

مقایسه روش‌های صعود موئینگی و قطره‌گذاری ثابت بر سطوح نامتخلخل در

تعیین انرژی سطحی تقویت‌کننده‌های پودری مورد استفاده در

کامپوزیت‌های پلیمری

میرحمیدرضا قریشی

گروه فرآیند و مهندسی لاستیک، پژوهشگاه فرآیند

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

محمد علیمردانی و مهدی رزاقی کاشانی

گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی

دانشگاه تربیت مدرس

(دریافت مقاله : ۹۳/۱۲/۱۳ - پذیرش مقاله : ۹۴/۰۲/۱۴)

چکیده

این پژوهش روش‌های صعود موئینگی واشبرن و قطره‌گذاری ثابت بر سطوح صاف و فاقد تخلخل را به عنوان دو روش اصلی در اندازه‌گیری دقیق انرژی سطحی مواد پودری مورد ارزیابی و مقایسه قرار می‌دهد. از پودر سیلیکای اصلاح نشده و سه نوع اصلاح شده با عوامل جفت‌کننده سیلانی استفاده و اثر ماهیت شیمیایی سیلان و همچنین طول زنجیره آلیفاتیک کوتاه (سه کربنه) و بلند (۱۶ کربنه) سیلان بر انرژی سطحی این مواد بررسی می‌شود. بدنبال ارزیابی فرآیند اصلاح سطحی با طیف‌سنجی مادون قرمز، روشی نوین جهت تهیه قرص‌های غیر قابل نفوذ از مواد پودری با استفاده تلفیقی از پرس هیدرولیکی و پرس ایزواستاتیک سرد معرفی می‌گردد. استفاده از سیلان با طول زنجیر آلیفاتیک بلند در مقایسه با سیلان کوتاه‌زنجیر می‌تواند با ایجاد یک سطح بسیار آبگریز انرژی سطح سیلیکا را به شکل معناداری تغییر دهد، به گونه‌ای که زاویه تماس آب که در مورد سیلیکای اصلاح‌شده با سیلان با طول زنجیر آلیفاتیک سه کربنه ۴۷ درجه مشاهده شده بود به ۱۳۷ درجه در مورد سیلان با زنجیر ۱۶ کربنه تغییر یافت. در ادامه شرایط سطحی سیلیکا با استفاده از مقدار سیلان به سیلیکای مصرفی تغییر داده شد و پخش ذرات پرکننده در ماتریس پلیمری به عنوان نمونه‌ای از اهمیت اندازه‌گیری دقیق انرژی سطحی مورد کنترل قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: انرژی سطحی؛ نانوسیلیکا؛ صعود موئینگی؛ پرس ایزواستاتیک سرد.

Comparing the Capillary Rise Technique and Sessile Drop Method of Non-Porous surfaces in Determining Surface Energy of Reinforcing Powders Utilized in Polymer Composites

M. Alimardani and M. Razzaghi-Kashani

Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University

M. H. R. Ghoreishy

Department of Rubber Processing and Engineering Group, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute

(Received 4 March 2015, accepted 4 May 2015)

Abstract

In present contribution two main methods of Washburn capillary rise (WCR) and sessile drop technique on non-porous and smooth surfaces are to be compared in evaluating the surface energy of powder materials. Pristine silica and silane modified powders are used to assess the influence of silane nature and silane spacer length of 3-carbon and 16-carbon chain upon the surface energy of these powders. Having examined the surface modification of silica using infrared spectroscopy, an innovative method for preparing non-penetrable surface based on a combinatory press technique encompassing hydraulic and isostatic press is introduced. Using silane of high spacer length leads to an extremely hydrophobic surface where a contact angle of 47 degree for 3-carbon silane modified silica was varied to a value of 137 degree in 16-carbon silane modified one. In an attempt to clarify the significance of accurate measurement of surface energy, silane to silica ratio was adjusted to control surface properties of silica and then the silica dispersion was expected to be similar in specimens having identical surface energy.

Keywords: Surface Energy, Nano-Silica, Capillary Rise, Cold Isostatic Press**E-mail of corresponding author:** mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

مقدمه

در این رابطه، m وزن مایع صعود کننده در لوله‌ای است که دارای استوانه‌های موئینه متعدد با شعاع ثابت r فرض می‌شود. زاویه θ ، زاویه تماس مایع ورودی با مواد پودری است. η گرانیروی، γ کشش سطحی، ρ چگالی مایع، R شعاع لوله محتوی پودر و ε میزان تخلخل پودر است. مجموعه ثوابت ε ، r و R پارامتر C را تشکیل می‌دهند که به آن ثابت موئینگی گفته می‌شود و بایستی به صورت تجربی قبل از انجام آزمون اصلی تعیین گردد. از آنجا که تعیین میزان تخلخل و شعاع حفرات برای پودرهای با فشردگی^۱ ضعیف براحتی ممکن نیست؛ این کار معمولاً با فرض ترشوندگی کامل سطح با مایعاتی چون n-هپتان یا اکتان (زاویه تماس صفر) تعیین می‌گردد. رابطه واشبرن در فرم اخیر آن رابطه‌ای خطی بین افزایش جرم مشاهده شده با گذشت زمان t را نشان می‌دهد، که با در دسترس بودن ثابت موئینگی C می‌توان از روی شیب خط زاویه تماس مایع روی سطح جامد را تعیین کرد. در استفاده صحیح از روش صعود موئینگی واشبرن ضروری است فرض‌های بکارگرفته شده در استخراج رابطه ۱ به درستی ارضا شوند. این فرض‌ها موارد زیر را شامل می‌شوند:

- ۱- جریان سیال باید آرام و پایا باشد.
- ۲- سرعت سیال در فصل مشترک مایع-جامد بایستی صفر باشد.
- ۳- فشار خارجی بایستی صفر باشد.
- ۴- میزان تراکم و انباشتگی پودر در دفعات متعددی که لوله متصل به ترازو از پودر پر می‌شود، تکرارپذیر بوده و با حالتی که اندازه‌گیری ثابت موئینگی C در آن انجام می‌شود یکسان باشد.
- ۵- میزان تراکم و انباشتگی پودر تحت تاثیر حرکت سیال و فشار موئینگی تغییر نمی‌کند.

تکرارپذیری روش صعود موئینگی به یکنواخت بودن بسترهای پودری تشکیل شده وابسته است. هر چند که

با وجود اهمیتی که انرژی سطحی مواد پودری در پیش‌بینی ترمودینامیکی کیفیت پخش ذرات در بستر پلیمری [۱]، تمایل آنها به کلوخه شدن^۲ بعد از اختلاط [۲، ۳]، برهمکنش پلیمر-پرکننده [۴] و اثرپذیری تغییر دینامیک مولکولی پلیمر در حضور پرکننده [۱] دارد، اندازه‌گیری دقیق این مشخصه در مواد پودری یک چالش همیشگی در نیل به این اهداف بوده است. عمده روش‌های مورد استفاده در تعیین زاویه تماس مواد پودری با مایعات ترکننده را می‌توان در دو گروه روش‌های مستقیم مبتنی بر قطره ثابت^۳ و یا روش صعود موئینگی^۴ تقسیم‌بندی کرد. تاکنون روش قطره ثابت بر روی قرص تهیه شده از پودر، فیلم‌های نازک تهیه شده از سوسپانسون‌های پودری ریخته‌گری شده [۵، ۶]، فیلم‌های تهیه شده به کمک پوشش‌دهی چرخشی^۴ [۷]، و روش پوشش‌دهی غوطه-وری^۵ [۸] انجام شده است. در تمام روش‌های مبتنی بر قطره‌گذاری مشکل نفوذ مایع به درون بستر، منجر به ایجاد خطای ثابت و سیستماتیکی در نتایج می‌شود [۹]، [۱۰]. روش صعود موئینگی یکی دیگر از متداولترین روش‌ها در مراجع علمی برای اندازه‌گیری زاویه تماس یک مایع روی بسترهای متخلخل و پودری است. مبنای این روش، استفاده از رابطه پویزوله^۶ در بررسی رفتار جریان در لوله موئین است که با انجام فرضیاتی قابل تبدیل به رابطه مشهور واشبرن^۷ است:

$$m^2 = \frac{c \gamma_i \rho_i^2 \cos \theta}{2\eta} t \quad (1)$$

$$C = r \cdot \varepsilon^2 (\pi R^3)^2 \quad (2)$$

¹ Agglomeration

² Sessile drop

³ Capillary rise

⁴ Spin-coating

⁵ Dip-coating

⁶ Poiseuille

⁷ Washburn

⁸ Packing

سری حلال) نیاز دارد در مواردی که محدودیت‌هایی در میزان پودر وجود دارد فاقد ارزش است. زیانگ^۶ و همکاران انواع متنوعی از روش‌های در دسترس برای اندازه‌گیری زاویه تماس را در مورد پودرهای سیلیکاتی با شرایط سطحی متفاوت بکار گرفته و چنین نتیجه‌گیری کردند که روش جامعی برای این منظور وجود ندارد و برای هر نوع پودر بایستی روش ویژه‌ای مورد استفاده قرار گیرد [۱۳]. علاوه بر روش‌های فوق، روش ویلهلمی^۷ با آغشته‌سازی سطح یک چسب دوطرفه^۸ به پودر و تعیین زاویه تماس پیشرو^۹ و پسرو^{۱۰} مورد استفاده قرار گرفته است [۴].

یان^{۱۱} و همکاران در سال ۲۰۰۰ از روش گرماسنجی غوطه‌وری^{۱۲} برای اندازه‌گیری انرژی سطحی پودرهای سیلیکای اصلاح شده با عوامل جفت‌کننده سیلانی بهره بردند. مبنای این روش اندازه‌گیری گرمای آزاد شده یا جذب شده در حین غوطه‌وری یک پودر در مایع با استفاده از میکروگرماسنج‌های بسیار حساس است [۱۴]. روش دستگاهی بسیار متداول دیگر استفاده از کروماتوگرافی گازی معکوس^{۱۳} و قرار دادن پودر مورد بررسی به عنوان فاز ساکن در ستون است که با عبور فاز متحرک و اندازه‌گیری زمان بازداری مربوط به عبور گاز از بستر، می‌توان انرژی سطحی بخش قطبی و پراکنشی بستر جامد را به طور مستقیم و با استفاده از روابط موجود تخمین زد [۱۵-۱۷].

با اندازه‌گیری زاویه تماس مایعات قطبی و غیر قطبی روی سطح بسترهای پودری، تعیین انرژی سطحی جامد می‌تواند با بکارگیری یکی از نظریه‌های در دسترس برای انرژی سطحی از جمله نظریه تک جزیی زیسمن^{۱۴}، دو

رعایت نکات استانداردهای ASTM B527 و DIN ISO 787 می‌تواند تا حدی به تشکیل بسترهای تکرارپذیر و متراکم کمک کند اما همچنان تغییر نتایج خروجی با تغییر در قطر ستون حاکی از وجود اثرات لبه‌ای^۱ است. چالش‌های موجود در اندازه‌گیری دقیق زاویه تماس با استفاده از روش واشبرن، به هنگام استفاده از ذرات با ابعاد زیر یک میکرون دو چندان می‌شود چرا که اینگونه ذرات حتی با اعمال فرآیند ضربه زنی^۲ دستی که جهت کاهش و همچنین ثابت نگه‌داشتن میزان تخلخل صورت می‌پذیرد ذاتا تمایل به تشکیل چگالی فشردگی^۳ کمتر و در نتیجه انسجام ساختاری ضعیف‌تری در مقایسه با ذرات درشت هستند که به نوبه خود باعث بهم خوردن پارامترهای ساختاری تحت اثر فشار نسبتا بالای موئینگی می‌شود [۱۱]. بهرحال کامل نبودن فرض‌های ۴ و ۵ ذکر شده در فوق یکی از اساسی‌ترین چالش‌ها در استفاده درست از رابطه واشبرن است که سبب سوق تحقیقات جدید به سمت اصلاح این روش شده است. به عنوان مثال، نیرینک^۴ و همکاران در سال ۲۰۱۰ تلاش کردند تا ثابت C را به طور مستقیم و بدون استفاده از مایع کاملا ترکننده، با تشکیل بستری از پودر پیش‌متراکم شده‌ای تعیین نمایند. به طور دقیق‌تر، آنها از دستگاه پرس ایزواستاتیک سرد^۵ نمونه پودری را به شکل یک استوانه منسجم شکل دادند و آنرا بدون استفاده از لوله به کمک گیره مخصوص به ترازوی دستگاه متصل کردند. آنها در ادامه پارامتر C را به طور دقیق با اندازه‌گیری میزان تخلخل استوانه پودری با استفاده از روش آرشمیدس در حلال اتانول و توزیع اندازه ذرات پودر را نیز با تخلخل سنج جیوه‌ای تعیین کردند [۹، ۱۲]. این روش نیز به دلیل اینکه به مقدار بالای پودر (۱۰ گرم به ازای هر

⁶ Jiang

⁷ Wilhelmy

⁸ Double-face adhesive

⁹ Advancing

¹⁰ Receding

¹¹ Yan

¹² Immersion calorimetry

¹³ Inverse gas chromatograph

¹⁴ Zisman

¹ Edge effects

² Tapping

³ Packing density

⁴ Neirinck

⁵ Cold Isostatic Press (CIP)

جزیی اوزن- ونت^۱ یا فاکس^۲ و یا نظریه سه جزئی وان-اس^۳ تعیین گردد.

در پژوهش حاضر، سطح سیلیکا با عوامل جفت کننده سیلانی مختلف اصلاح شده و سپس انرژی سطحی پودر سیلیکای معمولی و اصلاح شده با استفاده از دو روش قطره‌ای ثابت و صعود موئینگی مورد ارزیابی و مقایسه قرار می‌گیرد. در نهایت امکان‌سنجی لازم جهت کنترل انرژی سطحی پرکننده با تغییر غلظت سیلان به سیلیکای مورد استفاده بررسی می‌شود.

بخش تجربی

سیلیکای مورد استفاده از نوع التراسیل VN₃^۴، با اندازه ذرات ۲۰ نانومتر و سطح ویژه ۱۷۵ مترمربع بر گرم و کاپوسیل ۸۱۱۳^۵، که نوع اصلاح شده التراسیل VN₃ با عامل جفت‌کننده سیلانی بیس [تری‌اتوکسی سیلیل پروپیل] دی سولفید^۶ است از شرکت اونیک-دگوسا^۷ تهیه شد. همچنین دو نوع سیلان با طول زنجیر آلیفاتیک سی و شانزده کربنه از شرکت آلدریچ^۸ با نام‌های پروپیل تری متوکسی سیلان و هگزادسیل تری متوکسی سیلان خریداری شد.

به منظور اصلاح سطح سیلیکا با دو نوع سیلان معرفی شده، سیلیکا در اتانول به مدت ۳۰ دقیقه با دستگاه فراصوت با توان ۴۰۰ وات، دامنه ۰/۷ و تناوب روشن-خاموش بودن ۰/۷ ثانیه و ۰/۳ ثانیه مورد پراکنش قرار گرفت. هر یک از اصلاح‌کننده‌های سیلانی با در نظر گرفتن نسبت‌های استوکیومتری بین سیلان و گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا، به مخلوط آب یون‌زدوده و الکل افزوده و برای مدت زمان معینی همزده شد. سامانه

حاوی سیلان سپس به سیلیکای پخش شده در الکل اضافه و مخلوط حاصل برای مدت ۲۴ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی به منظور واکنش اصلاح سطح مخلوط شد. در نهایت برای تثبیت فرآیند اصلاح سطح و همچنین جداسازی، مخلوط فوق به مدت ۴۸ ساعت در آون با دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. سیلیکای خشک شده سپس در اتانول طی سه مرحله در دمای ۱۰ درجه سانتیگراد و سرعت ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه، سانتریفیوژ و سیلان زدوده شد. به منظور نامگذاری، سامانه‌ی پودری سیلیکای اصلاح‌نشده التراسیل با Ultrasil، کاپوسیل با Coupsil، سیلیکای التراسیل اصلاح شده با سیلان با زنجیر آلیفاتیک سه کربنه با C3-silica و سیلیکای التراسیل اصلاح شده با سیلان با زنجیر آلیفاتیک ۱۶ کربنه با C16-silica معرفی شدند. بر اساس آزمون کوره، درصد وزنی اصلاح سطح برای Coupsil، C3-silica، C16-silica به ترتیب برابر ۱۱.۳، ۴ و ۱۵ درصد حاصل شد.

از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز (IR) ABB Bomem مدل MB100 برای ارزیابی واکنش اصلاح سطح استفاده شد.

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی SEM مدل Philips XL30، مستقر در دانشگاه امیرکبیر برای ارزیابی اثربخشی داده‌های انرژی سطحی بر پخش ذرات استفاده شد.

آزمون صعود موئینگی با استفاده از دستگاه Kruss مدل K100، ساخت کشور آلمان موجود در موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، برای انواع پودرهای اصلاح شده و معمولی در حضور n-هیپتان به عنوان حلال کاملاً ترکننده^۹ و حلال‌های آب، تولوئن، فرمامید و اتیلن گلیکول به عنوان حلال‌های آزمون انجام شد. برای تهیه قرص‌های صاف و فاقد تخلخل از سیلیکا در روش جدید مورد اشاره، مقدار مشخصی از سیلیکای معمولی و اصلاح‌شده توزین و به قالب ۱۰ میلیمتری مخصوص تهیه قرص منتقل شد. قالب سپس تحت نیروی ۲/۵ تن قرار

¹ Owens-Wendt

² Fawkes

³ Van-Oss

⁴ Ultrasil VN3

⁵ Coupsil 8113

⁶ Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide

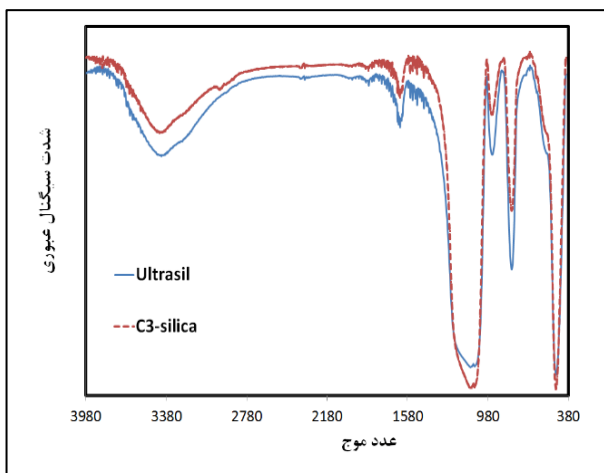
⁷ Evonic-Degussa

⁸ Aldrich

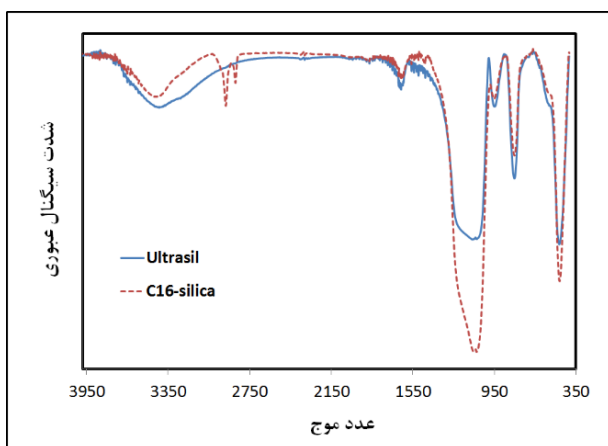
⁹ Complete wetting

در نمونه اصلاح شده و کاهش همزمان شدت پیک گروه OH تأییدی دیگر بر انجام واکنش اصلاح سطحی است. به عبارت دیگر، چنانچه افزایش شدت پیک $Si-O-Si$ بواسطه افزایش مقدار ماده اولیه می‌بود بایستی شدت پیک مربوط به گروه هیدروکسیل نیز متقابلاً افزایش می‌یافت. طیف فوق مویده حضور پیوندهای جدیدی از $Si-O-Si$ و حذف برخی از گروه‌های هیدروکسیل است.

در مورد سیلان C16-silica، پیک دو شاخه مربوط به ارتعاش متقارن و نامتقارن گروه متیلن به وضوح در عدد



شکل ۱. طیف IR سیلیکای اصلاح نشده التراسیل و سیلیکای اصلاح شده C3-silica.



شکل ۲. طیف IR سیلیکای اصلاح نشده التراسیل و سیلیکای اصلاح شده C16-silica.

گرفت و برای مدت زمان معینی تحت این فشار نگه داشته شد. با خروج به دقت قرص‌ها از قالب، هر یک از آنها با دو لایه دستکش نیتریل پوشش داده و به پرس ایزواستاتیک سرد منتقل و تحت نیروی ۲۰۰۰ کیلو نیوتن برای مدت زمان یک دقیقه قرار گرفت. با اتمام این مراحل، قرص‌هایی با خواص مکانیکی مناسب همراه با سطوحی کاملاً صاف و نفوذناپذیر نسبت به سیال تهیه شد و امکان اندازه‌گیری زاویه تماس مایعات آزمون روی سطح انواع پودرها ممکن شد.

در روش قطره‌گذاری معمولی از رابطه فاکس و دو مایع آزمون آب و ۱- برموفتالن استفاده شد. صفر بودن بخش قطبی انرژی سطحی ۱- برموفتالن، اندازه‌گیری انرژی سطحی جامد با استفاده حداقلی از دو مایع را ممکن می‌سازد. استفاده از سامانه آب/ برموفتالن به عنوان مایعات مورد استفاده در اندازه‌گیری انرژی سطحی قبلادار مراجع متعددی از جمله [۱۳، ۱۸] گزارش شده است.

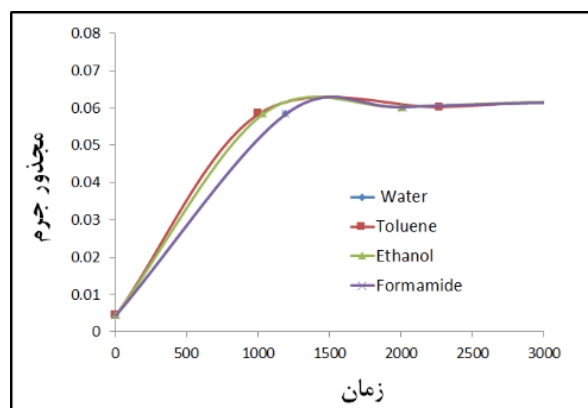
نتایج و بحث

ارزیابی واکنش اصلاح سطحی

طیف‌های IR سیلیکای اصلاح شده C3-silica و C16-silica با نوع اصلاح نشده Ultrasil در شکل‌های ۱ و ۲، مقایسه شده است. از مشخصه‌های اصلی سیلیکای اصلاح نشده می‌توان به پیک‌های ظاهر شده در عدد موجی ۳۴۰۰ و ۱۱۱۰ اشاره کرد که به ترتیب به ارتعاش کششی پیوندهای OH و $Si-O-Si$ اختصاص دارد. با ظاهر شدن پیک مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه متیلن در عدد موجی تقریبی ۲۸۰۰ در طیف C3-silica، اصلاح سطحی سیلیکا با سیلان مربوطه تأیید می‌گردد. علاوه بر این، ترسیم دو طیف از خط مبنای^۱ خود و ارزیابی شدت نسبی پیک‌ها می‌تواند در تحلیل انجام واکنش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مورد اخیر، افزایش یافتن شدت پیک مربوط به کشش $Si-O-Si$

^۱ Baselines

قطبیت این سه نوع حلال تفاوت محسوسی با یکدیگر دارد. انرژی سطح این سه نوع حلال به ترتیب ۵۸/۲، ۲۸/۵ و ۲۱/۴ میلی ژول بر متر مربع است که در مورد فرمامید بخش قطبی برابر ۱۹، تولوئن برابر صفر و در مورد اتانول برابر ۲/۶ است. بنابراین بر اساس معادله ۱ انتظار می‌رود در شرایط یکسانی از نظر نوع بستر، متفاوت بودن زاویه تماس این مایعات روی سطح پودر منجر به شیب منحصر به فردی در رفتار صعود موئینگی نمونه‌ها شود. بر خلاف چنین تصویری، عدم تشابه بسترهای تشکیل شده از نظر فشردگی و میزان تخلخل، رفتاری یکسانی را برای هر سه نمونه سبب شده است (شکل ۳). چنین خطایی در مورد سیلیکای C3-silica، Coupsil، Ultrasil و C3-silica نیز مشاهده شد. نتایج نهایی مربوط به زاویه تماس و انرژی سطحی پودر به تفکیک برای هر یک از پودرها در جدول ۱ گزارش شده است. در این جدول γ_s^D ، انرژی سطحی بخش پراکنشی سطح جامد و γ_s^P ، انرژی سطحی بخش قطبی جامد و γ_s^T مجموع بخش‌های قطبی و پراکنشی سطح جامد بوده که بر مبنای تئوری اونز-ونت تعیین شده است. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود نتایج مربوط به زاویه تماس بدست آمده با این روش روندی نامنظمی را دنبال می‌کند. به عنوان نمونه، زاویه تماس نسبتاً بالای ظاهر شده برای تولوئن روی بستر التراسیل به آبدوست بودن سطح اشاره دارد و بنابراین انتظار می‌رود آب به عنوان قطبی‌ترین ماده از سری حلال‌های مورد استفاده دارای کمترین زاویه تماس روی این سطح باشد؛ این در حالی است که زاویه تماس فرمامید کمتر از آب بدست آمده است. اثر اصلاح سطحی بر انرژی سطحی بخش پراکنشی سیلیکا نیز قابل پیش‌بینی نیست. بخش پراکنشی سیلیکای C3-silica با زنجیر کربنی سه‌تایی، تفاوت محسوسی را با سیلیکای Coupsil و حتی سیلیکای C16-



شکل ۳. تغییرات جرم لوله‌ی محتوی پودر C16-silica بواسطه نفوذ حلال‌های مختلف با گذشت زمان.

موجی ۲۸۵۰ و ۲۹۳۰ مشاهده می‌شود که بدلیل حضور بیشتر این گروه‌ها در ساختار سیلان بلند زنجیر، شدت این پیک در این نوع سیلیکا بسیار بیشتر از سیلیکای C3-silica است. یکسان نبودن شدت افزایش پیک $Si-O-Si$ و پیک مربوط به گروه هیدروکسیل را می‌توان به کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل و افزایش پیوندهای $Si-O-Si$ حاصل شده در نتیجه فرآیند اصلاح سطحی سیلیکا نسبت داد.

تعیین انرژی سطحی پودر

در شکل ۳ نمونه‌ای از منحنی‌های روش صعود موئینگی برای C16-silica نمایش داده شده است. منحنی‌های روش صعود موئینگی معمولاً از دو ناحیه تشکیل می‌شوند: در ناحیه اول مایع تحت فشار موئینگی در لوله بالا رفته و جرم لوله محتوی پودر مرتباً با گذشت زمان افزایش می‌یابد. با تداوم این عمل، در نهایت مایع به انتهای لوله می‌رسد و بواسطه اشباع شدگی بستر از مایع، افزایش جرم متوقف می‌شود. از شیب ناحیه صعودی منحنی به منظور تعیین زاویه تماس استفاده می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود منحنی مربوط به نفوذ حلال‌های فرمامید، تولوئن و اتانول بسیار نزدیک و داری همپوشانی قابل توجهی است. این در حالی است که

جدول ۱. مقادیر زاویه تماس (CA) و انرژی سطحی بخش‌های قطبی γ_s^p (mJ/M²)، پراکنشی γ_s^d (mJ/M²) و مجموع آن γ_s^t (mJ/M²)

برای انواع پودر سیلیکای معمولی و اصلاح شده تعیین شده به روش صعود موئینگی.

نوع سیلیکا	زاویه تماس آب	زاویه تماس فرمامید	زاویه تماس اتانول	زاویه تماس تولوئن	γ_s^p	γ_s^d	γ_s^t
Ultrasil	۳۸.۱	۳۴.۲	۴۳.۱	۶۶.۲۲	۳۷.۲۴	۲۰.۱۶	۵۷.۴۱
Coupsil	۸۹.۴۷	۱۰.۰۵	۸۷.۹۹	۵۸.۶۹	۲۱.۰۶	۰.۷	۲۱.۷۶
C3-silica	۸۲.۶۳	۵۲.۹۱	۷۱.۳۱	۱۹.۴۲	۱۰.۴۹	۲۶.۸	۳۷.۳۳
C16-silica	۸۹.۹۶	۸۹.۵۳	۶۳.۵۳	۵۱.۷۲	۶.۶۵	۱۱.۶۲	۱۸.۲۸

یک مایع مرجع و اندازه‌گیری زاویه‌های تماس سایر حلال‌ها به شکل نسبی صورت می‌پذیرد و اعداد بدست آمده براحتی قابل استفاده در اندازه‌گیری انرژی سطحی بسترهای جامد نیستند. شکل ۴ نمونه‌ای از فرآیند قطره‌گذاری و زاویه تماس آب حاصل شده بر سطح انواع سیلیکا را نشان می‌دهد که با استفاده از روش جدید مبتنی بر CIP تهیه شده و با حذف تخلخل پودر، قطره‌گذاری با دقت بسیار بالا و بدون هرگونه نگرانی از نفوذ مایع ممکن شده است. کاربردهای صنعتی مبتنی بر فرآیند CIP، تهیه قرص‌های صاف، با خواص تکرارپذیر و با عدم تغییر ویژگی‌های سطحی قرص پیش شکل داده شده را ممکن می‌داند [۹]. در جدول ۲ نتایج حاصل از انرژی سطحی پودر سیلیکای اصلاح‌نشده و انواع اصلاح شده‌ای که با درصد‌های وزنی مورد اشاره در قبل اصلاح شده‌اند، با یکدیگر مقایسه شده است. نتایج انرژی سطحی بدست آمده نه تنها روندی کاملاً منطقی را دنبال می‌کند بلکه اعداد بدست‌آمده برای سیلیکای معمولی قویاً با نتایج گزارش شده در مراجع علمی همخوانی دارد [۱۳، ۱۸، ۲۱، ۲۲]. اسپاراتو^۱ و همکاران مقدار انرژی بخش پراکنشی سیلیکا را ۳۳ و ۳۸ میلی ژول بر مترمربع برای انواع سیلیکای معمولی و اصلاح شده بدست آوردند؛ این در حالی است که انرژی بخش قطبی برای این نمونه‌ها،

silica که دارای زنجیر کربنی ۱۶ تایی است نشان می‌دهد. ناهمخوانی مقادیر حاصل شده برای زاویه تماس مایعات مختلف در یک نوع سیلیکا می‌تواند ناشی از تغییر ساختار فشرده‌گی پودر در اثر تفاوت در فشار موئینگی ایجاد شده توسط مایعات مختلف باشد. به عبارت دیگر، هر گونه تفاوت فشرده‌گی در پودر از حیث تخلخل و توزیع اندازه حفرات، بین نمونه‌ای که با آن ثابت کالیبراسیون C حاصل شده است و پودری که در مراحل بعدی برای اندازه‌گیری زاویه تماس مورد استفاده قرار می‌گیرد می‌تواند در نتیجه بدست آمده خطا ایجاد نماید. بطور معمول نشان داده شده است که داده‌های حاصل از آزمون صعود موئینگی به ریخت‌شناسی و اندازه ذره بسیار حساس هستند [۱۰، ۱۹].

بخشی از خطای فوق با توزین دقیق مقادیر مورد استفاده از پودر و مترکم کردن در لوله آن تا حجم مشخص با فرآیند ضربه‌زنی دستی می‌تواند حذف گردد [۲۰]. هر چند که بخش دیگر از این خطا بدلیل تفاوت در فشار موئینگی مایعات بوده و براحتی قابل حذف نیست.

یکی از محدودیت‌های روش صعود موئینگی ناکارآمدی این روش در اندازه‌گیری زاویه تماس‌های بالاتر از ۹۰ درجه است، زیرا فقط در این شرایط است که مایع در لوله موئینه امکان صعود دارد. علاوه بر این، اندازه‌گیری ثابت C در روش واشبرن با فرض زاویه تماس صفر برای

^۱ Spătaru

جدول ۲. انرژی سطحی بخش‌های قطبی ($\frac{mJ}{M^2}$)، پراکنشی

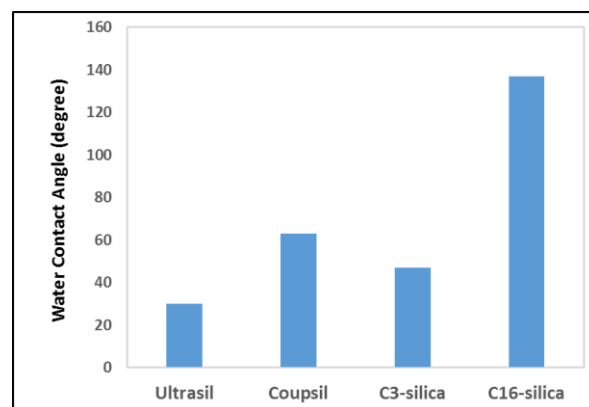
γ_s^p و مجموع آن ($\frac{mJ}{M^2}$) برای انواع پودرهای

سیلیکایی اصلاح شده و اصلاح نشده حاصل شده با روش قطره‌گذاری.

نوع سیلیکا	γ_s^p	γ_s^d	γ_s^t
Ultrasil	۳۰.۴	۳۷.۲۷	۶۷.۶۵
Coupsil	۱۲	۳۹.۷۵	۵۱.۷۵
C3-silica	۱۸.۸	۴۰.۶۴	۵۹.۴۸
C16-silica	۰	۳۹.۴۵	۳۹.۴۵

رفتار کامپوزیت مورد نظر باشد و ارزیابی آن مشخصه وابسته به ثابت نگه‌داشتن پارامترهای ترمودینامیکی دیگری چون کیفیت پخش ذرات تقویت‌کننده در ماتریس پلیمر باشد می‌توان با تغییر در نسبت وزنی سیلان به سیلیکای مورد استفاده، ارزیابی منحصر به فردی از خاصیت مورد نظر داشت. بر مبنای تئوری‌های توصیف‌کننده پخش ذرات در ماتریس‌های پلیمری، انرژی سطحی پارامتر کلیدی و کنترل‌کننده در این زمینه است و با مشابه‌سازی بخش‌های قطبی انرژی سطحی نمونه‌های اصلاح شده می‌توان به شرایط نسبتاً مشابهی از پخش در کامپوزیت‌های مربوطه رسید. با تهیه چند سری از سیلیکای C16-silica که در آن نسبت جرمی سیلان به سیلیکا متفاوت انتخاب شده بود، اندازه‌گیری زاویه تماس آب روی سطح این مواد انجام و مشخص شد بین نسبت سیلان به سیلیکای مصرفی و زاویه تماس آب رابطه‌ای خطی وجود دارد که به کمک آن می‌توان مقدار سیلان لازم برای دستیابی به یک زاویه تماس مشخص را استخراج کرد (شکل ۵).

بسته به ماهیت و طول زنجیره سیلان از ۱۵ تا ۰/۲۷ میلی ژول بر مترمربع تغییر نشان داد [۱۸]. آب‌گریز شدن شدید سطح سیلیکای اصلاح شده با سیلان بلند زنجیر (C16-silica) دور از انتظار نیست و مطالعات زیادی با هدف تهیه سطوح ابرآب‌گریز با استفاده از اسیدهای آلی با طول زنجیره کربنی بالا صورت پذیرفته است [۲۳].



شکل ۴. زاویه تماس (CA) آب روی سطح پودر سیلیکای معمولی (Ultrasil) و انواع اصلاح شده‌ی آن.

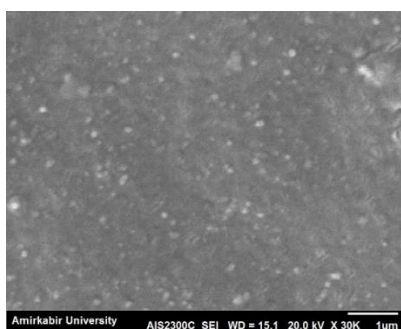
با وجود تشابه بخش‌های پراکنشی انرژی سطحی پودرها، بخش‌های قطبی آن‌ها بدلیل تفاوت در طول زنجیر آلکیلاتیکی سیلان‌ها و تنوع اثر پوششی آن‌ها، محدوده‌ای از صفر تا ۳۰.۴ را پوشش می‌دهد. انرژی بخش پراکنشی سیلیکای اصلاح نشده بسیار بالا و در حد بیشینه‌ای قرار دارد به گونه‌ای که اصلاح سطح دیگر نمی‌تواند انرژی این بخش را تحت تاثیر خود قرار دهد. در تمام نمونه‌های سیلیکای اصلاح شده با سیلان به نظر می‌رسد پوسته‌ی هیدروکربنی مشابهی اطراف سطح سیلیکا را پوشش داده است. نتایج حاصل شده به روش اخیر توافق بسیار خوبی با نتایج موجود در مراجع علمی دارد.

امکان‌پذیری کنترل انرژی سطحی انواع پودرها با تغییر در میزان سیلان مصرفی نکته با اهمیت دیگری در ارزیابی خواص کامپوزیت‌هاست. به عبارت دقیق‌تر، چنانچه بررسی پارامتر خاصی مانند برهمکنش پلیمر-پرکننده در

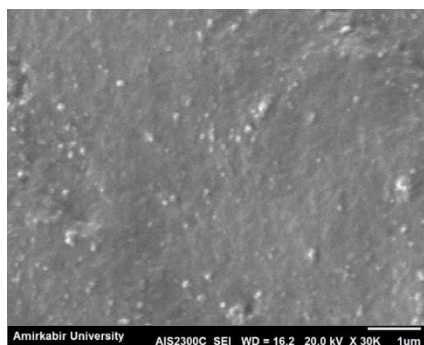
جدول ۳. انرژی سطحی بخش‌های قطبی γ_s^p ($\frac{mJ}{m^2}$)، پراکنشی

سیلیکای اصلاح شده پس از تغییر درصد اصلاح. γ_s^t ($\frac{mJ}{m^2}$) و مجموع آن γ_s^d ($\frac{mJ}{m^2}$) برای دو نمونه از

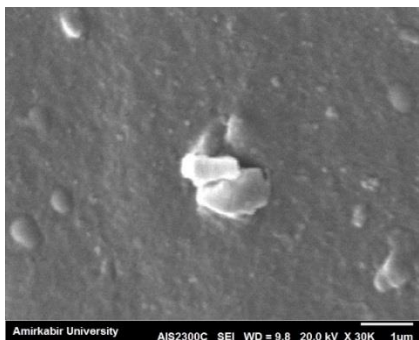
نوع سیلیکا	γ_s^p	γ_s^d	γ_s^t
C3-silica	۱۱.۳	۴۱.۷۶	۵۳.۰۶
C16-silica	۱۱.۳	۳۹.۴	۵۰.۷



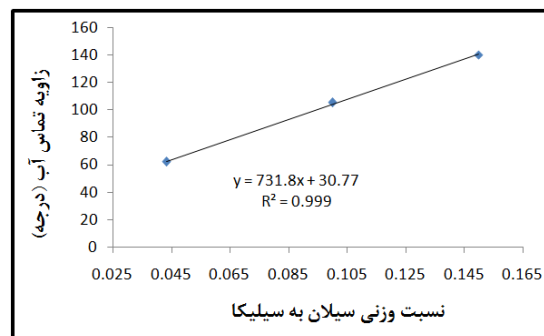
شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه C16-silica بعد از تغییر و مشابه‌سازی انرژی سطحی با C3-silica.



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه C3-silica.



شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه Ultrasil.



شکل ۵. تغییرات زاویه تماس آب روی سطح پودر سیلیکای اصلاح شده C16-silica با نسبت سیلان به سیلیکای مصرفی.

دقت و تکرارپذیری فرآیند اصلاح سطحی و روش اندازه‌گیری انرژی سطحی به گونه‌ای است که با استفاده از عرض از مبدا منحنی شکل ۵ می‌توان زاویه تماس آب روی سطح سیلیکای اصلاح نشده را دقیقاً مشابه با مقداری که قبلاً به صورت تجربی حاصل شد تعیین کرد. بدنبال مشابه‌سازی انرژی سطحی C16-silica با C3-silica مطابق جدول ۳، پخش نسبتاً مشابهی از این ذرات در ماتریس پلیمری انتظار می‌رود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای دو نمونه از کامپوزیت‌های لاستیکی پر شده با سیلیکای اصلاح شده‌ای که در آن، انرژی سطحی تقویت‌کننده‌های پودری با یکدیگر برابر شده است در شکل‌های ۶ و ۷ مشاهده می‌شود. تصویر مربوط به نمونه اصلاح نشده که دارای انرژی سطحی کاملاً متفاوتی با این دو سامانه است در شکل ۸ جهت مقایسه بهتر نشان داده شده است. هر سه تصویر در بزرگ‌نمایی یکسان ۳۰۰۰۰ حاصل شده‌اند.

با مقایسه شکل‌های ۶ و ۷ با شکل ۸، مشابه بودن پخش و توزیع ذرات در سامانه‌های پلیمری حاوی سیلیکای با انرژی سطحی برابر (نمونه‌های C3-silica و C16-silica) به وضوح قابل مشاهده است. به طور تقریبی ذرات در این دو نمونه با انبوهه‌هایی در ابعاد ۱۰۰ نانومتر ظاهر شده‌اند. تعداد نسبتاً مشابهی از ذرات با ابعاد بزرگتر

مقدار ممکن از نظر انرژی قرار دارد، انرژی این بخش نیز تحت تاثیر اصلاح سطح قرار نمی‌گیرد. این در حالی است که انرژی بخش قطبی سیلیکا با تغییر در نسبت سیلان به سیلیکا قابل اصلاح است و از این ویژگی می‌توان در کنترل پارامترهای ترمودینامیکی پلیمر-پرکننده مانند پخش ذرات در بستر پلیمری استفاده کرد.

مراجع

1. B. Natarajan, Y. Li, H. Deng, L.C. Brinson, L.S. Schadler, *Effect of interfacial energetics on dispersion and glass transition temperature in polymer nanocomposites*, *Macromolecules*, 46 (2013) 2833-2841.
2. M.-J. Wang, *Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates*, *Rubber Chemistry and Technology*, 71 (1998) 520-589.
3. D.J. Kohls, G. Beaucage, *Rational design of reinforced rubber*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 183-
4. K.W. Stöckelhuber, A.S. Svistkov, A.G. Pelevin, G. Heinrich, *Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites*, *Macromolecules*, 44 (2011) 4366-4381.
5. J. Shang, M. Flury, J.B. Harsh, R.L. Zollars, *Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids*, *Colloid Interface Sci.*, 328 (2008) 299-307.
6. W. Wu, R. Giese Jr, C.J. Van Oss, *Change in surface properties of solids caused by grinding*, *Powder Technol.*, 86 (1996) 129-132.
7. F. Li, M. Du, Q. Zheng, *Transparent and durable SiO₂-*

نیز در هر دو نمونه قابل مشاهده است. پخش ذرات در کامپوزیت تهیه شده با پودر C16-silica، به مقدار جزئی بر پخش C3-silica برتری دارد که این می‌تواند به طول زنجیره سیلانی متفاوت این دو نوع کامپوزیت نسبت داده شود. طول زنجیره بالاتر این کامپوزیت می‌تواند از طریق ایجاد درگیری‌های مکانیکی با ماتریس پلیمری اثرات ترمودینامیکی کنترل‌کننده‌ی پخش ذرات را به مقدار جزئی تحت تاثیر خود قرار دهد. به هر حال، پخش نسبتاً مشابه این دو سامانه تأییدکننده مبانی نظری حاکم بر پخش ذرات در ماتریس‌های پلیمری بوده و می‌تواند بر اهمیت اندازه‌گیری دقیق انرژی سطحی تقویت‌کننده‌های پودری صحنه گذارد.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از مقایسه داده‌های زاویه تماس و انرژی سطحی حاصل شده با روش صعود موئینگی و روش جدید قطره‌گذاری بر سطوح نامتخلخل تهیه شده به کمک پرس هیدرولیکی و ایزواستاتیک سرد حاکی از کارا بودن روش اخیر دارد. سیلان با طول زنجیر آلیفاتیک بلند می‌تواند با پوشش گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا قطبیت آنرا به شدت کاهش داده و حتی آنرا کاملاً آب‌گریز نماید به گونه‌ای که زاویه تماس آب که در مورد زنجیر آلیفاتیک سه کربنه ۴۷ درجه مشاهده شده بود به ۱۳۷ درجه در مورد سیلان با زنجیر ۱۶ کربنه تغییر یافت. این موضوع حصول شرایط سطحی برابری که گاهی در طراحی کامپوزیت‌ها مورد نیاز است را به استفاده از مقادیر مولی بسیار کمتری از آن نسبت به سیلان با طول زنجیر کوتاه منوط می‌داند. در تمام نمونه‌های سیلیکای اصلاح شده با سیلان به نظر می‌رسد پوسته هیدروکربنی مشابهی اطراف سطح سیلیکا را پوشش داده و بنابراین بر خلاف بخش قطبی انرژی سطحی، انرژی بخش پراکنشی سیلیکا با نوع اصلاح سطح تغییر نمی‌کند. علاوه بر این، از آنجا که بخش پراکنشی سیلیکای اصلاح نشده در بیشینه

- containing superhydrophobic coatings on glass, *Appl. Polym. Sci.*, 132 (2005) 1-8.
8. M. Marini, F. Pilati, B. Pourabbas, *Smooth Surface Polypyrrole-Silica Core-Shell Nanoparticles Preparation, Characterization and Properties*, *Macromol. Chem. Phys.*, 209 (2008) 1374-1380.
 9. B. Neirinck, D. Soccol, J. Fransaer, O.V.d. Biest, J. Vleugels, *Influence of short chain organic acids and bases on the wetting properties and surface energy of submicrometer ceramic powders*, *Colloid Interface Sci.*, 348 (2010) 654-660.
 10. A. Siebold, A. Walliser, M. Nardin, M. Oppliger, J. Schultz, *Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface*, *colloid and interface science*, 186 (1997) 60-70.
 11. S. Kirdponpattara, M. Phisalaphong, B.-m.Z. Newby, *Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials*, *Colloid Interface Sci.*, 397 (2013) 169-176.
 12. B. Neirinck, J. Van Deursen, O. Van der Biest, J. Vleugels, *Wettability assessment of submicrometer alumina powder using a modified washburn method*, *Am. Ceram. Soc.*, 93 (2010) 2515-2518.
 13. Z. Jiang, L. Meng, Y. Huang, L. Liu, C. Lu, *Influence of coupling agent chain lengths on interfacial performances of polyarylacetylene resin and silica glass composites*, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 4338-4343.
 14. N. Yan, Y. Maham, J.H. Masliyah, M.R. Gray, A.E. Mather, *Measurement of contact angles for fumed silica nanospheres using enthalpy of immersion data*, *Colloid Interface Sci.*, 228 (2000) 1-6.
 15. I.M. Grimsey, J.C. Feeley, P. York, *Analysis of the surface energy of pharmaceutical powders by inverse gas chromatography*, *Pharm. Sci.*, 91 (2002) 571-583.
 16. J. Dove, G. Buckton, C. Doherty, *A comparison of two contact angle measurement methods and inverse gas chromatography to assess the surface energies of theophylline and caffeine*, *Int. Pharm.*, 138 (1996) 199-206.
 17. M. Davies, A. Brindley, X. Chen, M. Marlow, S.W. Doughty, I. Shrubbs, C.J. Roberts, *Characterization of drug particle surface energetics and Young's modulus by atomic force microscopy and inverse gas chromatography*, *Pharm. Res.*, 22 (2005) 1158-1166.
 18. C.I. Spătaru, V. Purcăr, D. Donescu, M. Ghiurea, O. Cintează, T. Miclăuș, *Preparation of Hydrophobic Surface Based on Hybrid Silica Films by Sol-Gel Process*, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 5 (2005) 7-12.
 19. T. Dang-Vu, J. Hupka, *Characterization of porous materials by capillary rise method*, *Physicochemical problems of mineral processing*, 39 (2005) 47-65.
 20. B. Akhavan, K. Jarvis, P. Majewski, *Tuning the hydrophobicity of plasma polymer coated silica particles*, *Powder Technol.*, 249 (2013) 403-411.
 21. M. Castellano, L. Conzatti, A. Turturro, G. Costa, G. Busca, *Influence of the silane modifiers on the surface thermodynamic characteristics and dispersion of the silica into elastomer*

- compounds*, Physical Chemistry B, 111 (2007) 4495-4502.
22. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. Belgacem, A. Duarte, A.B. Salah, A. Gandini, *Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties*, Adhesion and Adhesives, 24 (2004) 43-54.
23. B. Mahltig, H. Böttcher, *Modified silica sol coatings for water-repellent textiles*, Sol-Gel Sci. Technol., 27 (2003) 43-52.