترل کیفیت نمونه‌ها زحمات زیادی را متقبل شدند صمیمانه سپاسگزاری می‌شود.

1- Thermogravimetric analysis



شکل ۱۱: نمودار TGA مربوط به نمونه شماره ۳ نانو سیلیکا تهیه شده.

۵- مراجع

1. A. L. Peter, Pigment handbook. Wiley-Interscience, (1988), 200-240.
2. T. Jesionowski, Characterization of silicas precipitated from solution of sodium metasilicate and hydrochloric acid in emulsion medium. *Polym. Technol.* 127(2002), 56-65.
3. Tokuyama Corporation, Development of high-performance silica for matting. Finesil FM Series, 29(2006), 1,2.
4. S. Zhou, L. Wu, J. Sun, W. Shen, The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nanosilica. *Prog. Org. Coat.* 45(2002), 33-42.
5. Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical engineering. 21(1978), 350-450.
6. P. K. Jal, M. Sudarshan, A. Saha, S. Patel, B. K. Mishra, Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 240(2004), 173-178.
7. D. C. Montgomery, Design and analysis of experiment. New York: Wiley, (1997).
8. Fadak Chemical Company. Nonmetallic nanopowder mill. Iranian Patent 47581, (2008).
9. T. Fuji, H. Tonoike, D. Isomura, Filler for ink jet recording paper. US Patent 5720806, (1998).
10. S. K. Wason, Amorphous precipitated siliceous pigments and methods for their production. US Patent 3893840, (1975).
11. S. K. Wason, Preparation of precipitated silicas having controlled refractive index. US Patent 4040858, (1977).
12. S. K. Wason. Amorphous precipitated siliceous pigments and improved process for producing such pigments. US Patent 3960586, (1976).
13. H. J. Maat, J. Ebregt, Process for the producing of a finely divided, non-gelatinous silicic acid especially suitable as a filler for natural and synthetic rubber and other elastomers. US Patent 3445189, (1969).
14. D. P. Das, K. M. Parida, B. K. Mishra, A study on the structural properties of mesoporous silica spheres, article in press. *Mater. Lett.* 61(2007), 3942-3945.
15. J. Zurawska, A. Krystafkiewicz, T. Jesionoski, Effect of ammonium salts on dispersive and adsorptive parameters of silica precipitated from sodium metasilicate solution. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 223(2003), 201-214.