



بررسی تاثیر اصلاح سطحی نانوذرات اکسید روی به کمک ترکیبات پیوند دهنده سیلانی بر خاصیت فوتوکاتالیستی آن

حسین یاری^{۱*}، مهران رستمی^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- استادیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۶/۱۲

چکیده

این پژوهش به تاثیر دو نوع اصلاح سطحی به کمک ترکیبات پیوند دهنده سیلانی (آمیسی و اپوکسیدی) روی خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی می‌پردازد. بدین منظور نانوذرات اکسید روی با سه غلظت مختلف از این دو ترکیب سیلانی آمایش سطحی شدند. میزان موفقیت فرایند آمایش با دو آزمون وزن‌سنجی حرارتی و آنالیز شیمیایی زیر قرمز سنجیده شد که این آزمون‌ها پیوند شیمیایی بین سطح نانوذرات و ترکیبات اصلاح کننده را تایید کردند و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اصلاح کننده‌ها، میزان حضور ترکیبات سیلانی در سطح نانوذرات افزایش یافتند. بررسی‌های جذبی فرابنفش- مرئی نیز حکایت از افزایش قدرت جذب نانوذرات در اثر آمایش سطحی داشت. علاوه بر این رفتار پایداری نانوذرات اصلاح نشده و اصلاح شده در محیط‌های آبی و آلی مختلف مورد سنجش قرار گرفت. بررسی رفتار فوتوکاتالیستی نانوذرات در محیط آبی نیز نشان داد که آمایش سطحی با ترکیب آمینی سبب افت قدرت فوتوکاتالیستی نانوذرات گردیده، ولی ترکیب اپوکسیدی سبب افزایش رفتار فوتوکاتالیستی آن‌ها شد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات اکسید روی، آمایش سطحی، عوامل پیونده سیلانی، گلیسیدیل سیلان، آمینو سیلان، خاصیت فوتوکاتالیستی.

Investigation of Surface Treatment with Various Silane Coupling Agents on Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Nanoparticles

H. Yari^{*1}, M. Rostami²

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

2- Nanomaterials and nanocoatings Department, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

Received: 27-07-2017

Accepted: 13-12-2017

Available online: 03-09-2018

Abstract

This paper aims at treatment of Zinc oxide nanoparticles with amino- and glymo- functional silane coupling agents. The influence of such treatment (with three range of concentration of silanes) on photocatalytic activity of nanoparticles is discussed. TGA and FTIR analyses confirmed the surface treatment successfulness and revealed that the higher concentration of silane leads to a higher amount of treatment on particles surface. UV-visible studies demonstrated that surface treatment with silane coupling agents increased the UV absorption capabilities of nanoparticles. In addition, the particles' stability in aqueous and organic media was investigated photocatalytic assessments in liquid medium revealed that while amino silane reduced the photocatalytic activity, glymo-silane promoted it. *J. Color Sci. Tech.* 12(2018), 93-105©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Zinc oxide nanoparticles, Surface treatment, Silane coupling agents, Amino Silane, Glymo silane, Photocatalytic activity.

۱- مقدمه

نور خورشید دریافت شده به سطح زمین شامل پرتوهای زیر قرمز، مرئی و فرابنفش می‌باشد. در حالی که بخش اعظمی از این منبع، انرژی، برای زندگی موجودات زنده بسیار حائز اهمیت است و نقش حیاتی دارد، بخش باریکی از این پرتوها که انرژی بالاتری دارند (پرتوهای فرابنفش با محدوده طول موجی ۲۹۰ تا ۴۰۰ نانومتر) می‌تواند سبب تخریب بافت‌های بیولوژیکی و مواد آلی گردد [۱]. از مهم‌ترین موادی که در برابر این تخریب‌ها بسیار آسیب‌پذیر هستند، پوست بدن انسان و مواد پلیمری مختلف با کاربردهای بیرونی (از جمله پوشش‌های سطح) هستند [۲، ۳]. به علت حضور طولانی مدت در برابر پرتو فرابنفش و همچنین دیگر عوامل مخرب محیطی که این تخریب‌ها را تشدید می‌کنند (نظیر باران و رطوبت، آلودگی‌های محیطی)، افزایش مقاومت در برابر این عوامل مخرب یکی از مهم‌ترین موضوعاتی است که مورد توجه متخصصان در حوزه سلامت و روکش‌های سطح قرار گرفته است [۴-۷]. استفاده از ترکیباتی که بتواند از طریق جذب یا پراکنش پرتوهای فرابنفش مانع از رسیدن این پرتوها به گروه‌های حساس موجود در پوست انسان یا زنجیره پلیمری روکش آلی شود، مهم‌ترین راهبرد در جهت مقابله با اثرات مخرب پرتوهای فرابنفش در هر دو حوزه کاربردی مواد آرایشی - بهداشتی و پوشش‌های سطح است. استفاده از افزودنی‌های برپایه نانوفناوری از آخرین دستاوردها برای جلوگیری از تخریب‌های ناشی از پرتوهای فرابنفش بوده است [۹-۴]. نانو ذرات مختلف دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی از مهم‌ترین نانوذراتی هستند که به این منظور استفاده می‌شوند که از طریق پراکنش و جذب پرتوهای فرابنفش، پایداری نوری سامانه‌های آلی را ارتقا می‌دهند [۱۵-۱۰]. ولی خاصیت فوتوکاتالیستی این نانوذرات کاربرد این نانوذرات در کرم‌های ضدآفتاب و به ویژه پوشش‌های سطح را با چالش روبرو کرده است [۱۹-۱۶].

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی چنانچه در معرض تابش فوتون‌های با انرژی معادل یا بالاتر از باند گپ خود قرار گیرند، تهییج شده و الکترون‌های لایه ظرفیت^۱ به لایه رسانش^۲ منتقل می‌شوند. این انتقال سبب ایجاد یک الکترون منفی در لایه رسانش و همچنین یک حفره مثبت در لایه ظرفیت می‌شود. در اثر جابجایی‌ها درون ترازهای الکترونی، این الکترون و حفره می‌توانند به سطح ذرات انتقال یافته و آنجا در اثر واکنش‌های بعدی رادیکال هیدروکسیل ایجاد کنند. رادیکال هیدروکسیل ایجاد شده بواسطه یک سازوکار اکسایشی به طیف وسیعی از مواد آلی موجود در محیط حمله کرده و در اثر واکنش‌های بعدی، ماده آلی به آب و دی‌اکسید کربن تجزیه

می‌شود. این واکنش‌ها اگر چه در بسیاری کاربردها (نظیر سلول‌های خورشیدی، رفع آلودگی‌های محیطی، باکتریایی، و غیره) به عنوان مبنای فناوری بوده و سعی بر تقویت و تسریع این واکنش‌هاست [۲۲-۲۰]، ولی برای بعضی کاربردها مانند افزایش پایداری نوری پوشش‌های سطح، حضور این نانوذرات می‌تواند سبب تخریب بستر رزینی در سطح مشترک با نانوذرات شود و سبب افت خواص نهایی از جمله خواص مکانیکی شود. به همین دلیل از بین بردن یا کاهش خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات هم‌زمان با حفظ خاصیت بلوکه‌کنندگی پرتوهای فرابنفش این نانوذرات در پوشش‌های سطح بسیار حائز اهمیت است.

اخیرا روش‌های مختلفی برای اصلاح سطح ذرات برای کاهش خاصیت فوتوکاتالیستی آن‌ها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲۳، ۲۴]. اگرچه پوشش‌های معدنی مانند سیلیکا یا آلومینا توانستند خاصیت فوتوکاتالیستی را کاهش دهند ولی روش‌های اصلاح سطحی بر پایه ترکیبات آلی موفقیت بیشتری در این زمینه نشان دادند [۲۸-۲۵]. این روش‌های اصلاحی بیشتر در محصولات آرایشی مانند کرم‌های ضدآفتاب مورد توجه بوده است و در صنعت روکش‌های سطح کمتر مورد ارزیابی قرار گرفته است. ترکیبات پیونددهنده سیلانی نیز در سال‌های اخیر جهت اصلاح سطحی نانوذرات و به منظور اهداف متعدد (نظیر اصلاح شیمی سطح ذرات، بهبود خواص بین سطحی و مکانیکی در پوشش‌های کامپوزیتی، بهبود سازگاری با سامانه‌های پلیمری و غیره) بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳۰، ۲۹]. به عنوان مثال از یک ترکیب سیلانی دارای گروه‌های آمینی برای بهبود پخش نانوذرات اکسید روی در بستر پلی آمید - آمید و بهبود پایداری حرارتی و زیست‌سازگاری کامپوزیت حاصله بهره گرفته شد [۳۱]. مشابه همین روش برای اصلاح نانوذرات اکسید روی به کار گرفته شد و نتایج مثبت (بهبود پخش، پایداری حرارتی و زیست‌سازگاری) این اصلاح سطحی در سامانه پلی‌استر آمیدی به اثبات رسید [۳۲]. در یک پژوهش، ترکیبات سیلانی با گروه‌های انتهایی فنیلی یا آلکیلی نیز برای تغییر خاصیت ترشوندگی نانوذرات اکسید روی استفاده شدند [۳۳]. همچنین به کمک پلیمریزاسیون مونومرهای وینیلی در سطح نانوذرات اکسید روی، سازگاری بین نانوذرات و بستر پلیمری و همچنین مقاومت حرارتی کامپوزیت حاصله افزایش یافت [۳۴]. برخلاف تلاش‌های متعدد در اصلاح سطح نانوذرات، ولی تاکنون تاثیر اصلاح سطح نانوذرات با ترکیبات پیونددهنده سیلانی بر روی خاصیت فوتوکاتالیستی آن‌ها کمتر مورد بحث بوده است [۳۵]. بر این اساس هدف این پژوهش آمایش نانوذرات اکسید روی با ترکیبات پیونددهنده سیلانی دارای گروه‌های عاملی آمینی و اپوکسیدی بوده و تاثیر آمایش روی خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات مورد ارزیابی دقیق قرار می‌گیرد.

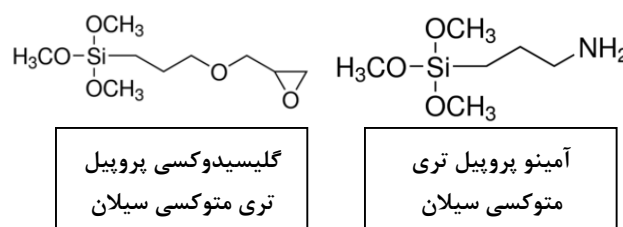
- 1- Valence
- 2- Conduction

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد

نانوذرات: نانوذرات استفاده شده در این پژوهش اکسید روی بوده که از شرکت US nanomaterial خریداری گردید. مطابق آنالیز پراکنش نور پویا^۱ صورت گرفته بر روی نمونه های اکسید روی اصلاح نشده، میانگین اندازه در حدود ۶۰ نانومتر می باشد.

ترکیبات پیونددهنده سیلانی: ترکیبات پیوند دهنده سیلانی مورد استفاده در این پژوهش ترکیبات سیلانی با گروه های عاملی آمینی و اپوکسیدی می باشد. این ترکیبات آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان و گلیسیدوکسی پروپیل تری اتوکسی سیلان بودند که از شرکت مرک خریداری شد. علت انتخاب این گروه های عاملی، قابلیت انجام واکنش گروه های آمین و اپوکسی با پیوستار رزینی اپوکسی است که می تواند سبب بهبود خواص بین سطحی نانوذرات اصلاح شده و پیوستار اپوکسی شود (کاربرد نهایی). ساختار شیمیایی و مشخصات این دو پیوند دهنده سیلانی در شکل ۱ و جدول ۱ آمده است.



شکل ۱: ساختار شیمیایی ترکیبات سیلانی.

جدول ۱: مشخصات مواد اصلی.

| اکسید روی | آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان | گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان |
|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| میانگین اندازه ذره : ۶۰ نانومتر | جرم مولکولی: ۱۹۷,۰۰۷ | جرم مولکولی: ۲۳۶,۳۴ |
| سطح ویژه : ۱۵ متر مربع بر گرم | دمای جوش : ۹۱ درجه سانتی گراد | دمای جوش : ۲۹۰ درجه سانتی گراد |
| وضعیت فیزیکی : پودر سفید رنگ | وضعیت فیزیکی : مایع | وضعیت فیزیکی : مایع |
| خلوص < ۹۹,۹۹٪ | ۹۷٪ | خلوص بالاتر از ۹۷٪ |
| چگالی: ۵,۶ گرم بر سانتی متر مکعب | چگالی: ۱,۰۲ گرم بر سانتی متر مکعب | چگالی: ۱,۰۷ گرم بر سانتی متر مکعب |

۲-۲- فرآیند آمایش

مقدار ۵ گرم ذره اکسید روی را با ۱۰۰ سی سی اتانل در یک بشر مخلوط کرده، سپس به کمک یک دستگاه همگن کننده (در مدت زمان ۵ دقیقه) همگن سازی انجام می گیرد. سپس پراکنه داخل دستگاه فراصوت^۲ قرار گرفته و به مدت ۱۰ دقیقه فرآیند ادامه می یابد تا به کمک تنش های صوتی تجمعات نانوذرات شکسته شده و ذرات ریزتر حاصل گردد. دوغابه نانوذرات به یک راکتور سه دهانه دارای چگالنده، حمام روغن، سیستم همگن کننده منتقل شده و مقدار آب مورد نیاز برای آبکافت (۱,۳۶ گرم) به داخل راکتور اضافه می شود. سپس به کمک یک اسید معدنی، pH روی ۱-۲ تثبیت می شود. پس از آن، به میزان استوکیومتری از مواد پیوند دهنده برای آمایش سطح ذرات، به داخل راکتور به صورت قطره ای اضافه شده و پس از گذشت ۱ ساعت از فرایند هیدرولیز، با اضافه کردن سود ۵ درصد، pH واکنش روی عدد ۱۰ ثابت نگه داشته و واکنش تراکم برای ۲ ساعت ادامه پیدا می کند. بعد از سپری شدن این مدت زمان، محتویات راکتور طی چند مرحله شستشو و سانتریفیوژ، نهایتاً خشک شد.

با توجه به نوشتارهای علمی، میزان واکنش سیلان ها با سطح ذرات وابسته به میزان غلظت سیلان و شیمی سطح ذرات می باشد. بر این اساس، مقادیر استوکیومتری، پایین تر از استوکیومتری و بالاتر از استوکیومتری نیز برای اصلاح نانوذرات به کار گرفته شد. بنابراین، برای اصلاح سطح نانوذرات اکسید روی از سه غلظت (غلظت برابر با نصف مقدار استوکیومتری، معادل استوکیومتری و یک و نیم برابر مقدار استوکیومتری) استفاده شد. بنابراین برای ۲ نوع ترکیب سیلانی و سه غلظت در مجموع شش نمونه مختلف اصلاح شده اکسید روی در این پژوهش تهیه شد.

نانوذرات بسته به نوع ترکیب سیلانی (آمینو (A) یا گلیسیدیل (G)) و غلظت ترکیب سیلانی (غلظت برابر با نصف مقدار استوکیومتری) (۰,۵)، معادل استوکیومتری (Sto) و یک و نیم برابر مقدار استوکیومتری (۱,۵) کدگذاری شدند. به عنوان مثال ذره با کد ZG1,۵ ذره اکسید روی اصلاح شده با غلظت یک و نیم برابر مقدار استوکیومتری از ترکیب سیلانی گلیسیدیل اصلاح شده است.

۲-۳- آزمون ها

آزمون وزن سنجی حرارتی^۳

این آزمون با هدف بررسی موفقیت آمیز بودن فرآیند آمایش سطح و در صورت موفقیت آمیز بودن، برای تعیین میزان آمایش و حضور گروه های آلی روی سطح نانوذرات اصلاح شده مختلف و مقایسه بین

2- Ultrasonic

3- Thermogravimetry Analysis (TGA)

1- Dynamic Light Scattering (DLS)

جدول ۲: پارامترهای حلالیت سه مایع آب - متیل اتیل کتون - بوتیل استات.

| بخش | بخش | بخش | پارامتر کلی | مایع |
|----------|------|--------|-------------|----------------|
| هیدروژنی | قطبی | دیسپرس | حلالیت | |
| ۴,۵ | ۲,۶ | ۷,۴۴ | ۹,۱۰ | اتیل استات |
| ۲,۵ | ۴,۴ | ۷,۷۷ | ۹,۲۷ | متیل اتیل کتون |
| ۱۶,۷ | ۱۵,۳ | ۶,۰ | ۲۳,۵ | آب |

راکتور آزمایش شامل یک بشر شیشه ای به قطر ۱۰ سانتیمتر با گنجایش ۵۰۰ سی سی بود که در هر بار آزمایش میزان ۸۰ سی سی از محلول ماده رنگزا (Direct red 80) به راکتور منتقل گردید. غلظت ماده رنگزا در محلول نهایی داخل راکتور برابر با ۱۰ ppm تنظیم گردید. نانوذرات مورد ارزیابی به مقدار ۰,۰۰۵ گرم بر لیتر به راکتور اضافه شد. راکتور توسط ۲ لامپ ۱۸ واتی فرابنفش نزدیک (UVA) با طول موج بیشینه ۳۵۰ نانومتری نوردهی شد. قبل از نوردهی و به منظور دستیابی به تعادل جذب / واجذب محلول واکنش به مدت ۳۰ دقیقه کاملاً تحت شرایط هم زدن قرار گرفت. آزمون در دمای آزمایشگاه (۲۵ درجه سانتی گراد) انجام پذیرفت. طی مدت زمانهای مختلف پس از نوردهی (یک ساعت، دو ساعت و سه و نیم ساعت) از راکتور نمونه گیری شده و پس از جداسازی نانوذرات (به کمک فرایند سانتریفیوژ) برای محاسبه و مقایسه میزان حذف ماده رنگزا، به روش طیفسنجی در طول موج بیشینه ماده رنگزا (۵۴۰ نانومتر) میزان ماده رنگزای باقیمانده اندازه گیری گردید.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- شناسایی شیمیایی نانوذرات اصلاح شده

طیف فرسوخ ترکیبات پیوند دهنده سیلانی، نانوذرات اکسید روی اصلاح نشده و اصلاح شده با مقادیر مختلف ترکیبات پیوند دهنده سیلانی آمینی و اپوکسیدی به ترتیب در شکل های ۲ و ۳ دیده می شود. همان طور که پیشتر نیز بیان شد، برای هریک از ترکیبات سیلانی مورد استفاده برای اصلاح سطحی اکسید روی از نصف مقدار استوکیومتری، معادل و یک و نیم برابر مقدار استوکیومتری استفاده شده است. در مورد ترکیب سیلان آمینی پیکهای متعددی در طیف دیده می شود که مهمترین آنها عبارتند از :

پیک بسیار پهن در محدوده عدد موجی ۳۲۰۰ تا ۳۴۰۰ بر سانتی متر که متعلق است به ارتعاشات پیوند N-H آمین نوع اول و گروه های Si-OH که ناشی از آبکافت احتمالی این ترکیب پیونددهنده

نمونه های مختلف صورت گرفت. در این آزمون تغییرات وزن نمونه با دما در محدوده دمای محیط تا ۵۵۰ درجه سانتی گراد (با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه) ثبت شد. برای این آزمون از دستگاه وزن سنج حرارتی Perkin Elmer مدل Piris Diamond استفاده شد.

آزمون طیفسنجی فرسوخ

به منظور ارزیابی نوع گروه های شیمیایی حاضر در سطح نانوذرات قبل و بعد از آمایش، آزمون طیفسنجی فرسوخ مورد استفاده قرار گرفت. برای انجام این آزمایش از دستگاه Bruker Spectrometer model IFS48 استفاده شد. این آزمون بر روی پودر نانوذرات انجام شد. این آزمون ها در دمای 2 ± 23 درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی ۵۵٪ انجام گردید.

آزمون طیفسنجی مرئی - فرابنفش

به منظور بررسی خاصیت بلوکه کنندگی نانوذرات اکسید روی در برابر اشعه تابیده شده، آزمون طیفسنجی نور مرئی - ماوراء بنفش روی نمونه های نانوذرات مختلف پخش شده در آب (با غلظت بسیار پایین که بتوان از روش انتقالی برای اندازه گیری میزان جذب نمونه های مختلف استفاده کرد) انجام شد. بدین منظور از دستگاه Cary100scan شرکت Varian در حالت انتقالی استفاده شد. اندازه گیری در محدوده ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر انجام شده است.

آزمون کدورتسنجی

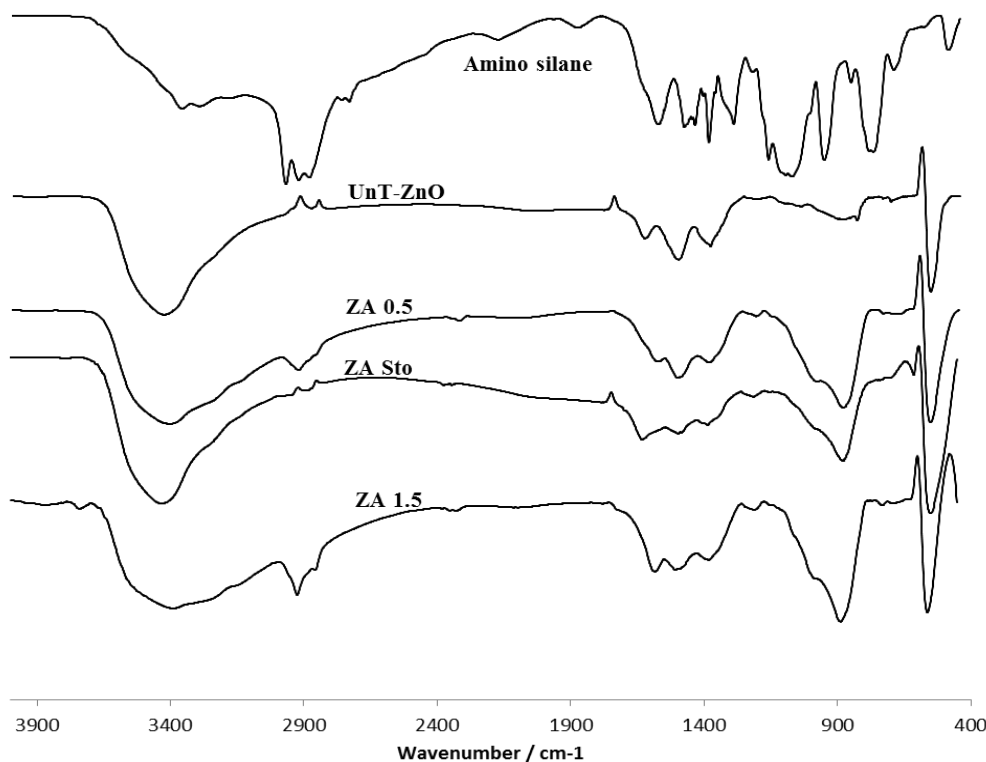
برای بررسی آمایش سطحی می توان سازگاری نانوذرات مختلف اصلاح شده و نشده را با مایعات با قطبیت های مختلف سنجید. سه مایع انتخابی برای این منظور، آب - متیل اتیل کتون - اتیل استات بودند که به نحوی انتخاب شده اند که طیف وسیعی از قطبیت را شامل شود: مایع با قطبیت بالا (آب)، قطبیت متوسط (بوتیل استات) و قطبیت کم (متیل اتیل کتون). در جدول ۲ پارامترهای حلالیت سه مایع مذکور آمده است. مقدار مشخصی از نانوذرات در یک مقدار مشخص از مایعات مذکور پخش گردید (به کمک نیروی فراصوت و همگن کننده). میزان پایداری نانوذرات در هریک از مایعات به صورت میزان کدورت دیسپرسیون آنها طی زمان (تا یک ساعت) به کمک دستگاه کدورتسنج اندازه گیری شد. میزان کدورت برای زمان های طولانی تر (تا ۱۰ روز) به کمک تصویربرداری دوربین دیجیتال از دیسپرسیون ها سنجیده شد.

اندازه گیری خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات

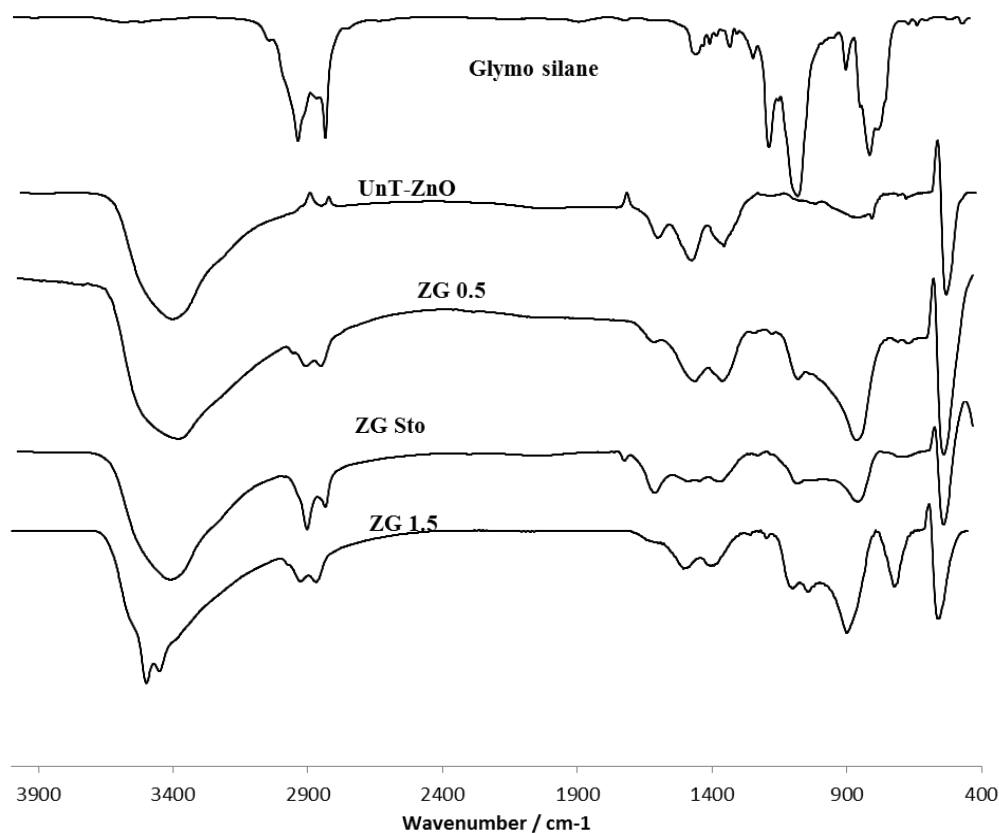
خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات به کمک قدرت رنگبری آنها از یک ماده رنگزای استاندارد در حضور پرتوهای فرابنفش اندازه گیری شد [۳۶].

می شود که طیف آن ها با ظهور چند پیک جدید کاملاً از طیف نانوذره اصلاح نشده متمایز گشته اند. ظهور پیک جدید در محدوده 2800 تا 2900 cm^{-1} که متعلق است به انواع اتصالات C-H موجود روی گروه های CH_3 و CH_2 حاضر روی ساختار ترکیب سیلانی و کاملاً در طیف نمونه های اصلاح شده مشخص است. همچنین ظهور پیک پهن و قوی در محدوده 800 تا 1100 cm^{-1} می تواند از هم پوشانی دو پیک منسوب به اتصالات Si-O-Zn (در محدوده 800 تا 1100 cm^{-1}) و Si-O-Si (در محدوده 900 تا 1100 cm^{-1}) نشأت گیرد [۳۱، ۳۲]. برای نمونه های اصلاح شده در شکل ۲ مشاهده می شود که پیک محدوده 3000 تا 3600 cm^{-1} با اصلاح سطحی پهن تر شده است و به سمت عدد موجی کمتر شیفت کرده است که علت آن کاهش سهم گروه های هیدروکسیل سطح ذره و به طور هم زمان افزایش سهم گروه های آمینی روی سطح ذره اصلاح شده است. بروز این پیک های جدید شواهد کافی برای اثبات اتصال شیمیایی پیوند دهنده آمینی با سطح نانوذرات اکسید روی می باشد.

سیلانی در رطوبت محیط است. پیوندهای متعدد در محدوده عدد موجی 2800 تا 2900 cm^{-1} که متعلق به اتصال C-H موجود روی گروه های CH_2 و CH_3 است. پیک پهن در محدوده عدد موجی 1000 تا 1200 cm^{-1} که متعلق است به پیوندهای Si-O و C-O اتری متعددی که در ساختار پیوند دهنده سیلانی آمینی (شکل ۱) موجود است. پیک بسیار چشمگیر در محدوده عدد موجی 775 cm^{-1} به ارتعاشات گروه های Si-O-CH₂ مربوط می شود [۳۱، ۳۲]. برای نانوذره اکسید روی اصلاح نشده، پیک بسیار پهن در عدد موجی 3000 تا 3600 مربوط به آب جذب شده در سطح و ارتعاشات کششی گروه های هیدروکسیل سطح نانوذرات اکسید روی می باشد. اتصالات متوسط در محدوده عدد موجی 1500 تا 1600 نیز به همان گروه های هیدروکسیل سطح نانوذرات نسبت داده می شود. پیک های تیز و باریک در محدوده 550 نیز مربوط به ارتعاشات پیوندهای Zn-O می باشد. برای نانوذرات اصلاح شده با ترکیب سیلانی آمینی مشاهده



شکل ۲: طیف جذبی آمینو سیلان و نانوذرات اکسید روی اصلاح شده با مقادیر مختلف آمینو سیلان.



شکل ۳: طیف جذبی نانوذرات اکسید روی اصلاح شده با مقادیر مختلف ترکیبات پیونددهنده سیلانی اپوکسی دار.

پیوند از ماده سیلانی نشات می گیرد و در طیف ترکیب سیلانی نیز مشاهده می شود. شدت این پیک برای نمونه های اصلاح شده با افزایش غلظت ترکیب سیلانی به تدریج رشد می کند تا در نمونه ۱,۵ ZG به صورت یک پیک مشهود خود را نشان می دهد. همه این شواهد در کنار هم می تواند دلایل کافی برای موفقیت آمیز بودن اتصال شیمیایی ارائه دهد.

با توجه به واکنش پذیری آمینو و گلیسیدیل سیلان در مدت زمان دو ساعت (برای واکنش تراکم)، ساختارهای مونومری و الیگومری از این سیلان ها در محیط واکنش و سطح ذره ایجاد می گردد. در این بازه زمانی امکان ایجاد هسته سیلیسی بسیار نامحتمل است چرا که تشکیل آنها در واکنش های سل - ژل در زمان های طولانی تر (در بازه بیش از چند روز و هفته) رخ می دهد. از طرفی تشکیل ساختار سیلیسی غنی از گروه های Si-O-Si می بایست در ناحیه 1000 تا 1200 cm^{-1} به صورت پیک قوی بروز کند (مانند پیک ذرات سیلیکا). اما چنین پیک های قوی در این نمونه ها دیده نمی شود و پیک های ضعیف در این ناحیه به پیوندهای محدودی از Si-O-Si اشاره دارد که نتیجه پیوندهای خودتراکمی محدود بین مولکول های سیلانی در سطح نانوذرات است. به عبارت دیگر، انجام واکنش خودتراکمی بین مولکول های سیلان طی فرآیند آمایش

مهم ترین پیک ها در مورد ترکیب سیلانی اپوکسی دار (شکل ۳) نیز عبارتند از: اتصالات متعدد در محدوده عدد موجی 2800 تا 2900 cm^{-1} که متعلق است به اتصال C-H موجود روی گروه های CH_2 و C-H_3 . پیک پهن در محدوده عدد موجی 1000 تا 1200 cm^{-1} که متعلق است به اتصالات Si-O و C-O اتری متعددی که در ساختار این پیونددهنده سیلانی موجود است. پیک بسیار چشمگیر در محدوده 800 cm^{-1} به ارتعاشات گروه های Si-O-CH₂ مربوط می شود. برای نانوذرات اصلاح شده با ترکیب سیلانی اپوکسی دار نیز مشاهده می شود که به مانند نانوذرات اصلاح شده با ترکیب آمینی، طیف آنها شاهد ظهور چند پیک جدید است. به مانند نانوذرات اصلاح شده با ترکیب پیونددهنده سیلانی آمینی، پیک جدید در محدوده 2800 تا 2900 cm^{-1} ظهور کرده است که به انواع پیوندهای C-H موجود روی گروه های CH_2 و CH_3 نسبت داده می شود. همچنین ظهور و تقویت پیک پهن چند قله ای در محدوده 800 تا 1200 cm^{-1} ناشی از هم پوشانی چند پیک کاملاً مجاور هم می باشد که منسوب به پیوندهای Si-O-Zn (در محدوده 800 تا 900 cm^{-1})، Si-O-Si (در محدوده 1000 تا 1100 cm^{-1}) و گروه های اکسیرانی (در محدوده 1100 تا 1200 cm^{-1}) می باشد [۳۱، ۳۲]. پیک در محدوده 700 cm^{-1} به ارتعاشات گروه های Si-O-CH₂ مربوط می شود. این

ناشی از تخریب گروه‌های آلی / معدنی سیلانی است. در بین نمونه‌های اصلاح شده با آمینوسیلان نیز مشاهده می‌شود که افت وزن برای ZA ۱,۵ در مقایسه با ZA Sto بیشتر است که از حضور بیشتر سیلان بر روی سطح این نمونه حکایت دارد.

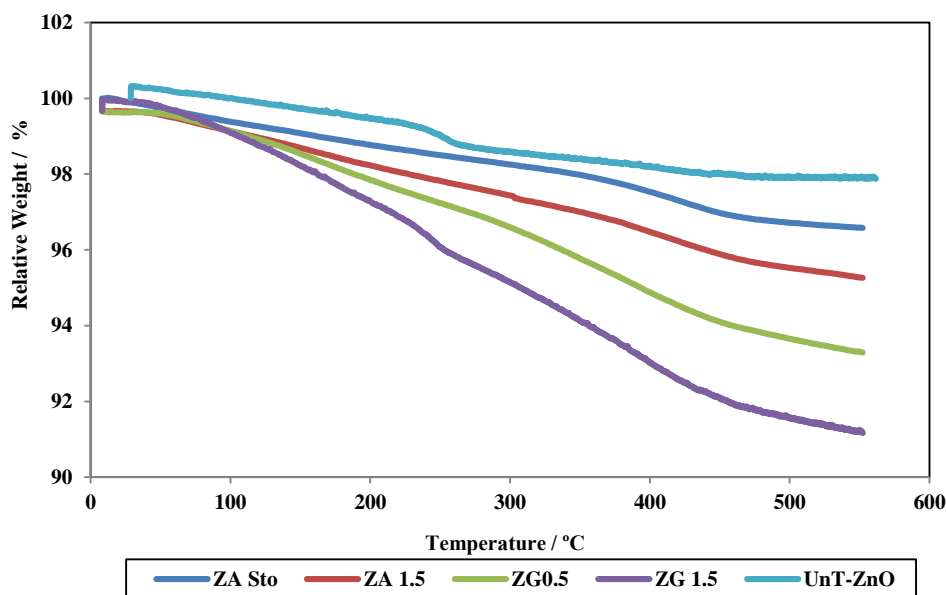
در بین کلیه نمونه‌های مورد بررسی، به وضوح دیده می‌شود که بیشترین افت وزن را نمونه‌های اصلاح شده با گلیسیدیل سیلان داشته‌اند به طوری که ZA ۰,۵ و ZG ۱,۵ پس از ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب دچار ۶,۸ و ۸,۹ درصد کاهش وزن می‌شوند. این سری از نمونه‌های اصلاح شده با گلیسیدیل سیلان درحالی‌که تقریباً در کل محدوده دمایی از خود کاهش وزن نشان می‌دهند ولی بیشترین افت وزن را در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهند که ناشی از تخریب و خروج گروه‌های آلی / معدنی از سطح است. این نتایج همچنین بیانگر این واقعیت است که میزان حضور گروه‌های گلیسیدیل سیلان به مراتب بیشتر از گروه‌های آمینوسیلان است و با درصدهای بیشتری سطح را اصلاح کرده است. علت موثرتر بودن ترکیب گلیسیدیل سیلان به این واقعیت برمی‌گردد که واکنش‌پذیری خودتراکمی آمینوسیلان نسبت به واکنش خود تراکمی گلیسیدیل سیلان بیشتر است. در نتیجه تشکیل الیگومرهای سیلانی در نمونه آمینو بیشتر است که این الیگومرها عموماً به صورت فیزیکی با سطح ذره واکنش کرده که بعد از شستشو از سطح ذره خارج شده‌اند [۳۷].

اجتناب‌ناپذیر است و به صورت محدود پیوندهای Si-O-Si شکل می‌گیرد.

۳-۲- آزمون وزن‌سنجی حرارتی

همان‌طور که پیشتر بیان شد این آزمون برای بررسی میزان موفقیت‌آمیز بودن آمایش سطح نانوذرات اکسید روی و بررسی مقدار گروه‌های آلی نشسته روی سطح نانوذرات که تحت شرایط مختلف آمایش شده‌اند، انجام پذیرفت. نمودار وزن‌سنجی حرارتی نانوذرات اصلاح نشده و اصلاح شده مختلف در شکل ۴ نمایش داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، کلیه نمونه‌ها با افزایش دما، دچار کاهش وزن می‌شوند که ناشی از خروج مواد مختلف طی زمان‌های مختلف است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کمترین افت در بین نمونه‌های مختلف متعلق به نمونه اصلاح نشده است که تا دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد در حدود ۲ درصد وزن خود را از دست می‌دهد که این کاهش وزن بیشتر در دماهای بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که به خروج آب جذب شده نسبت داده می‌شود. پس از نمونه اصلاح نشده، نمونه‌های اصلاح شده با آمینوسیلان کاهش وزن در حدود ۳,۵ تا ۴,۸ درصد را تجربه می‌کنند. بیشترین محدوده دمایی که کاهش وزن در آن‌ها رخ می‌دهد مربوط به دمای ۴۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد است که

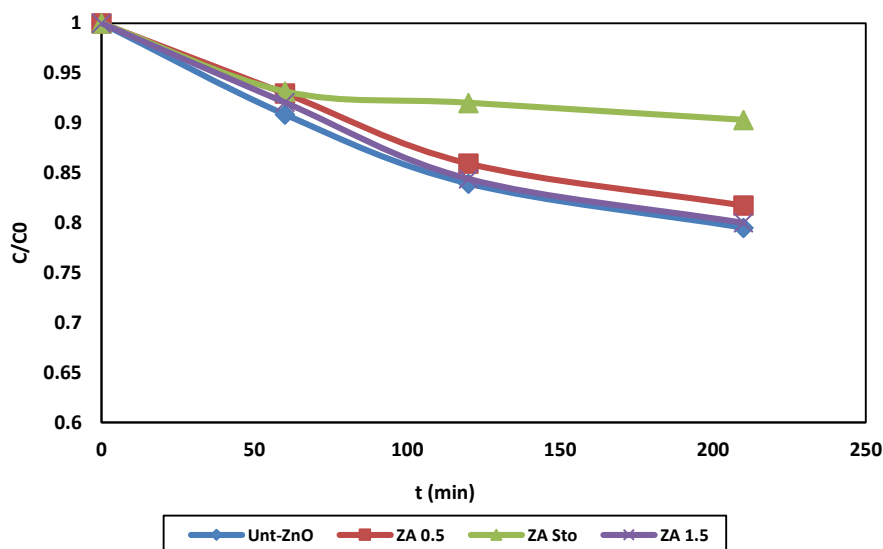
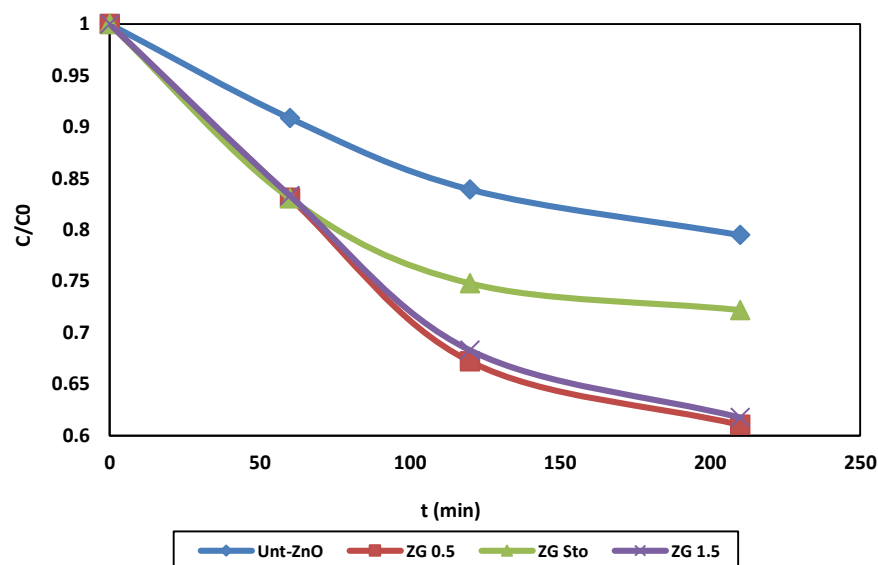


شکل ۴: نمودار وزن‌سنجی حرارتی نانوذرات اصلاح شده مختلف.

رنگزا با قرارگیری در معرض پرتو فرابنفش کاهش می‌یابد که از تخریب فوتوکاتالیستی ماده رنگزا تحت این شرایط حکایت دارد. مشاهده می‌شود که طی مدت زمان ۲۱۰ دقیقه نانوذرات اکسید روی اصلاح نشده در حدود ۲۰٪ از ماده رنگزای اولیه را به صورت فوتوکاتالیستی از بین برده است. در مورد اصلاح این ذره با گلیسیدیل مشاهدات نشان می‌دهد در اثر این آمایش مقدار افت غلظت تا حدود ۴۰ درصد رخ داده است. این نشان می‌دهد که اصلاح سطحی با گلیسیدیل نه تنها تأثیری در فروکش کردن خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی نداشته است که به مقدار کمی آن را افزایش نیز داده است.

۳-۳- بررسی فوتوکاتالیستی در فاز مایع

برای بررسی تأثیر آمایش بر خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی، آزمون فوتوکاتالیستی ذرات بدون آمایش و آمایش شده با نسبت‌های مختلف ترکیبات سیلانی مورد بررسی قرار گرفت. خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات با آزمون رنگبری از محلول ماده رنگزای Direct red 80 در حضور نانوذرات و تحت شرایط اعمال پرتو فرابنفش اندازه‌گیری شد. نتایج غلظت نسبی ماده رنگزا (نسبت به زمان صفر) برای نمونه‌های مختلف و در زمان‌های مختلف قرارگیری در معرض پرتوهای فرابنفش در شکل ۵ آمده است. روند غلظت نسبی کلیه نمونه‌ها نشان می‌دهد که غلظت ماده



شکل ۵: نتایج غلظت نسبی در زمان‌های مختلف قرارگیری در معرض پرتو فرابنفش A برای نمونه‌های مختلف.

اپوکسیدی سبب افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی می‌شود.

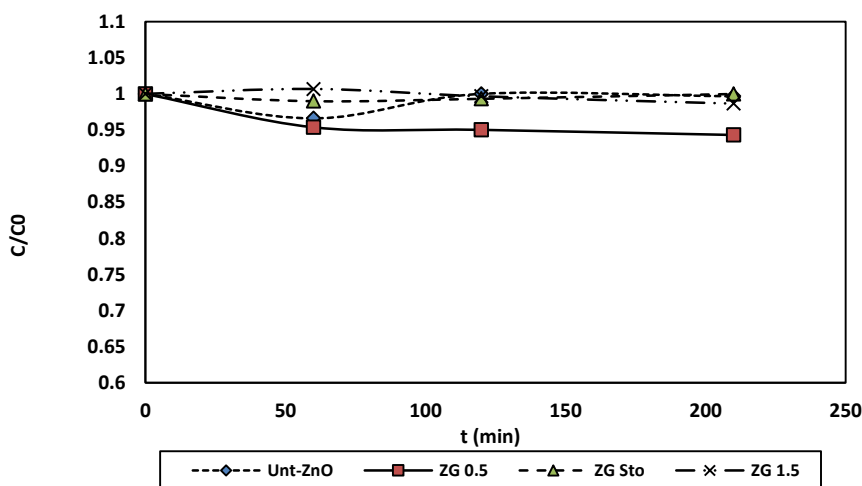
۳-۴- بررسی جذب نانوذرات اصلاح شده

با توجه به اینکه هدف از استفاده از نانوذرات اکسید روی در این کار تحقیقاتی کاهش خاصیت فوتوکاتالیستی و حفظ خواص جذبی پرتو فرابنفش خورشید است، لذا لازم است تا خواص جذبی در محدوده مرئی و فرابنفش نانوذرات اندازه گیری شود تا تاثیر اصلاح سطحی نانوذرات بر خواص جذبی نانوذرات مشخص گردد. شکل ۷ خواص طیف جذبی نانوذرات اکسید روی اصلاح نشده و اصلاح شده با ترکیبات پیونددهنده سیلانی آمینی و اپوکسی‌دار را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، نانوذرات اکسید روی در حالیکه در محدوده مرئی مقادیر جذب کمی از خود نشان می‌دهند، در محدوده فرابنفش جذب نانوذرات به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. برای ترکیب سیلانی آمینی مشاهده می‌شود که با اصلاح سطحی در حضور نصف مقدار استوکیومتری سیلانی مقدار جذب افزایش می‌یابد، برای مقدار معادل استوکیومتری سیلان جذب کاهش می‌یابد. برای مقادیر بالاتر از استوکیومتری (یک ونیم برابر) مجدداً جذب افزایش می‌یابد. برای ترکیب سیلانی اپوکسی‌دار با افزایش مقدار سیلان (نصف و معادل استوکیومتری) جذب افزایش می‌یابد ولی برای مقدار بالاتر از استوکیومتری مقدار جذب به مقدار کمی کاهش می‌یابد. به طور کلی چنین مشاهده می‌شود که مقادیر جذب برای نانو ذرات اصلاح شده با هر دو ترکیب پیوند دهنده سیلانی نسبت نمونه اصلاح نشده بالاتر می‌باشد که بیانگر این واقعیت است که اصلاح سطحی نه تنها اثر نامطلوبی بر قدرت جذب پرتوهای فرابنفش نداشته است، چه بسا که نقش مثبت در این زمینه داشته و سبب افزایش قدرت جذب‌کنندگی نانوذرات شده است.

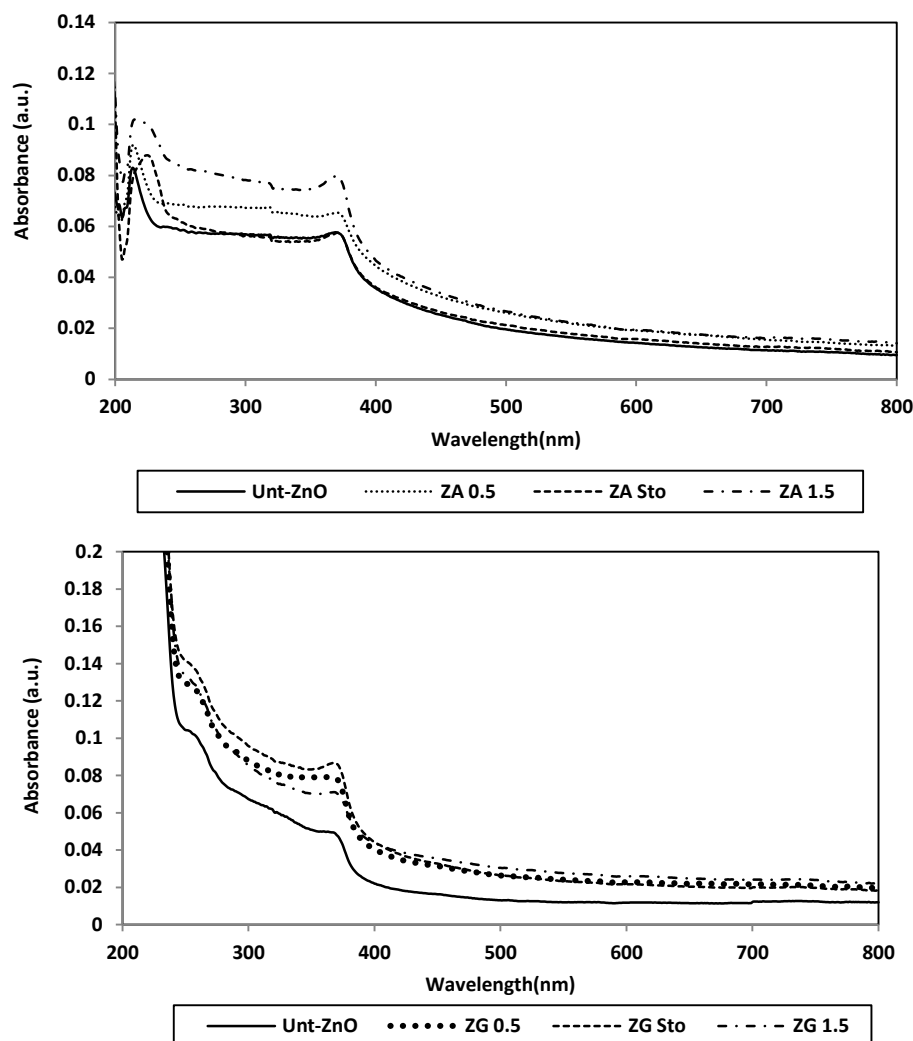
در مورد اصلاح سطحی انجام شده با ترکیب آمینو سیلانی نتایج دیگری حاصل شده است. مطابق نتایج شکل ۵ مشاهده می‌شود که پس از طی ۲۱۰ دقیقه از زمان قرارگیری در معرض پرتو فرابنفش ذرات اصلاح شده با ترکیب آمینوسیلان تنها ۸٪ از ماده رنگزا را از بین برده‌اند و ۹۲٪ آن باقی مانده است. این مشاهدات به خوبی به تأثیر مثبت اصلاح سطحی نانوذرات اکسید روی با ترکیب آمینوسیلانی در جهت فرو نشانیدن خاصیت فوتوکاتالیستی آن اشاره دارد که توانسته است به صورت مؤثری خاصیت فوتوکاتالیستی را کاهش دهد.

در انجام آزمون فوتوکاتالیستی که در بالا به آن پرداخته شد، ممکن است افت غلظت ماده رنگزا به‌واسطه جذب سطحی مواد رنگزا روی سطح نانوذرات باشد که بعداً طی فرآیند جداسازی با سانتریفیوژ از محلول رخ می‌دهد و این کاهش غلظت مشاهده شده در آزمون فوتوکاتالیستی نتیجه این جذب سطحی باشد و الزاماً دلیلی برای رخداد واکنش‌های فوتوکاتالیستی نباشد. برای بررسی این موضوع آزمون فوتوکاتالیستی یکبار دیگر تکرار شده ولی بدون حضور لامپ‌های فرابنفش. مقادیر غلظت نسبی طی این شرایط جدید در شکل ۶ آورده شده است.

بررسی نتایج غلظت نسبی به وضوح نشان می‌دهد که در طی زمان ۲۱۰ دقیقه، تقریباً هیچ کاهش قابل اعتنایی در میزان غلظت نمونه‌ها رخ نداده است. این بدین معنی است که سطح نانوذرات اکسید روی (چه اصلاح شده و چه اصلاح نشده) قدرت جذب سطحی مواد رنگزا را ندارند و در نتیجه کاهش جذب مواد رنگزا طی آزمون فوتوکاتالیستی ناشی از تخریب فوتوکاتالیستی تحت پرتو فرابنفش مواد رنگزا بوده است. این نتایج به خوبی نشان می‌دهد که اصلاح سطحی نانوذرات اکسید روی با ترکیب پیوند دهنده سیلانی آمینی به طور مؤثری سبب افت خاصیت فوتوکاتالیستی آن می‌شود، ولی ترکیب سیلانی



شکل ۶: نتایج غلظت نسبی در زمان‌های مختلف آزمون فوتوکاتالیستی بدون قرارگیری در معرض پرتو فرابنفش A برای نمونه‌های مختلف.



شکل ۷: خواص طیف جذبی نانوذرات اکسید روی اصلاح نشده و اصلاح شده با ترکیبات پیونددهنده سیلانی آمینی و اپوکسی دار.

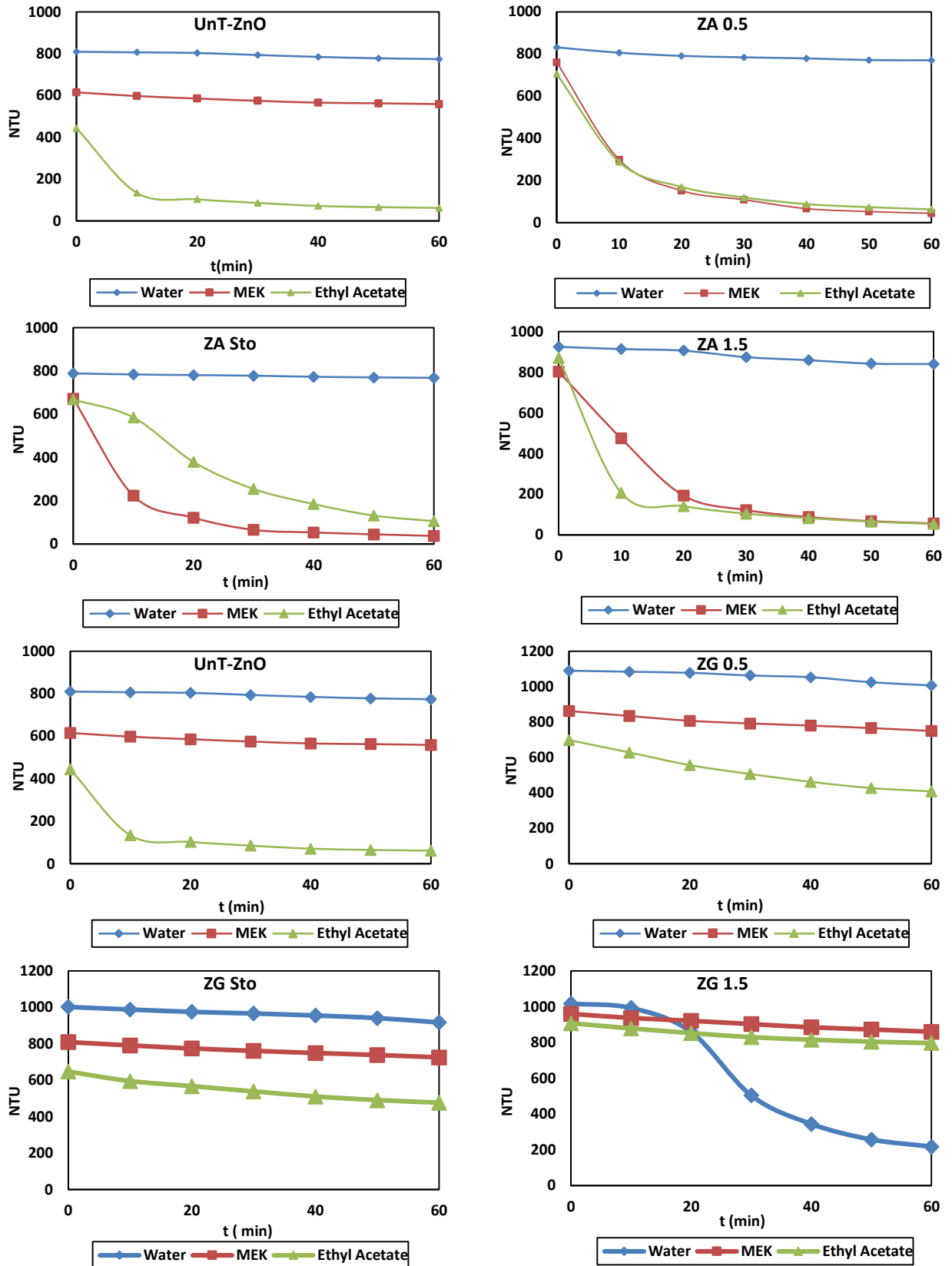
باندگپ می شود.

۳-۵- بررسی کدورت سنجی

با توجه به دغدغه همیشگی پخش نانوذرات در بستری پلیمری و مشروط بودن عملکرد مطلوب نانوذرات به سازگاری و پخش مناسب در بستری پلیمری، میزان سازگاری نانوذرات در انواع حلال‌های با قطبیت‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور نانوذرات آمایش نشده و آمایش شده در محلول‌های مختلف (آب، متیل اتیل کتون و اتیل استات) پخش گردیدند و میزان پایداری پراکنده‌های آن‌ها طی زمان‌های مختلف به کمک دستگاه کدورت سنج مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۸ مقادیر کدورت نانوذرات اکسید روی اصلاح شده با مقادیر مختلف ترکیبات پیونددهنده سیلانی آمینی و اپوکسی دار را نشان می‌دهد.

تفاوت جذب در نمونه‌های مختلف می‌تواند ناشی از تغییر بسیار کم باندگپ باشد. علت آن هم به این واقعیت برمی‌گردد که فرآیند اصلاح سطحی سبب ایجاد یک لایه از ترکیبات سیلانی به ضخامت در حد آنگستروم در سطح نانوذرات می‌شود. این اصلاح سطحی به طور دوگانه‌ای می‌تواند سبب تغییر اندازه ذره و به تبع آن تغییر باند گپ گردد. این لایه آنگسترومی از طرفی به طور فیزیکی به مقدارناچیزی سبب افزایش اندازه ذرات اولیه^۱ شود، ولی از طرفی دیگر اصلاح سطحی می‌تواند سبب پایداری بیشتر ذرات و کاهش شانس تجمعات و در نتیجه ذرات با اندازه کوچک‌تر را به دنبال داشته باشد. رابطه معکوس بین اندازه ذره و انرژی باند گپ وجود دارد. با توجه به اینکه جذب نانوذرات با اصلاح سطحی به مقادیر با انرژی بالاتر شیفتمی‌کند (شیفت آبی) چنین به نظر می‌رسد که نهایتاً اصلاح سطحی سبب کاهش اندازه ذرات اکسید روی و افزایش کم در

1- Primary particles



شکل ۸: مقادیر کدورت نانوذرات اکسید روی اصلاح شده با مقادیر مختلف ترکیبات پیونددهنده سیلانی آمینی و اپوکسی دار.

افت کرده است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت گلاسیسیدیل در محلول آمایش، ذراتی ایجاد می‌گردند که تمایل آن‌ها به تدریج به حلال‌های آلی مانند متیل اتیل کتون و اتیل استات افزایش می‌یابد. این تمایل برای اتیل استات بسیار موثرتر بوده است و توانسته است تمایل به اتیل استات را افزایش دهد و هر چه مقدار گلاسیسیدیل افزایش یابد، کدورت بطور یکنواخت افزایش می‌یابد و بالاترین تمایل را ذره ZG1.5 از خود نشان می‌دهد. این ذره در حلال‌های آلی کاملاً پایدار است که نتیجه قابل توجهی محسوب می‌گردد.

۴- نتیجه‌گیری

به کمک دو ترکیب آمینوسیلان و گلاسیسیدیل سیلان نانوذرات اکسید روی اصلاح سطحی شدند تا اثرات این اصلاح سطحی بر پایداری آن‌ها در محیط‌های مختلف آلی و آبی و همچنین قدرت فوتوکاتالیستی آن‌ها مورد مطالعه قرار گیرد. بررسی‌های شیمیایی و وزن‌سنجی، انجام واکنش‌های بین سطح نانوذرات و ترکیبات پیوند دهنده سیلانی آمینی و اپوکسیدی و تشکیل پیوندهای کووالانسی بین آن‌ها را اثبات نمود. افزایش قدرت جذب پرتوهای فرابنفش در اثر اصلاح سطحی برای هر دو نوع اصلاح‌کننده استفاده شده، افزایش تمایل نانوذرات اصلاح شده با گلاسیسیدیل سیلان به محیط‌های آلی و کاهش تمایل آن‌ها به محیط‌های آبی از مهم‌ترین نتایج بررسی‌های جذب و پایداری بود. اصلاح سطحی با ترکیب آمینی نیز سبب افزایش تمایل نانوذرات به آب گردید. بررسی‌های فوتوکاتالیستی نیز نشان داد که ترکیب گلاسیسیدیل سیلان نه تنها تاثیر چندانی در افت خواص فوتوکاتالیستی ندارد بلکه به مقدار قابل توجهی خاصیت فوتوکاتالیستی آن را نیز افزایش می‌دهد. در مورد ترکیب آمینو سیلانی نتایج متفاوتی بدست آمد. نتایج نشان داد که اصلاح سطحی با ترکیب آمینی به طور موفقیت آمیزی سبب فروکش کردن خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی گردید.

در مورد اصلاح ذرات اکسید روی با آمینو سیلان می‌توان دید که ذرات اکسید روی اصلاح نشده بالاترین مقادیر کدورت را در پراکنه آبی نشان می‌دهند که حاکی از پایداری زیاد نانوذرات اکسید روی اصلاح نشده در محیط قطبی آب است. همین نانوذرات در اتیل استات کمترین کدورت را دارند که نشان می‌دهد که ذره اصلاح نشده تمایل کمی به اتیل استات دارد. با این حال اصلاح سطح آن با آمینو سیلان سبب می‌شود که تمایل آن به اتیل استات افزایش یابد که این خود را به صورت افزایش مقادیر کدورت نشان می‌دهد. علاوه بر این مشاهده می‌شود که تمایل به آب نانوذرات اصلاح شده با ترکیب سیلانی آمینی در مقادیر کمتر یا معادل استوکیومتری چندان دستخوش تغییر نشده است. علت این عدم تغییر با اصلاح سطحی را شاید بتوان به ماهیت قطبی گروه‌های انتهایی آمینی این نانوذرات که به مانند ذره اصلاح نشده (با گروه‌های انتهایی هیدروکسیلی) ماهیت قطبی دارد، نسبت داد چرا که تعویض گروه‌های قطبی هیدروکسیلی با گروه‌های قطبی آمینی چندان ماهیت قطبی سطح را تغییر نمی‌دهد. ولی در مقادیر بالاتر از استوکیومتری تمایل به آب افزایش یافته است که ممکن است به قطبیت بالاتر گروه‌های آمینی نسبت به هیدروکسیلی نسبت داده شود.

در مورد تمایل به متیل اتیل کتون نیز مشاهده می‌شود که با افزایش میزان اصلاح‌کننده سیلانی ذرات اکسید روی اصلاح شده با آمینو سیلان تمایل به متیل اتیل کتون کاهش می‌یابد. در مورد اتیل استات این روند معکوس است و با افزایش سیلان تا استوکیومتری میزان تمایل به اتیل استات افزایش و سپس کاهش می‌یابد. بالاترین تمایل به اتیل استات در مورد ذره اکسید روی اصلاح شده با مقدار استوکیومتری آمینوسیلان می‌باشد.

مطابق نتایج کدورت در شکل ۸ مشاهده می‌شود که اصلاح ذره اکسید روی با گلاسیسیدیل نشان می‌دهد که این آمایش در مقادیر کمتر و معادل استوکیومتری به مقدار کمی سازگاری به آب را افزایش داده است، ولی در مقادیر بالاتر از استوکیومتری تمایل به آب شدیداً

۵- مراجع

1. M. M. Caldwell, L. O. Björn, J. F. Bornman, S. D. Flint, G. Kulandaivelu, A. H. Teramura, M. Tevini, Effects of increased solar ultraviolet radiation on terrestrial ecosystems. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 46(1998), 40–52.
2. Y. Matsumura, H. N. Ananthaswamy, Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 195 (2004), 298–308.
3. D. Feldman, Polymer weathering: Photo-oxidation. *J. Polym. Environ.* 10 (2002) 163–173.
4. D. Rasouli, N. T. Dintcheva, M. Faezipour, F. P. La Mantia, M. R. Mastri Farahani, M. Tajvidi, Effect of nano zinc oxide as UV stabilizer on the weathering performance of wood-polyethylene composite. *Polym. Degrad. Stab.* 133 (2016), 85–91.
5. F. Aloui, A. Ahajji, Y. Irmouli, B. George, B. Charrier, A. Merlin, Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007), 3737–3745.
6. C. Schaller, D. Rogez, A. Braig, Hydroxyphenyl-s-triazines: Advanced multipurpose UV-absorbers for coatings. *J. Coatings Technol. Res.* 5 (2008), 25–31.
7. P. Katangur, P. K. Patra, S. B. Warner, Nanostructured ultraviolet resistant polymer coatings. *Polym. Degrad. Stab.* 91(2006), 2437–2442.

8. A. Saadat-Monfared, M. Mohseni, Polyurethane nanocomposite films containing nano-cerium oxide as UV absorber; Part 2: Structural and mechanical studies upon UV exposure. *Colloids Surf. A*. 441 (2014), 752–757.
9. T. Wong, K. Lau, W. Tam, J. Leng, J. A. Etches, UV resistibility of a nano-ZnO/glass fibre reinforced epoxy composite. *Mater. Des.* 56 (2014), 254–257.
10. M. Rashvand, Z. Ranjbar, S. Rastegar, Nano zinc oxide as a UV-stabilizer for aromatic polyurethane coatings. *Prog. Org. Coatings*. 71 (2011), 362–368.
11. M. V. Cristea, B. Riedl, P. Blanchet, Effect of addition of nanosized UV absorbers on the physico-mechanical and thermal properties of an exterior waterborne stain for wood. *Prog. Org. Coatings*. 72 (2011) 755–762.
12. N. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, C. M. Liauw, J. Stratton, R.B. McIntyre, Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings. *Polym. Degrad. Stab.* 78 (2002), 467–478.
13. D. Scalarone, M. Lazzari, O. Chiantore, Acrylic protective coatings modified with titanium dioxide nanoparticles: Comparative study of stability under irradiation. *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012), 2136–2142.
14. S. Saha, D. Kocaefe, C. Krause, T. Larouche, Effect of titania and zinc oxide particles on acrylic polyurethane coating performance. *Prog. Org. Coatings*. 70 (2011), 170–177.
۱۵. م. حسینی، م. مهدویان، ح. یاری، ب. رمضانزاده، بهبود پایداری نوری پوشش‌های سطح به کمک فناوری نانو. نشریه علمی ترویجی مطالعات دزدنیای رنگ. ۶(۱۳۹۵)، ۶۱–۷۳.
16. W. Z. Tang, Huren An, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution. *Chemosphere*. 31 (1995), 4171–4183.
17. L. Zan, L. Tian, Z. Liu, Z. Peng, A new polystyrene-TiO₂ nanocomposite film and its photocatalytic degradation. 264 (2004), 237–242.
18. R. T. Thomas, V. Nair, N. Sandhyarani, TiO₂ nanoparticle assisted solid phase photocatalytic degradation of polythene film: A mechanistic investigation. *Colloids Surf. A*. 422(2013), 1–9.
19. P. O. Bussière, J. Peyroux, G. Chadeyron, S. Therias, Influence of functional nanoparticles on the photostability of polymer materials: Recent progress and further applications, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2411–2418.
20. N. M. Mahmoodi, Z. Mokhtari-Shourijeh, Preparation of polyacrylonitrile–Titania electrospun nanofiber and its photocatalytic dye degradation ability, 10 (2017) 23–30.
21. N. M. Mahmoodi, S. Soltani-Gordefaramarzi, Dye removal from single and quaternary systems using surface modified nanoparticles: Isotherm and kinetics studies. *Prog. Color Colorant Coat.* 9(2016), 85-97.
22. A. Mohammadi, A. A. Karimi, H. Fallah Moafi, Adsorption and photocatalytic properties of surface-modified TiO₂ nanoparticles for methyl orange removal from aqueous solutions, 9 (2016), 249–260.
23. A. Regiel-Futyra, M. Kus-Liśkiewicz, S. Wojtyła, G. Stochel, W. Macyk, The quenching effect of chitosan crosslinking on ZnO nanoparticles photocatalytic activity. *RSC Adv.* 5 (2015), 80089–80097.
24. S. M. Mirabedini, M. Sabzi, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai, M. Behzadnasab, Weathering performance of the polyurethane nanocomposite coatings containing silane treated TiO₂ nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011), 4196–4203.
25. E. Ukaji, T. Furusawa, M. Sato, N. Suzuki, The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007), 563–569.
26. I. A. Siddiquey, T. Furusawa, M. Sato, K. Honda, N. Suzuki, Control of the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silica coating with polydiethoxysiloxane. *Dye. Pigm.* 76 (2008), 754–759.
27. I. A. Siddiquey, E. Ukaji, T. Furusawa, M. Sato, N. Suzuki, The effects of organic surface treatment by methacryloxypropyltrimethoxysilane on the photostability of TiO₂. *Mater. Chem. Phys.* 105 (2007), 162–168.
28. T. Picatonotto, D. Vione, M. Eugenia Carlotti, Effect of Some additives used in the cosmetic field on the photocatalytic activity of rutile. *J. Dispers. Sci. Technol.* 23 (2002), 845–852.
29. M. Rostami, Z. Ranjbar, M. Mohseni, Investigating the interfacial interaction of different aminosilane treated nano silicas with a polyurethane coating. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010), 899–904.
30. E. Barna, B. Bommer, J. Kürsteiner, A. Vital, O. v. Trzebiatowski, W. Koch, B. Schmid, T. Graule, Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings Compos. Part A *Appl. Sci. Manuf.* 36 (2005), 473–480.
31. S. Mallakpour, M. Madani, Use of silane coupling agent for surface modification of zinc oxide as inorganic filler and preparation of poly(amide-imide)/zinc oxide nanocomposite containing phenylalanine moieties. *Bull. Mater. Sci. Indian Acad. Sci.* 35 (2012), 333–339.
32. A. Abdolmaleki, S. Mallakpour, S. Borandeh, Effect of silane-modified ZnO on morphology and properties of bionanocomposites based on poly(ester-amide) containing tyrosine linkages. *Polym. Bull.* 69(2012), 15–28.
33. C. G. Allen, D. J. Baker, J. M. Albin, H. E. Oertli, D. T. Gillaspie, D. C. Olson, T. E. Furtak, R. T. Collins, Surface Modification of ZnO using triethoxysilane-based molecules, *Langmuir*. 24 (2008), 13393–13398.
34. E. Tang, G. Cheng, X. Ma, Preparation of nano-ZnO/PMMA composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide nanoparticles. *Powder Technol.* 161 (2006), 209–214.
35. R.Y. Hong, J. H. Li, L. L. Chen, D. Q. Liu, H. Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technol.* 189 (2008), 426–432.
۳۶. م. محمدی‌زاد، ح. گنجی‌دوست، ب. آیتی، تعیین شرایط بهینه حذف ماده رنگزا توسط نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافن تحت تابش نور مرئی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۱۰(۱۳۹۵)، ۳۱–۴۲.
37. M. Rostami, M. Mohseni, Z. Ranjbar, Investigating the effect of pH on the surface chemistry of an amino silane treated nano silica. *Pigment Resin Technol.* 40 (2011), 363–373.