

# Common Methods in Surface Modification of Nano-Silica and their Application in Polyurethane

Saeed Babaee, Amin Abedini\*, and Zahra Monjezi

Chemistry and Chemical Engineering Complex, Malek Ashtar Industrial University,  
P.O.Box: 15875-1774, Tehran, Iran

Received: 18 July 2014, Accepted: 23 August 2014

## Abstract

One of the ways to improve the mechanical, thermal and rheological properties of polyurethane-silica nanocomposites is incorporation of surface modified silica nanoparticles into the polyurethane matrix. This treatment can be performed in two ways: physical or chemical modification. Physical modification is based on physical interactions between silica and modifying agents and performed with surfactants or surface adsorbed macromolecules. Chemical modification which is based on the chemical interactions is performed by grafting onto the polymer chains or using different modifying agents based on silicon-, boron-, titanium-, aluminum-containing compounds. Silane coupling agents are considered as most important modifiers. In order to estimate the degree of surface modification of silica nanoparticles, different methods based on heat of formation immersed in water and benzene and infrared spectroscopy were used. In this paper, methods for surface modification of silica for incorporation into polyurethane using different modifying agents and their effects on thermal properties, morphology and hydrophobicity of the nanocomposites are considered.

## Keywords

silica,  
polyurethane,  
silane coupling agent,  
grafting,  
surfactant

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: abediniamin89@yahoo.com

# روش‌های متداول اصلاح سطح نانوسیلیکا و کاربرد آنها در پلی‌یورتان

سعید بابایی، امین عابدینی\*، زهرا منجزی

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۴/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۳/۶/۱

از روش‌های بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و رئولوژی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-سیلیکا، عملیات اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا و گنجاندن نانوذرات اصلاح شده در ماتریس پلی‌یورتان است. این عملیات به دو حالت فیزیکی و شیمیایی انجام می‌گیرد. اصلاح فیزیکی براساس برهم‌کنش‌های فیزیکی بین سیلیکا و عامل اصلاح کننده و با استفاده از مواد سطح فعال یا درشت‌مولکول‌های جذب سطحی شده انجام می‌شود. اصلاح شیمیایی نیز بر اساس برهم‌کنش‌های شیمیایی و با استفاده از پیوندزنی به زنجیرهای پلیمری یا با عوامل اصلاح کننده مختلف بر پایه سیلیسیم، بور، تیتانیم، آلومینیم و غیره انجام می‌گیرد. در این میان، معمولاً عوامل جفت‌کننده سیلانی از اهمیت بیشتری برخوردارند. به‌منظور بررسی مقدار اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا، روش‌های مختلفی نظیر اندازه‌گیری مقدار گرمای غوطه‌وری سطح سیلیکا در آب و بنزن و طیف‌بینی زیرقرمز به‌کار برده می‌شوند. در این مقاله، روش‌های اصلاح سطح سیلیکا با رویکرد گنجایش در پلی‌یورتان و همچنین اثر عوامل اصلاح کننده مختلف بر خواص گرمایی، شکل‌شناسی و آبگریزی بررسی می‌شوند.

بسپارش  
فصلنامه علمی-ترویجی  
سال پنجم، شماره ۲،  
صفحه ۶۰-۷۱، ۱۳۹۴  
ISSN: 2252-0449

## چکیده



سعید بابایی



امین عابدینی



زهرا منجزی

## واژگان کلیدی

سیلیکا،  
پلی‌یورتان،  
عوامل جفت‌کننده سیلانی،  
پیوند زنی،  
ماده سطح‌فعال

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

abediniamin89@yahoo.com

## مقدمه

سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) ماده‌ای جامد و خیلی سخت با دمای ذوب  $1720^\circ\text{C}$  و دمای جوش  $2230^\circ\text{C}$  است. این ماده از لحاظ شیمیایی مقاومت زیادی داشته و فقط با محلول‌های غلیظ سدیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید و هیدروفلوئورید گازی واکنش می‌دهد [۳-۱]. ساختار سیلیکا نشانگر یک شبکه سه‌بعدی است که گروه‌های سیلانول و سیلوکسان بر سطح آن قرار دارند و منجر به ماهیت آبدوست آن می‌شوند. سطح سیلیکا با سه نوع سیلانول آرایش می‌یابد:

- دوقلو (geminal) که در شکل ۱ نشان داده شده‌اند [۴،۵].
- پیوند هیدروژنی دار شده یا مجاور (vicinal) و
- آزاد یا مجزا شده،

با وجود اینکه سیلیکا می‌تواند به خوبی خواصی نظیر مقاومت سایشی، سختی، مدول، پایداری گرمایی، رئولوژی کامپوزیت‌های پلاستیک‌ها، لاستیک‌ها، پوشش‌ها و چسب‌ها را بهبود دهد، اما به آسانی در سامانه‌های پلیمری یا آلی قابل استفاده نیست. دلیل آن اختلاف زیاد خواص پلیمر و ذرات تقویت کننده است که می‌تواند منجر به جدایی فاز شود [۶]. روش‌های متنوعی برای بهبود سازگاری بین پلیمر (آبگریز) و نانوسیلیکا (آبدوست) استفاده می‌شوند. یکی از این روش‌ها، اصلاح سطح نانوذرات سیلیکاست که در سال‌های اخیر به دلیل جنبه‌های کاربردی آن، اهمیت ویژه‌ای یافته است.

اصلاح سطح سیلیکا، نه تنها باعث پراکندگی بهتر نانوذرات در بافت پلیمر می‌شود، بلکه در نتیجه برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی ذرات سیلیکا با ماتریس پلیمر، اتصال شیمیایی با دوام بین فازهای ناسازگار تضمین می‌شود [۷-۱۰]. برای اصلاح سطح ذرات می‌توان از الکل‌های معمولی [۱۱،۱۲]، معرف گرینارد [۱۳]، عوامل اصلاح کننده سطح، مواد فعال سطحی، پلیمرهای عامل‌دار [۱۴] یا روش‌های پلیمر شدن امولسیون [۱۵] استفاده کرد. به طور کلی، اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا معمولاً با روش‌های فیزیکی و شیمیایی قابل انجام است که در ادامه در باره هر یک از این روش‌ها و

کاربرد آنها در پلی‌یورتان به تفصیل پرداخته می‌شود.

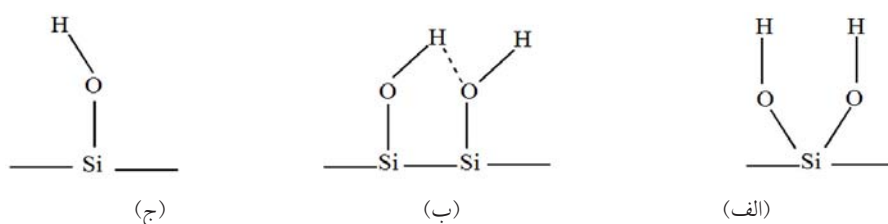
## روش‌های فیزیکی

اصلاح براساس برهم‌کنش‌های فیزیکی با استفاده از مواد سطح‌فعال یا درشت‌مولکول‌های جذب سطحی شده روی سطح ذرات سیلیکا انجام می‌گیرد. رفتار مواد سطح‌فعال به حالت جذب سطحی گروه‌های قطبی آن بر سطح سیلیکا با برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک است. یک ماده سطح‌فعال با کاهش جاذبه فیزیکی می‌تواند برهم‌کنش‌های بین ذرات سیلیکا را در حین تجمع کاهش دهد و به آسانی با ماتریس پلیمری اتصال برقرار کند. از جمله آنها می‌توان به ستریمونیوم برمید، که منجر به بهبود برهم‌کنش‌های شیمیایی بین سیلیکا و پلیمر [۱۶] یا به استئاریک اسید که باعث بهبود پراکندگی و چسبندگی بین پرکننده و ماتریس پلیمر می‌شود، اشاره کرد [۱۷].

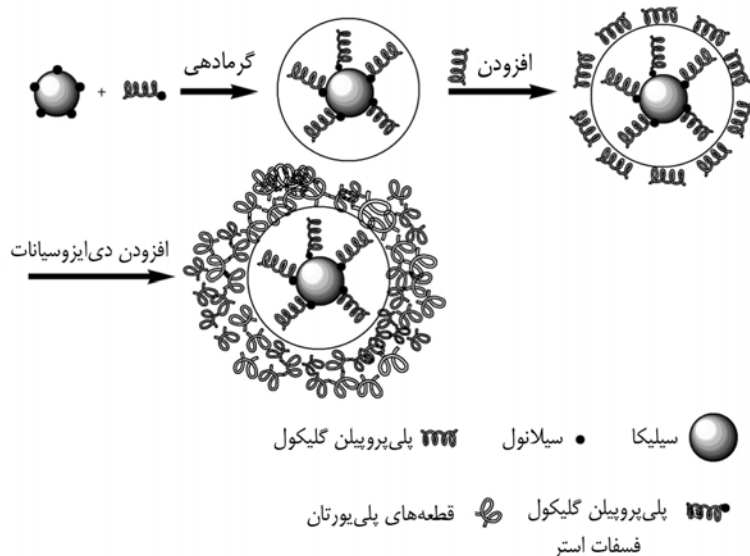
بینگ ژو (Bing Zhou) و همکاران سطح ذرات سیلیکا را با استفاده از یک ماده سطح‌فعال پلیمری تحت عنوان پلی‌پروپیلن گلیکول فسفات استر (PPG-P) اصلاح کردند. آنها به بررسی پراکندگی و پایداری گرمایی سیلیکای اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی آن پرداختند. این ماده سطح‌فعال پلیمری از استری کردن پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG) (بخش نرم پلی‌یورتان) با پلی‌فسفریک اسید، سنتز می‌شود. این ترکیب دارای گروه  $\text{PO}(\text{OH})_2$  به عنوان گروه سپری و پلی‌پروپیلن گلیکول به عنوان زنجیر انحلال‌پذیر سازگار با ماتریس پلیمر است [۱۸].

به دلیل زیاد بودن انرژی سطح نانوذرات سیلیکا، کلوخه‌هایی شکل می‌گیرند که میل زیاد به تشکیل آنها، پراکندگی یکنواخت در ماتریس پلیمر را مشکل می‌کند. پس از اصلاح سطح با پلی‌پروپیلن گلیکول فسفات استر، انرژی سطح نانوذرات کاهش می‌یابد. در نتیجه، نانوذرات در ماتریس پلیمر بدون جدایی فاز گنجانده می‌شوند [۱۸].

براساس این نتایج، مدلی برای پراکندگی نانوسیلیکای اصلاح شده با پلی‌پروپیلن گلیکول فسفات استر در پلی‌یورتان در شکل ۲ ارائه شده است. پلی‌پروپیلن گلیکول فسفات استر به عنوان



شکل ۱- سطح سیلیکا با انواع سیلانول: (الف) دوقلو، (ب) پیوند هیدروژنی دار شده و (ج) آزاد [۵].



شکل ۲- مدلی از پراکندگی نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلی‌یورتان [۱۸].

شده به دلیل پراکندگی خوب ذرات سیلیکا و کاهش کلوخه‌های نانوذرات، در مقایسه با پلی‌یورتان تقویت شده با سیلیکای اصلاح نشده دارای پایداری گرمایی بیشتری است. پس از افزودن نانوذرات سیلیکا به پلی‌یورتان، نانوذرات به‌عنوان یک لایه پوششی خوب عمل می‌کنند و مانع از تجزیه گرمایی مستقیم پلی‌یورتان در اثر گرما می‌شوند [۱۸].

### اصلاح با برهم‌کنش‌های شیمیایی

پیوند شیمیایی مولکول‌ها یا قطعه‌های مولکولی به سطح به شیوه‌ای کنترل شده، برای تغییر خواص فیزیکی یا شیمیایی اصلاح شیمیایی سطح نامیده می‌شود. در سال‌های اخیر، این نوع اصلاح به دلیل برهم‌کنش‌های قوی بین اصلاح‌کننده و سطح بسیار مورد توجه قرار گرفته است. به‌طور کلی، اصلاح شیمیایی سطح سیلیکا با استفاده از عوامل اصلاح‌کننده و پیوندزنی به پلیمرها انجام می‌گیرد. ترکیبات اصلاح‌کننده متفاوتی از سیلیسیم، بور، تیتانیم، آلومینیم و غیره استفاده می‌شوند، اما معمولاً در پلی‌یورتان‌ها، عوامل جفت‌کننده سیلانی به‌کار برده می‌شوند [۱۹، ۲۰].

### عوامل جفت‌کننده سیلانی

ساختار عمومی عوامل جفت‌کننده سیلانی به شکل  $RSiX_3$  است که X گروه‌هایی با قابلیت آبکافت مثل کلرو، متوکسی و اتوکسی هستند و با گروه‌های هیدروکسیل موجود بر سطح سیلیکا واکنش می‌دهند. گروه آلی R نیز می‌تواند عاملیت‌های متنوعی باشد که بسته به پلیمر مورد نظر انتخاب شده و منجر به آبگریزی سطح سیلیکا

یک عامل سازگار کننده، افزون بر ایجاد پراکندگی مناسب برای نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلی‌یورتان، چسبندگی بین سطحی را نیز افزایش می‌دهد. برهم‌کنش بین ذرات سیلیکا و ماده سطح‌فعال ناشی از پیوند هیدروژنی، گروه‌های هیدروکسیل ذرات سیلیکا و پلی‌پروپیلن گلیکول فسفات استر است. پس از پلیمر شدن درجا در مجاورت دی‌ایزوسیانات، گروه‌های هیدروکسیل سیلیکا، پلی‌پروپیلن گلیکول و پلی‌پروپیلن گلیکول فسفات استر با گروه عاملی ایزوسیانات واکنش می‌دهند. در نتیجه، سطح سیلیکا با قطعه‌های پلی‌یورتان پوشش داده می‌شود و پراکندگی خوب نانوذرات در بافت پلیمر به‌دست می‌آید [۱۸].

تجزیه گرمای سنجی نانوذرات سیلیکای شاهد، نشانگر مقدار کمی اتلاف وزن در محدوده دمایی  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $50^{\circ}\text{C}$  ناشی از واجدبی (desorption) آب و همچنین مقدار کمی اتلاف وزن پس از  $340^{\circ}\text{C}$  ناشی از گروه‌های هیدروکسیل موجود بر سطح ذرات سیلیکا است. از طرف دیگر، نانوذرات سیلیکای اصلاح شده اتلاف وزن تیزتری را نشان می‌دهند. این اتلاف در حوالی  $250^{\circ}\text{C}$  شروع می‌شود تا  $750^{\circ}\text{C}$  ادامه می‌یابد و به تجزیه اکسایش گرمایی زنجیر پلی‌پروپیلن گلیکول فسفات استر اتصال داده شده به سطح ذرات سیلیکا مربوط است [۱۸].

برای پلی‌یورتان خالص نیز اولین مرحله تجزیه در حدود  $300^{\circ}\text{C}$  و دومین مرحله تجزیه در  $360^{\circ}\text{C}$  است. اتصال سطح سیلیکا به پلی‌یورتان، دمای اولین مرحله تجزیه را بهبود نمی‌دهد، اما دمای دومین مرحله را به دلیل افزایش برهم‌کنش پلیمر- ذره افزایش می‌دهد. پلی‌یورتان تقویت شده با ذرات سیلیکای اصلاح

جدول ۱- عوامل جفت‌کننده سیلانی برای اصلاح سطح سیلیکا [۵].

نام ترکیب	اختصار	نام ترکیب	اختصار
آمینوپروپیل متیل‌دی‌اتوکسی سیلان	APMDES	وینیل‌تری‌اتوکسی سیلان	VTES
آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان	APTES	گلیسیدوکی‌پروپیل‌تری‌متوکسی سیلان	GOTMS
متاکریلوکی‌پروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان	MPTES	متاکریلوکی‌متیل‌تری‌اتوکسی سیلان	MMS
متیل‌تری‌اتوکسی سیلان	MTES	متاکریلوکی‌پروپیل‌تری‌متوکسی سیلان	MPTMS
مرکاپتوپروپیل‌تری‌متوکسی سیلان	MPTMS	وینیل‌تری‌متوکسی سیلان	VTS

متوکسی و واکنش‌پذیری سیلان‌ها بر اساس استخلاف روی زنجیر کربنی به شکل آلکیل > وینیل > متاکریلوکی > مرکاپتو > اپوکسی > آمینو است.

در واکنش اصلاح سطح، ابتدا سیلانول حاصل از آبکافت سیلان از راه پیوند هیدروژنی به هیدروکسیل‌های سطح سیلیکا نزدیک شده و با ادامه یافتن واکنش و خارج شدن آب، طبق شکل ۳ پیوند کووالانسی بین سیلیکا و سیلان برقرار می‌شود. با توجه به این شکل به‌طور نظری امکان تشکیل لایه سیلانی به‌حالت مونومری وجود دارد. اما در عمل، تشکیل اولیگومرهای سیلانی به دلیل واکنش سیلان با خود در سطح سیلیکا نیز امکان‌پذیر است [۲۶]. اجزای واکنش اصلاح مطابق با مقادیر استوکیومتری سیلان و سیلیکا طبق معادله (۱) محاسبه می‌شوند:

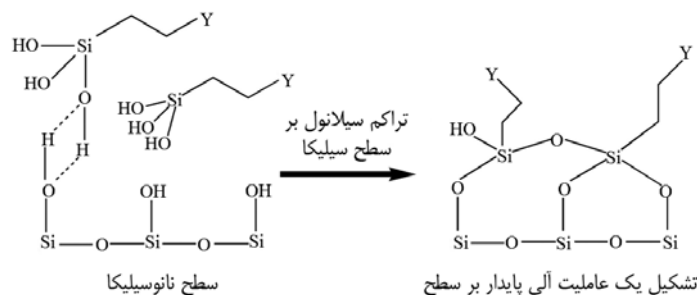
$$M = \frac{3(S_s)_{Si} \times m_{Si} \times M_{Silane} \times OH_{NO} \times 10^{19}}{NA} \quad (1)$$

که در آن، M مقدار سیلیکا بر حسب g،  $S_{Si}$  مساحت سطح سیلیکا

می‌شود [۲۱]. چند نمونه از عوامل جفت‌کننده سیلانی استفاده شده برای اصلاح سطح سیلیکا در جدول ۱ فهرست شده است.

انتخاب نوع عوامل جفت‌کننده سیلانی بر اساس نوع و ساختار شبکه پلیمری و نوع برهم‌کنش موجود انجام می‌گیرد [۲۲]. با انتخاب مناسب نوع سیلان، می‌توان سازگاری ذره با شبکه پلیمری به هنگام پراکنش آن و احتمال پیوند شیمیایی با این شبکه را در زمان پخت فراهم کرد، که این می‌تواند باعث افزایش چسبندگی بین سطح سیلیکا و شبکه پلیمری شود [۲۳]. به عبارت دیگر، عوامل جفت‌کننده سیلانی ماهیت آبدوست اکسید معدنی را اصلاح کرده و قابلیت پخش ذرات را بهبود می‌بخشند. انتخاب سیلان با گروه عاملی فعال که قابلیت واکنش با شبکه پلیمری دارد، سبب افزایش چگالی شبکه بستر پلیمری و شبکه بین‌فازی در پلیمرها می‌شود [۲۴، ۲۵].

فرایند اصلاح سطح با عوامل جفت‌کننده سیلانی شامل، آبکافت و تراکم آن با خود یا سطح هیدروکسیل‌دار است. ترتیب واکنش‌پذیری گروه‌های آلکوکسی به شکل پروپوکسی > اتوکسی >



شکل ۳- واکنش سیلان و سطوح معدنی [۲۶].

سیلانی متیل‌تری‌اتوکسی سیلان، وینیل‌تری‌متوکسی سیلان، ۳-آمینوپروپیل‌تری‌متوکسی سیلان و ۳-مرکاپتوپروپیل‌تری‌متوکسی سیلان، اصلاح سطح شده‌اند [۳۱].

نتایج زاویه تماس با آب به وضوح اثر زنجیرهای آلی بر خواص سطح ذرات سیلیکا را نشان می‌دهند. نتایج زاویه تماس ذرات سیلیکای اصلاح شده با متیل‌تری‌اتوکسی سیلان و وینیل‌تری‌متوکسی سیلان، حاکی از آگریزی زیاد ذرات اصلاح شده به دلیل وجود گروه‌های غیرقطبی در انتهای آزاد آنهاست. در واقع، هریک از زنجیرهای کربنی آگریز منجر به کاهش در بخشی از گروه‌های سیلانول (OH-) بر سطح سیلیکا و کاهش آبدوستی سطح می‌شود. ذرات سیلیکای اصلاح شده با ۳-آمینوپروپیل‌تری‌متوکسی سیلان و ۳-مرکاپتوپروپیل‌تری‌متوکسی سیلان نیز، قطره‌های آب را جذب می‌کنند. این کار نشانگر آن است که اگر چه زنجیرهای پروپیل آگریز روی سطح ایجاد شده، اما خاصیت آبدوستی به علت وجود گروه‌های مرکاپتو و آمین در پایان زنجیرها حفظ شده است [۳۱].

#### اثر سیلان بر شکل‌شناسی و خواص گرمایی ذرات سیلیکا

سافرونووا (Safronova) و همکاران سطح سیلیکا را با استفاده از عوامل جفت‌کننده سیلانی ۳-آمینوپروپیل‌تری‌متوکسی سیلان (۱)، ۳- (۲) -ایمیدازولین-۱-ایل) پروپیل‌تری‌متوکسی سیلان (۲) و تتراپرفلوئورودسیل‌تری‌متوکسی سیلان (۳)، اصلاح و اندازه و خواص ذرات را پس از اصلاح بررسی کردند [۳۲].

بر اساس داده‌های میکروسکوپ الکترونی، اندازه ذرات سیلیکا به ماهیت گروه اصلاح‌کننده آلی استفاده شده بستگی دارد. نمونه‌های سیلیکای اصلاح شده با گروه‌های پرفلوئور، در مقایسه با گروه‌های هیدروکربنی به علت آگریزی بیشتر سطح آنها، دارای اندازه ذرات کوچکتر و انباشتگی کمتری است. اصلاح سطح با گروه‌های شامل کربن مساحت سطح مخصوص سیلیکا را کاهش می‌دهد. همچنین، در نمونه‌های سیلیکای اصلاح شده با عوامل حاوی آمین، مساحت سطح مخصوص با افزایش اندازه گروه‌های آلی کاهش می‌یابد.

پوشش‌های گرماوزن‌سنجی نمونه‌ها در دو محیط آرگون و هوا انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد، اتلاف وزن نمونه‌های سیلیکای اصلاح شده در هوا بیشتر از آرگون است. این موضوع ناشی از احتراق ناقص گروه‌های اصلاح‌کننده آلی به دلیل مقدار ناکافی اکسیژن در آرگون است. وجود کربن باقی‌مانده در نمونه، پس از تجزیه به شکل رنگ خاکستری در نمونه‌های خارج شده از بوتله ظاهر می‌شود [۳۲].

بر حسب  $\text{nm}^2/\text{g}$ ، مقدار سیلیکا بر حسب  $M_{\text{silane}}$ ، جرم مولکولی سیلان،  $\text{OH}_{\text{NO}}$  تعداد گروه‌های هیدروکسیل به ازای هر  $\text{nm}^2$  و  $NA$  عدد آووگادرو هستند [۲۷].

گزارش ارائه شده توسط پژوهشگران نشان می‌دهد، به‌کارگیری غلظت کمتر از استوکیومتری عوامل جفت‌کننده سیلانی مانع از تشکیل لایه‌های شبکه‌ای آلکوکسی سیلان روی سطح سیلیکا و مقدار سیلان بیشتر از غلظت استوکیومتری نیز منجر به افزایش ضخامت لایه و اندازه ذرات می‌شود [۲۸، ۲۹].

درجه اصلاح سطح سیلیکا با روش‌های متفاوتی تخمین زده می‌شود. از میان روش‌های قابل کاربرد، مطمئن‌ترین روش‌ها، شامل موارد زیر است:

- ۱- تعیین درجه آگریزی بر اساس مقدار گرمای غوطه‌وری سطح سیلیکا در آب و بنزن،
- ۲- تعیین درجه تراکم گروه‌های سیلانول سطح سیلیکا از روش طیف‌بینی زیرقرمز و
- ۳- مشاهده تجمعات و کلوخه‌های مولکول‌های سیلیکا در یک میکروسکوپ الکترونی.

گرمای غوطه‌وری سطح سیلیکا (اصلاح شده و اصلاح نشده) در آب ( $H_i^w$ ) و بنزن ( $H_i^b$ ) به روش گرماسنجی معین می‌شود. براساس این روش، آمپول‌ها با سیلیکای پر شده و سپس گاززدایی آنها تحت خلأ انجام می‌شود. در نهایت، گرمای غوطه‌وری اندازه‌گیری می‌شود. درجه آگریزی از معادله (۲) محاسبه می‌شود [۳۰]:

$$N = \frac{(H_i^b) - (H_i^w)}{(H_i^b)} \times 100 \quad (2)$$

گروه‌های سیلانول سطح سیلیکا در طیف زیرقرمز نزدیک به شکل نواری در  $7326 \text{ cm}^{-1}$  مشخص می‌شوند. طیف زیرقرمز نزدیک برای سیلیکا قبل و بعد از اصلاح ثبت می‌شود و درجه تراکم از معادله (۳) محاسبه می‌شود:

$$K = \frac{H - h}{H} \times 100 \quad (3)$$

که در آن،  $H$  ارتفاع یا سطح پیک سیلیکای اصلاح نشده و  $h$  ارتفاع یا سطح پیک سیلیکا بعد از اصلاح است [۳۰].

#### اثر سیلان بر مقدار آگریزی ذرات سیلیکا

در این بخش، از پیش ماده تترائیل ارتوسیلیکات، برای تهیه ذرات سیلیکا استفاده شده است. ذرات حاصل به وسیله عوامل جفت‌کننده

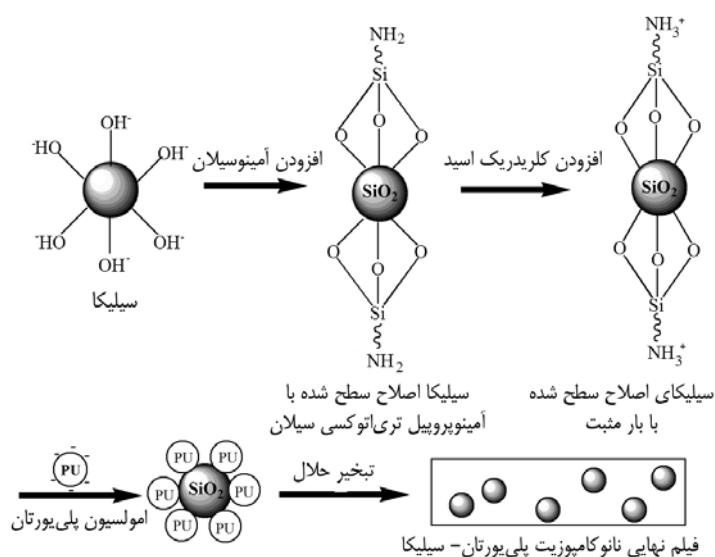
با پیوند C-H ناشی می‌شود. به‌طور کلی، زنجیرهای هیدروکربنی متصل به سیلیکا در دماهای از  $300^{\circ}\text{C}$  تا  $430^{\circ}\text{C}$ ، بسته به ماهیت گروه اصلاح‌کننده پایدار هستند [۳۲].

#### تهیه نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا به روش باردار کردن

یکی از راه‌های بهبود سازگاری در کامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا، باردار کردن دو فاز کامپوزیت است، به طوری که سطح ذرات سیلیکا دارای بار مثبت و پلی‌یورتان دارای بار منفی شود. یونفا چن (Yunfa Chen) و همکاران از این روش برای تهیه فیلم نازکی از پلی‌یورتان و سیلیکا استفاده کردند. با استفاده از مقادیر زتا پتانسیل برای سیلیکای شاهد و سیلیکای اصلاح شده با ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان، بار منفی بر سطح این ذرات معین می‌شود. از آنجا که ذرات پلی‌یورتان نیز دارای بار منفی هستند، در نتیجه ذرات سیلیکا اصلاح شده با ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان و پلی‌یورتان یکدیگر را دفع می‌کنند. با پروتون‌دار کردن سطح ذرات سیلیکا اصلاح شده با آمینوسیلان، بر سطح آنها بار مثبت ایجاد می‌شود و برهم‌کنش جاذبه‌ای با پلی‌یورتان ایجاد می‌کنند. جزئیات فرایند اصلاح و تشکیل فیلم در شکل ۴ نشان داده شده است [۳۳]. در شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی فیلم‌های نازکی از پلی‌یورتان و سیلیکا نشان داده شده است. برآمدگی‌های گرد در تصاویر، نشان دهنده ذرات سیلیکا کروی توخالی است که با پیکان‌های سیاه‌رنگ نشان داده شده‌اند. همه یا بخشی از ذرات در معرض سطح پلیمر قرار می‌گیرند. به همین دلیل، اندازه ذرات متفاوتی را می‌توان برای آنها مشاهده کرد.

ترکیب اجزای مخلوط گازی آزاد شده در طول گرماکافت نمونه‌های سیلیکای اصلاح سطحی شده، با طیف‌سنجی جرمی معین شده است. نتایج نشان دهنده این است، گرماکافت نمونه‌های سیلیکای اصلاح سطح شده شامل ۲ مرحله است. مرحله اول، ناشی از آزاد شدن آبی است که به‌طور ضعیف پیوند می‌دهد. مرحله دوم، درباره سطح سیلیکای اصلاح شده با گروه‌های هیدروکربن حاوی نیتروژن، شامل آزاد شدن قابل توجه  $\text{CO}_2$  (با عدد جرمی ۴۴)،  $\text{NO}$  (۳۰)،  $\text{CN}$  (۲۶) و سایر گونه‌ها و آزاد شدن آب باقی‌مانده در دماهای بیش از  $300^{\circ}\text{C}$  است. نتایج نشان می‌دهد، قطعاتی از ترکیبات ۱ و ۲ که از نظر شیمیایی به ذرات سیلیکا پیوند داده شده‌اند، تجزیه شده و می‌سوزند [۳۲]. فرایند احتراق در هوا، در دمای کمتر شروع می‌شود و با سرعت بیشتری رخ می‌دهد. تمایز بین محدوده‌های دمایی حاصل از احتراق، به فعالیت بیشتر اکسیژن در هوا و مقدار ناکافی آن در اتمسفر خنثی وابسته است.

سطح نمونه‌های سیلیکای اصلاح شده با گروه‌های پرفلوئور نیز دو مرحله کاهش وزن را نشان می‌دهد. مرحله دوم در دماهای بیشتری آغاز می‌شود که با انتشار فلوئور فعال ( $M/Z=19$ ) و کربن‌دی‌اکسید ( $M/Z=44$ ) همراه است. افزایش مقدار گروه‌های آبگریز پرفلوئور، از جذب مولکول‌های آب به‌وسیله سیلیس جلوگیری می‌کنند. در نتیجه، اتلاف وزن نسبی در مرحله اول (در محدوده دمایی  $120^{\circ}\text{C}$ – $180^{\circ}\text{C}$ ) را کاهش می‌دهند. کاهش وزن عمده در دماهایی از  $450^{\circ}\text{C}$  تا  $600^{\circ}\text{C}$ ، که گروه‌های کربن-فلوئور تجزیه می‌شوند، رخ می‌دهد. پایداری گرمایی بیشتر سطح نمونه‌های سیلیکای اصلاح شده با گروه‌های پرفلوئور، از استحکام بیشتر پیوند C-F در مقایسه



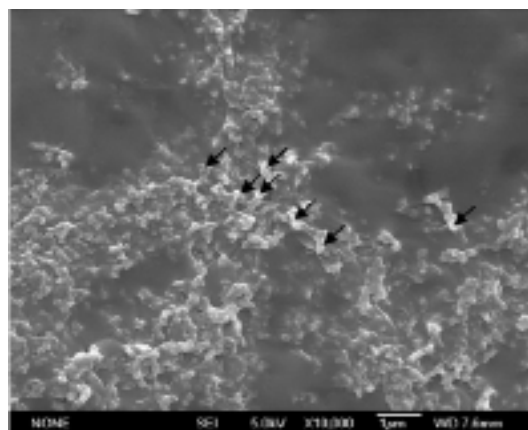
شکل ۴- تشکیل فیلم نازکی از نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا اصلاح شده با روش باردار کردن [۳۳].



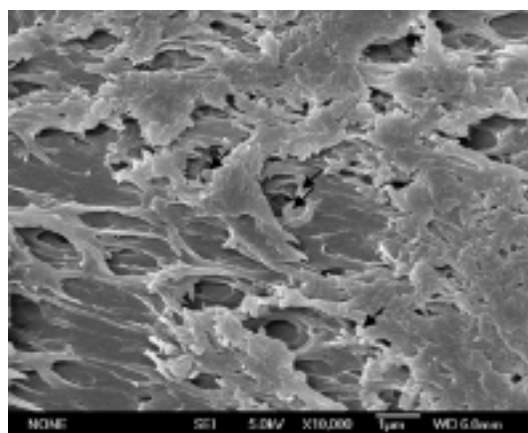
## روش پیوندزنی به زنجیر پلیمر

اصلاح سطح ذرات معدنی به وسیله واکنش شیمیایی با مواد آلی راه موثری برای بهبود امتزاج‌پذیری با ماتریس پلیمر است [۳۴]. در این روش، گروه‌های سیلانول ذرات سیلیکا با پیوند کووالانسی با پلیمر اتصال برقرار می‌کنند [۳۵]. ذرات سیلیکای عامل‌دار شده با ترکیبات اپوکسی [۳۶] و گروه‌های ایزوسیانات [۳۷] دو نمونه از موارد اصلاح با این روش‌اند که ذرات پس از اصلاح به پلی‌متیل متاکریلات) اتصال داده می‌شوند. معمولاً به این گونه ساختارها، ساختار هسته-پوسته گفته می‌شود [۳۸]. ایده استفاده از دی‌ایزوسیانات‌ها به عنوان عامل جفت‌کننده اتصال سطوح معدنی به پلیمرها برای سیلیکا [۳۹]، تیتانیم اکسید [۴۰] و لوله‌های کربنی [۴۱] گزارش شده است. بررسی‌های متیجازوسکی (Matyjaszewski) و همکاران نشان می‌دهد، بین ذرات سیلیکای پیوند یافته به پلیمر با ماتریس پلیمر برهم‌کنش‌های مطلوبی وجود دارد. این برهم‌کنش‌ها از لحاظ ترمودینامیکی پایدارند و توزیع همگن ذرات در سراسر ترکیب را فراهم می‌کنند. آنها مشاهده کردند، اکثر پژوهش‌ها بر پراکندگی نانوذرات سیلیکای پیوند یافته به پلیمرهای وینیلی (مانند پلی‌استیرن [۴۲]، پلی‌متیل متاکریلات [۴۳] و پلی‌اتیلن [۴۴]) متمرکز است. درحالی‌که اکثر نانوکامپوزیت‌ها مخصوصاً با کاربرد پوششی بر پایه پلیمرهای غیریونیلی، نظیر اپوکسی و پلی‌یورتان هستند. از این رو، چگونگی دستیابی به توزیع همگن و سازگاری نانوذرات سیلیکا در ماتریس‌های پلیمری غیریونیلی مورد توجه قرار گرفته است [۴۵]. برای بررسی روش اتصال نانوذرات سیلیکا به پلیمرهای وینیلی از گزارش ارائه شده توسط کیونگ جانگ (Kyoung Jang) و همکاران استفاده می‌شود.

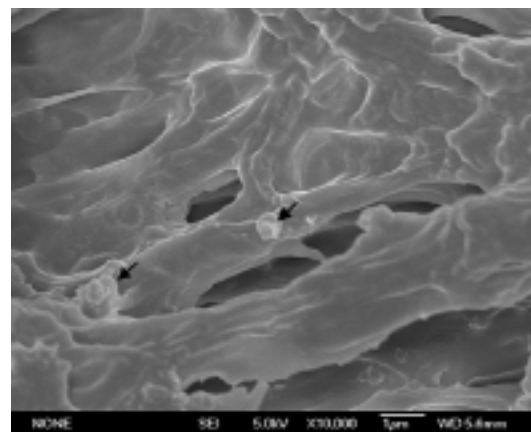
بر اساس این گزارش، نانوذرات سیلیکای اصلاح شده به‌طور شیمیایی با وینیل ایزوسیانات و سپس با پلی‌یورتان‌های خاتمه یافته با وینیل مخلوط می‌شوند. مخلوط با تابش فرابنفش پخت می‌شود تا در نهایت نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا سنتز شود. خواص مکانیکی و سطح کامپوزیت‌های اصلاح شده با سامانه‌های پرنشده و پر شده با سیلیکای اصلاح نشده مقایسه شده‌اند. ذرات سیلیکای اصلاح نشده جهت‌گیری زنجیرهای پلیمر را در طول کشش به هم می‌ریزند و برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین گروه‌های یورتانی را کاهش می‌دهند. در نتیجه، مقاومت کششی نمونه پر شده با سیلیکای اصلاح نشده کمتر از پلی‌یورتان پرنشده است. نتایج مشابهی نیز توسط چند پژوهشگر دیگر که آکریلات‌ها را سنتز کرده‌اند، گزارش شده است [۴۶، ۴۷]. در حالت استفاده از ذرات سیلیکای اصلاح شده، گروه‌های وینیل سطح سیلیکا در واکنش



(الف)



(ب)

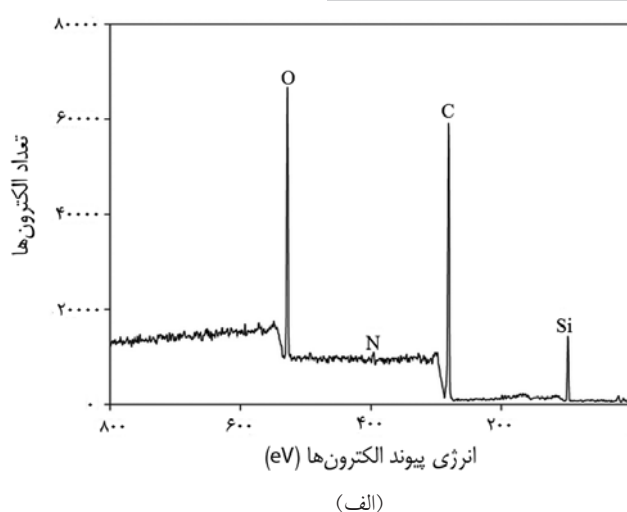
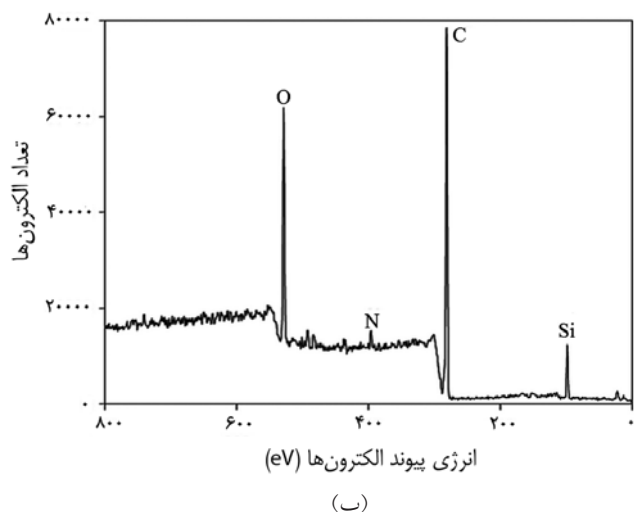


(ج)

شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی فیلم نازک پلی‌یورتان با: (الف) سیلیکای شاهد، (ب) سیلیکای اصلاح شده و (ج) سیلیکای اصلاح و باردار شده [۳۳].

بهترین توزیع ذرات سیلیکا در فیلم نازک پلی‌یورتان-سیلیکای اصلاح و باردار شده و بدترین توزیع در فیلم نازک پلی‌یورتان-سیلیکای شاهد مشاهده می‌شود [۳۳].





شکل ۶- طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس نانوکامپوزیت پلی‌یورتان با سیلیکای: (الف) اصلاح نشده و (ب) اصلاح شده [۳۸].

پلی‌یورتان، امتزاج‌پذیری با پلی‌یورتان را افزایش داده و به طور مناسب در ماتریس توزیع می‌شوند.

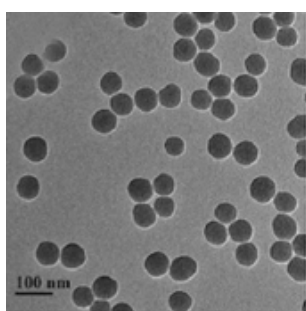
با افزایش مقدار سیلیکای اصلاح شده پایداری گرمایی پلی‌یورتان‌های بخت شده در سراسر محدوده دمایی مورد آزمایش به مقدار کمی افزایش می‌یابد. این پایداری برای پلی‌یورتان‌های پر شده با سیلیکای اصلاح شده به شکل قوی‌تری مشاهده می‌شود. افزایش کم پایداری ناشی از ماهیت ذرات سیلیکا و بهبود بیشتر ناشی از پراکندگی مناسب آنهاست [۳۸].

یکی از روش‌های اصلاح شیمیایی سطح سیلیکا به‌طور ترکیبی بر اساس اتصال نانوذرات سیلیکا به یک پلیمر غیروینیلی است. بدین ترتیب که هم از عامل جفت‌کننده سیلانی و هم از پیوندزنی به پلیمر برای بهبود پراکندگی ذرات سیلیکا استفاده می‌شود. ژانگ و همکاران با استفاده از ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان و اتصال

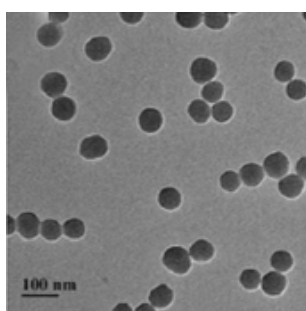
بخت فرابنفش شرکت کرده و در نتیجه مقاومت کششی در مقایسه با پلی‌یورتان‌های پرنشده افزایش می‌یابد.

زاویه تماس نانوکامپوزیت‌ها با افزودن سیلیکای اصلاح نشده کاهش می‌یابد. به عبارتی، مقدار آبگریزی آنها کاهش می‌یابد. همچنین، مقدار بیشتر اتم‌های کربن آبگریز در سطح سیلیکای اصلاح شده، زاویه تماس بزرگ‌تر و در نتیجه آبگریزی بیشتری را برای نانوکامپوزیت حاصل از آنها در مقایسه با نانوکامپوزیت تقویت شده با سیلیکای اصلاح نشده نشان می‌دهد [۳۸].

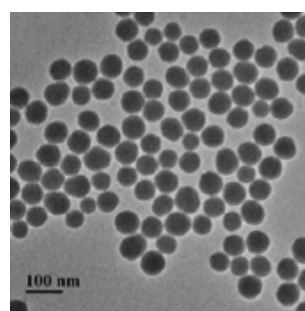
مقایسه مقدار Si در دوشکل مربوط به اندازه‌گیری طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)، شکل ۶، نشان می‌دهد که سیلیکای اصلاح نشده در مقایسه با اصلاح شده، سطحی با سیلیکای بیشتر را فراهم می‌کند که ناشی از مهاجرت ذرات سیلیکای آزاد به سطح است. در مقابل، ذرات سیلیکای پیوند یافته به زنجیرهای



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری: (الف) سیلیکا، (ب) سیلیکای اصلاح شده با آمینوسیلان، (ج) سیلیکای اصلاح شده با آمینوسیلان اتصال یافته به پلیمر [۴۵].

## نتیجه گیری

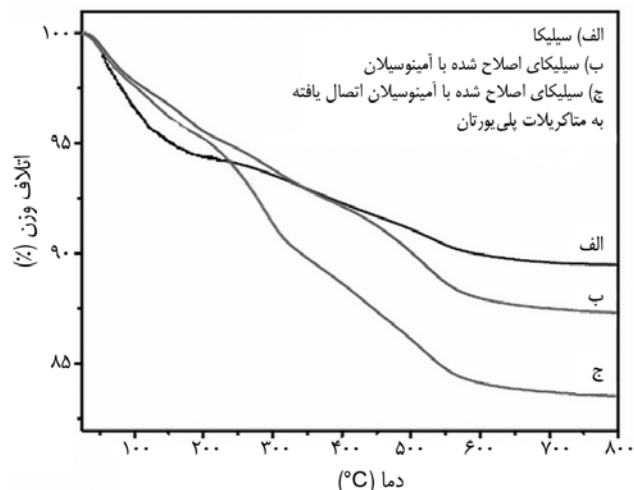
اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا از روش‌های بهبود سازگاری بین پلی‌یورتان و سیلیکا در یک نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکا است که باعث پراکندگی بهتر نانوذرات در ماتریس پلی‌یورتان و پیوند شیمیایی بادوام میان پلی‌یورتان و سیلیکا می‌شود. برای اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا می‌توان از روش‌های فیزیکی و شیمیایی استفاده کرد. اصلاح بر اساس برهم‌کنش‌های فیزیکی با استفاده از مواد سطح‌فعال نظیر پلی‌پروپیلن گلیکول فسفات‌استر انجام می‌گیرد. نتایج اصلاح حاکی از بهبود خواص پراکندگی و گرمایی نانوکامپوزیت حاصل بدون مزاحمت برای قطعه‌های پلی‌یورتان و در نتیجه کاهش انرژی سطح ذرات سیلیکا است.

از پرکاربردترین عوامل اصلاح‌کننده سطح سیلیکا با رویکرد گنجایشی در پلی‌یورتان‌ها، عوامل جفت‌کننده سیلانی هستند که انتخاب نوع آنها بر اساس نوع و ساختار شبکه پلیمری و نوع برهم‌کنش انجام می‌گیرد. اندازه ذرات سیلیکای اصلاح شده به ماهیت گروه اصلاح‌کننده آلی استفاده شده بستگی دارد. منحنی گرماوزن‌سنجی نمونه‌های سیلیکای اصلاح شده با عوامل جفت‌کننده سیلانی نشان می‌دهد، زنجیرهای هیدروکربنی متصل شده به سیلیکا، بسته به ماهیت گروه اصلاح‌کننده در دماهایی از  $300^{\circ}\text{C}$  تا  $430^{\circ}\text{C}$  پایدارند.

روش شیمیایی دیگری برای بهبود امتزاج‌پذیری ذرات سیلیکا با پلی‌یورتان، پیوندزنی به پلیمر است. در این روش، گروه‌های سیلانول ذرات سیلیکا به‌طور شیمیایی با پلیمر پیوند برقرار می‌کنند. نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-سیلیکای اصلاح شده با وینیل ایزوسیانات یک نمونه از ترکیبات اصلاح شده با این روش است که خواص نهایی آن به دلیل پراکندگی مناسب ذرات سیلیکا در ماتریس پلی‌یورتان، مطلوب است.

## مراجع

1. Roberts W.O. and Bergna H.E., *Colloidal Silica, Fundamentals and Applications*, Surfactant Science Series, Taylor and Francis, California, 257-277, 2006.
2. Sun Y., Zhang Z., and Wong C.P., Study on Mono-Dispersed Nano-Size Silica by Surface Modification for Underfill Applications, *Coll. Interf. Sci.*, **292**, 436-444, 2005.
3. Kupiec K., Konieczka P., and Namieśnik J., Characteristics,



شکل ۸- تجزیه گرماوزن‌سنجی گرمایی: (الف) سیلیکا، (ب) سیلیکای اصلاح شده با آمینوسیلان و (ج) سیلیکای اصلاح شده با آمینوسیلان پیوند یافته با پلیمر [۴۵].

اولیگومرهای خاتمه یافته با NCO به سطح سیلیکای اصلاح شده با سیلان، ذرات سیلیکا را اصلاح کردند. سپس، ذرات اصلاح شده را به متاکریلات پلی‌یورتان‌ها متصل کردند [۴۵].

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) سیلیکا، سیلیکای اصلاح شده با آمینوسیلان و سیلیکای اصلاح شده با آمینوسیلان اتصال یافته با متاکریلات را نشان می‌دهد. همه ذرات به شکل کروی بوده و دارای قطر ۷۲ nm هستند. مقایسه این سه شکل نشان‌دهنده بهبود پراکندگی نانوذرات سیلیکا با روش ترکیبی در مقایسه با دو روش دیگر است. تجزیه گرماوزن‌سنجی سیلیکا و نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با آن نیز در شکل ۸ نشان داده شده است. سیلیکای اصلاح شده با آمینوسیلان و سیلیکای اصلاح شده با آمینوسیلان اتصال یافته با متاکریلات، اتلاف وزن بیشتری در محدوده دمایی  $200^{\circ}\text{C}$  و  $800^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهند که نشان‌دهنده اتصال زنجیرهای پلیمری به سطح ذرات سیلیکا است [۴۵].

Chemical Modification Processes as well as the Application of Silica and its Modified Forms, *Crit. Rev. Analy. Chem.*, **39**, 60-69, 2009.

4. Kim H.C. and Dubois G., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Taylor and Francis, California, 1-10, 2005.
5. Zou H., Wu S., and Shen J., Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications,

- Chem. Rev.*, **108**, 3893–3957, 2008.
6. Chen H., Zhou S., Gu G., and Wu L., Study on Modification and Dispersion of Nano-silica, *Disp. Sci. Technol.*, **26**, 27–37, 2005.
  7. Chen G., Zhou S., Gu G., Yang H., and Wu L., Effects of Surface Properties of Colloidal Silica Particles on Redispersibility and Properties of Acrylic-Based Polyurethane/Silica Composites, *Coll. Interf. Sci.*, **281**, 339-350, 2005.
  8. Miller A.C. and Berg J.C., Effect of Silane Coupling Agent Adsorbate Structure on Adhesion Performance with a Polymeric Matrix, *Composites Part A*, **34**, 327-332, 2003.
  9. Gao X., Zhu Y., Zhao X., and Wang Z., Synthesis and Characterization of Polyurethane/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 4719–4724, 2011.
  10. Rong M.Z., Zhang M.Q., and Ruan W.H.M., Surface Modification of Nanoscale Fillers for Improving Properties of Polymer, *Mater. Sci. Technol.*, **22**, 787–796, 2006.
  11. Qian X.J., Liu X.H., Lu L.D., Chen W.J., and Wang X., Surface Modification of the Nano-SiO<sub>2</sub> with 1-Octyl Alcohol, *Inorg. Chem.*, **20**, 335-338, 2004.
  12. Fuji M., Takei T., Watanabe T., and Chikazawa M., Wettability of Fine Silica Powder Surfaces Modified with several Normal Alcohols, *Coll. Interf. Sci.*, **154**, 13-24, 1999.
  13. Yamamoto K. and Tatsumi T., Organic Functionalization of Mesoporous Molecular Sieves with Grignard Reagents, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44–45**, 459–464, 2001.
  14. Bauer F.S.V., Glasel H.J., Ernst H., Findeisen M., Hartmann E., Langguth H., Marquardt B., and Mehnert R., Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, Effect of Filler Particles and Grafting Agents, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 546-552, 2002.
  15. Yoshinaga K. and Kondo A., Capabilities of Polymer-Modified Monodisperse Colloidal Silica Particles as Biomaterial Carrier, *Coll. Polym. Sci.*, **275**, 220-226, 1997.
  16. Wu T.M. and Chu M.S., Preparation and Characterization of Thermoplastic Vulcanizate/Silica Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2058–2063, 2005.
  17. Ahn S.H., Kim S.H., and Lee S.G., Surface-Modified Silica Nanoparticle-Reinforced Poly(ethylene-2,6-naphthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 812–818, 2004.
  18. Gao X., Zhu Y., Zhao X., Wang Z., Wang Z., An D., Ma Y., Guan S., Du Y., and Zhou B., Synthesis and Characterization of Polyurethane/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 4719–4724, 2011.
  19. Vansant E.E., Voort R.V.D., and Vrancken K.C., Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, *Study in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science, Amsterdam, **93**, 149-159, 1995.
  20. Possemiers K., Vrancken K.C., Voort R.V.D., and Vansant E.F., Total Characterization of the BCl<sub>3</sub>-Modified Silica Surface by Means of Quantitative Surface Analysis, *J. Chem. Soc., Faraday Transact.*, **91**, 2173-2178, 1995.
  21. Rahmani A. and Padavettan V., Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites: A Review, *J. Nanomater.*, 15 pages, 2012
  22. Chen G., Zhou S., Gu G., and Wu L., Modification of Colloidal Silica on the Mechanical Properties of Acrylic Based Polyurethane/Silica Composites, *Coll. Surf.*, **296**, 29-36, 2007.
  23. Jiang Z.X., Meng L.H., Huang Y.D., Liu L., and Lu C., Influence of Coupling Agent Chain Lengths on Interfacial Performances of Polyacrylacetylene Resin and Silica Glass Composites, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4338-4343, 2007.
  24. Bapiste J., Ridaoui H., Balard H., Barthel H., and Gottschalk T., Evolution of the Surface Polar Character of Pyrogenic Silica, with Their Grafting Ratios by Dimethylchlorosilane, Studied by Microcalorimetry, *Coll. Interf. Sci.*, **325**, 101-106, 2008.
  25. Mai, Y.W. and Yu, Z.Z., *Polymer Nano Composites*, Woodhead and CRC, New York, 542-548, 2006.
  26. Xanthos M., *Functional Filler for Plastics*, Wiley-VCH, University of Michigan, 120-145, 2005.
  27. Mrkoci M.I., *Influence of Silica Surface Characteristics on Elastomer Reinforcement*, MSc Thesis, Queen's University of Kingston, Ontario, Canada, 2001.
  28. Kang S., Hong S., Choe C.R., Park M., Rim S., and Kim J., Preparation and Characterization of Epoxy Composites Filled with Functionalized Nanosilica Particles Obtained via Sol-Gel Process, *Polymer*, **42**, 879-887, 2001.
  29. Plueddman E.P., *Silane Coupling Agents*, Dow Corning Midland, Michigan, Plenum, 1982.
  30. Kryztafkiewicz A., Rager B., and Jesionowski T., The Effect of Surface Modification on Physicochemical Properties of Precipitated Silica, *Mater. Sci.*, **32**, 1333–1339, 1997.
  31. Lee C.H., Park S.H., Chung W., Kim J.Y., and Kim S.H.,

- Preparation and Characterization of Surface Modified Silica Nanoparticles with Organo-Silane Compounds, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng.*, **384**, 318–322, 2011.
32. Safronova E.Y., Il'in A.B., Lysova A.A., and Yaroslavtsev A.B., Effect of Surface Modification with Carbon-Containing Groups on the Size, Properties, and Morphology of Silica Particles, *Inorg. Mater.*, **48**, 368–373, 2012.
33. Liao Y., Wu X., Wang Z., Yue R., and Liu G., Composite Thin Film of Silica Hollow Spheres and Waterborne Polyurethane: Excellent Thermal Insulation and Light Transmission Performances, *Mater. Chem. Phys.*, **133**, 642–648, 2012.
34. Kohut A., Voronov A., and Peukert W., An Effective Way to Stabilize Colloidal Particles Dispersed in Polar and Nonpolar Media, *Langmuir*, **23**, 504–508, 2007.
35. Beck C., Härtl W., and Hempelmann R., Covalent Surface Functionalization and Self-Organization of Silica Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1297–1300, 1999.
36. Liu Y.L., Hsu C.Y., Wang M.L., and Chen H.S., A Novel Approach of Chemical Functionalization on Nano-Scaled Silica Particles, *Nanotechnology*, **14**, 813–819, 2003.
37. Shirai Y., Shirai K., and Tsubokawa N., Effective Grafting of Polymers onto Ultrafine Silica Surface: Photopolymerization of Vinyl Monomers Initiated by the System Consisting of Trichloroacetyl Groups on the Surface and  $Mn_2(CO)_{10}$ , *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **39**, 2157–2163, 2001.
38. Jang M.K., Lee S.K., and Kim B.K., Polyurethane Nano-Composite with Functionalized Silica Particle, *Composite. Interf.*, **15**, 549–559, 2008.
39. Guo Z.X., Liu W.F., Li Y., and Yu J., Grafting of Poly(ethylene glycol)s onto Nanometer Silica Surface by a One-step Procedure, *Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **42**, 221–230, 2005.
40. Kohut A., Voronov A., and Peukert W., An Effective Way to Stabilize Colloidal Particles Dispersed in Polar and Nonpolar Media, *Langmuir*, **23**, 504–508, 2007.
41. Xia H. and Song M., Preparation and Characterisation of Polyurethane Grafted Single-walled Carbon Nanotubes and Derived Polyurethane Nanocomposites, *Mater. Chem.*, **16**, 1843–1851, 2006.
42. Akcora P., Liu H.J., and Kumar S.K., Anisotropic Self-assembly of Spherical Polymer-Grafted Nanoparticles, *Nat. Mater.*, **8**, 354–359, 2009
43. Akcora P., Kumar S.K., Sakai V.G., Li Y., Benicewicz B.C., and Schadler L.S., Segmental Dynamics in PMMA-grafted Nanoparticle Composites, *Macromolecules*, **43**, 8275–8281, 2010.
44. Xiang P., Petrie K., Kontopoulou M., Ye Z.B., and Subramaniana R., Tuning Structural Parameters of Polyethylene Brushes on Silica Nanoparticles in Surface-initiated Ethylene Living Polymerization and Effects on Silica Dispersion in a Polyolefin Matrix, *Polym. Chem.*, **4**, 1381–1395, 2013.
45. Zhang S., Guo M., Chen Z., Liu Q.H., and Liu X., Grafting Photosensitive Polyurethane onto Colloidal Silica for Use in UV-curing Polyurethane Nanocomposites, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **443**, 525–534, 2014.
46. Kaddami H., Gerard J.F., Hajji P., and Pascault J.P., Silica-Filled Poly(HEMA) from Hema-grafted  $SiO_2$  Nanoparticles: Polymerization Kinetics and Rheological Changes, *J. Appl. Poly. Sci.*, **73**, 2701–2713, 1999.
47. Cho J.D., Ju H.T., and Hong J.W., Photocuring Kinetics of UV-initiated Free-Radical Photo-polymerizations with and without Silica Nanoparticles, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **43**, 658–670, 2005.