

Silane Modifying Agents: Introduction and Application

Ahmad Rabiee

Department of Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box: 14975-112,
Tehran, Iran

Received: 18 May 2015, Accepted: 8 September 2015

Abstract

An organic-inorganic hybrid composite includes a silane coupling agent, an organic polymer and inorganic particles on nano or microscales. These compounds are prepared due to their potential applications in different industries. Silane coupling agents are organo-silicon compounds which act as a binder and are widely used to bond organic materials such as rubbers, plastics, adhesives and coatings to inorganic materials like glass fibers, adhesives, minerals and fillers. For preparation of organic-inorganic hybrid composites, first: the surface of inorganic substrates such as metal powders, inorganic particles and fillers in nano or micro dimensions is modified by applying coupling agents of different functional groups through sol-gel method in an aqueous media under acidic condition. In the next step, the surface of modified particles is polymerized with vinyl monomers or monomers with one or more different functional groups by grafting-to or grafting-from methods. In this way, different nano and micro particles such as silicon dioxide, iron oxide, aluminum oxide, titanium dioxide, silver oxide, bismuth oxide and etc are widely used. As a result, silane coupling agents are extensively used to improve the interfacial adhesion in composites and other material systems and to enhance the performance of composites such as their mechanical strength, moisture or chemical resistance and electrical properties to a desirable level. This typically includes the modification of resins, organic compounds and inorganic surfaces, accomplished by adding one or more specific functional groups of one or more organo-silane coupling agents.

Key Words

silane modifying agent,
organic-inorganic hybrid,
polymer,
composite,
application

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.rabbii@ippi.ac.ir

عامل‌های اصلاح‌کننده سیلانی: معرفی و کاربرد

احمد ربیعی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه علوم، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۴/۲/۲۸، پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۱۷

کامپوزیت آلی- غیرآلی شامل عامل اصلاح‌کننده سیلانی، انواع پلیمرهای آلی و ذرات غیرآلی در محدوده ابعاد میکرو و نانو بوده و برای توسعه کارایی در زمینه‌های مختلف کاربردی تهیه می‌شوند. ماده اصلاح‌کننده سیلانی به‌عنوان اتصال‌دهنده عمل می‌کند و قابلیت ایجاد اتصال میان بستر غیرآلی (مانند الیاف شیشه، فلزات یا مواد غیرآلی و پرکننده‌ها) و ماده آلی مانند پلیمر (لاستیک، پلاستیک، چسب و پوشش) را دارد. به بیان دیگر، ماده اصلاح‌کننده شیمیایی می‌تواند دو ماده غیرمشابه را به یکدیگر اتصال دهد. برای تهیه کامپوزیت آلی-غیرآلی، ابتدا به‌وسیله عامل اصلاح‌کننده سیلانی دارای گروه‌های عاملی مختلف، بستر غیرآلی (مانند پودر فلزات، ذرات غیرآلی یا پرکننده‌ها) به‌روش سل-ژل، در شرایط اسیدی یا قلیایی و در محیط آبی اصلاح می‌شود. بستر اصلاح شده، در مجاورت مونومر وینیلی یا مونومرهای شامل گروه‌های عامل‌دار، به دو روش پیوند به سطح یا پلیمرشدن آغاز شده از سطح، پلیمر شده و به سطح ذرات غیرآلی متصل می‌شود. از جمله این ذرات غیرآلی می‌توان به سیلیسیم دی‌اکسید، تیتانیم دی‌اکسید، آلومینیم تری‌اکسید، آهن تری‌اکسید، نقره اکسید و بیسموت اکسید اشاره کرد. مواد اصلاح‌کننده سیلانی، از یک‌سو برای بهبود کشش بین‌سطحی در کامپوزیت‌ها و سایر سامانه‌های مواد و از سوی دیگر به‌منظور بهبود سایر ویژگی‌ها مانند استحکام مکانیکی، رطوبت، مقاومت شیمیایی و خواص الکتریکی استفاده می‌شوند. این کاربرد شامل اصلاح رزین‌ها، ترکیبات آلی و سطوح مواد غیرآلی است که با استفاده از یک یا دو گروه عاملی و یک یا چند نوع اصلاح‌کننده سیلانی انجام می‌پذیرد.

چکیده



احمد ربیعی

واژگان کلیدی

عامل اصلاح‌کننده سیلانی،
هیبرید آلی-غیرآلی،
پلیمر،
کامپوزیت،
کاربرد

مقدمه

ذره، عامل اصلاح‌کننده سیلانی مناسب حامل گروه‌های عاملی متفاوت با نسبت‌های مولی مختلف (۱:۱ تا ۱:۳) انتخاب می‌شود. هر دو ترکیب به مقداری آب یون‌زدوده که قدرت اسیدی (pH) آن به وسیله کلریدریک اسید روی ۲ یا به کمک قلیا روی ۱۰ تنظیم شده به همراه الکل با هم‌زدن پیوسته اضافه می‌شود. اختلاط به مدت ۱۵ min ادامه می‌یابد و سپس به منظور پایداری ذرات، مخلوط به مدت ۲۰ min فراصوت‌دهی می‌شود. این مخلوط پایدار شده بلافاصله به راکتور مجهز به چگالنده منتقل شده و به مدت ۲۴ h در دمای ۷۰°C بازروانی می‌شود. ذرات اصلاح شده ابتدا چند بار با مخلوط آب و الکل و سپس با آب خالص شسته و صاف می‌شوند. [۴،۵]. میکرو یا نانوذرات اصلاح شده پیش از استفاده در مرحله بعدی در مقداری آب یون‌زدوده قرار می‌گیرند.

روش‌های تهیه کامپوزیت آلی-غیرآلی

برای تهیه کامپوزیت آلی-غیرآلی، ابتدا میکرو یا نانوذرات اصلاح شده به کمک اصلاح‌کننده‌های سیلانی در مجاورت یک مونومر وینیلی یا مونومر دارای گروه عاملی به سطح ذرات پیوند زده می‌شود. این کار با دو روش پیوند به سطح یا پلیمرشدن آغاز شده از سطح انجام‌پذیر است [۶].

مزیت این روش، تهیه ذرات پیوند شده با پلیمر، با خواص مدنظر است. این روش، انتخاب مناسبی را بر اساس گونه‌های مونومر و شرایط پیوندزنی ایجاد می‌کند. بدین ترتیب، می‌توان ارتباط میان خواص و ساختار کامپوزیت آلی-غیرآلی را با توجه به کاربرد هدف سازمان‌دهی کرد.

پیوندزنی پلیمر روی سطح ذرات غیرآلی روشی است که در حال گسترش است. اما، بهبود پراکندگی ذرات در حلال و سازگاری آن‌ها با ماتریس پلیمری از اهمیت فراوانی برخوردار است [۷-۹].

پلیمرشدن پیوندی با دو روش انجام‌پذیر است [۱۰-۱۲]:

- مونومرهایی که با روش پیوند اشتراکی روی سطح ذرات غیرآلی متصل شده‌اند به وسیله مواد فعال، مانند آغازکننده‌ها پلیمر می‌شوند. این شیوه به پلیمرشدن آغاز شده از سطح معروف است [۱۳،۱۴] و - پلیمرهای آماده دارای گروه‌های فعال انتهایی با گروه‌های عاملی موجود روی سطح ذرات واکنش می‌دهند. این شیوه پیوند به سطح نامیده می‌شود [۱۵].

پلیمرشدن آغاز شده از سطح

در این روش، پلیمرها درجا، روی سطح ذرات جامد اصلاح شده به وسیله اصلاح‌کننده‌های سیلانی، پیوندزده می‌شود [۱۶].

کامپوزیت‌های آلی-غیرآلی (پلیمری)، شامل نانوذرات غیرآلی و پلیمرهای آلی، دسته جدیدی از موادند که به دلیل استفاده از میکرو و نانوذرات غیرآلی در ساختار آن‌ها، در مقایسه با ذرات تنها در کاربردهای مهندسی از مزایایی برخوردارند [۱]. خواص برجسته کامپوزیت‌های پلیمری ناشی از وجود ذرات غیرآلی در ابعاد میکرو و نانو و توزیع مناسب و یکنواخت آن‌هاست. به بیان دیگر، خواص کامپوزیت تهیه شده به سازگاری مناسب و سطح مشترک ماتریس پلیمری و ذرات بستگی دارد که نشان‌دهنده به کارگیری مناسب میکرو و نانوذرات و اهمیت خواص سطحی آن‌هاست. واکنشگرهای اصلاح‌کننده سیلانی، ترکیبات سیلیکون آلی هستند که به طور عمده برای اتصال مواد آلی به مواد غیرآلی به کار می‌روند. بنابراین، اصلاح‌کننده‌های سیلانی با هدف بهبود چسبندگی بین سطحی در کامپوزیت‌ها و سایر مواد، برای بهبود استحکام مکانیکی، مقاومت شیمیایی، رطوبت‌پذیری و خواص الکتریکی به کار می‌روند. به طور کلی، عامل اصلاح‌کننده سیلانی از دو روش برقراری جذب فیزیکی و اتصال شیمیایی موجب اصلاح سطح ذرات غیرآلی می‌شود.

اصلاح با روش جذب فیزیکی

این روش، ساده‌ترین روش اصلاح سطح ذرات غیرآلی است [۲،۳] که در آن با انتخاب و افزودن عامل اصلاح‌کننده سیلانی به ماکرو یا نانوذره با نسبت مولی (۱:۱ تا ۱:۳) و پراکنده کردن این دو در مخلوطی از آب و الکل آغاز می‌شود. اختلاط در راکتور مجهز به هم‌زن مکانیکی با سرعت زیاد انجام شده و عامل اصلاح‌کننده سیلانی به طور فیزیکی جذب ذرات می‌شود. در این روش، واکنش ذرات با مولکول‌های کوچک فقط از راه جذب سطحی انجام‌پذیر است، اما در جذب فیزیکی ممکن است عمل و جذب نیز اتفاق افتد. این روش به تشکیل ساختاری برگشت‌پذیر و ناپایدار منجر می‌شود. زیرا اتصال عامل اصلاح‌کننده سیلانی به سطح ذرات از نوع جاذبه‌های ضعیف فیزیکی است و پیوندهای قوی شیمیایی تشکیل نمی‌شود. برهم‌کنش‌ها اغلب از نوع واندروالسی یا پیوند هیدروژنی هستند. در نتیجه، این برهم‌کنش‌های ضعیف در برابر گرما و حلال ناپایدارند. ذرات اصلاح شده با عامل اصلاح‌کننده سیلانی از دو بخش ذرات غیرآلی آبدوست و عامل اصلاح‌کننده سیلانی آبریز تشکیل شده‌اند.

اصلاح با روش اتصال شیمیایی

برای اصلاح سطح ذرات با روش شیمیایی، ابتدا با توجه به نوع

اصلاح‌کننده سیلانی نیز نقش مهمی در تهیه کامپوزیت آلی-غیرآلی ایفا می‌کند. چرا که با داشتن گروه عاملی مناسب، زمینه اتصال پلیمر به بستر مدنظر فراهم می‌شود. درحقیقت در این روش، با اصلاح سطح ذرات یا اصلاح بستر انتخاب شده برای کاربرد هدف، گروه عاملی مناسب به‌وسیله اصلاح‌کننده سیلانی ایجاد می‌شود. اتصال زنجیرها به سطح با کمک انجام واکنش شیمیایی تراکمی میان گروه‌های عاملی موجود در انتهای زنجیر پلیمر و سطح ذرات و ایجاد پیوند شیمیایی امکان‌پذیر است (شکل ۱).

پلیمرها به‌طور جداگانه و پیش از اتصال به سطح، تهیه و شناسایی می‌شوند. در این روش، بسیاری از پلیمرهای تجاری را نیز می‌توان به‌کار برد. بنابراین، با این روش ویژگی‌های پلیمر، مانند وزن مولکولی و توزیع آن را می‌توان کنترل و شناسایی کرد. این سامانه بسیار پایدار است، زیرا اتصال زنجیرها به سطح با کمک پیوندهای قوی شیمیایی انجام می‌شود. پیوند کووالانسی تشکیل شده میان زنجیر پلیمر و سطح، اتصال پلیمر به سطح را پایدار و آن را در برابر شرایط محیطی معمول مقاوم می‌کند.

پلیمر شدن رادیکالی کنترل‌شده به روش‌های مختلف انجام‌پذیر است که معروف‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از:

- پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم [۲۱، ۲۲]،
- پلیمر شدن به‌وسیله نیتروکسید [۲۳]،
- پلیمر شدن انتقال زنجیر افزایشی-تفکیکی برگشت‌پذیر [۲۴] و
- پلیمر شدن به‌روش Iniferter (اختصار واژه‌های آغازگر، عامل انتقال و پایان‌دهنده) [۲۵].

ساختار شیمیایی واکنشگر اصلاح‌کننده سیلانی و نحوه برهم‌کنش آن

ساختار شیمیایی واکنشگر اصلاح‌کننده، دارای دو نوع گروه عاملی فعال به‌شکل زیر است:



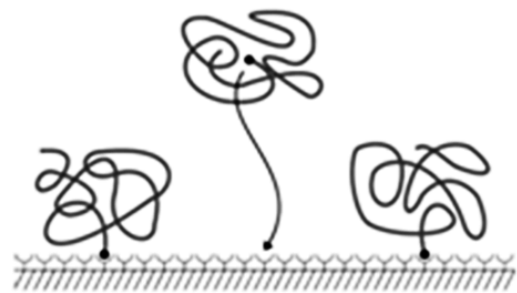
گروه OR نماینده گروه عاملی است که می‌تواند با مواد غیرآلی مانند فلزات، اکسید فلزات، شیشه و غیره ترکیب شود. این گروه‌ها شامل متوکسی، اتوکسی یا استوکسی را می‌توان آبکافت کرد. گروه X نماینده گروه‌های آلی مانند وینیل، آکریل، متاکریل، ایزوسیاناتو، اپوکسی، آمینو، متاکریلوکسی و سولفیدو بوده و می‌تواند با مواد آلی مانند رزین‌های سنتزی ترکیب شود. وجود گروه آلکیل-سیلیسیم موجب کاهش کشش سطحی و مرطوب شدن می‌شود [۲۳]. طرح ۱ ساختار برخی از اصلاح‌کننده‌های سیلانی را نشان می‌دهد که دارای

به‌منظور افزایش درجه پیوندزنی لازم است، پلیمر شدن پیوندی را از گروه‌های آغازکننده مانند گروه‌های وینیلی، آمینی و اپوکسی آغاز کرد که به‌وسیله اصلاح‌کننده‌های سیلانی روی سطح ذرات غیرآلی قرار داده شده‌اند. بدین ترتیب، رشد پلیمرهای پیوندی از سطح ذرات آغاز می‌شود. بدین منظور، لازم است روی سطح بستر جامد لایه‌ای از یک آغازگر یا حتی پیوند دوگانه وجود داشته باشد که به‌وسیله اصلاح‌کننده سیلانی روی بستر جامد نشانده شده و پلیمر شدن با کمک آن آغاز شود. سپس، با ورود مونومرها و اعمال گرما، نور یا کاتالیزور (بسته به نوع گروه آغازگر موجود روی سطح)، زنجیرهای پلیمر روی سطح شروع به رشد می‌کنند. در پایان پلیمر شدن، ساختار کامپوزیت مدنظر ایجاد می‌شود. با توجه به اینکه در روش پلیمر شدن آغاز شده از سطح، زنجیرهای پلیمر درجا و به‌طور مستقیم روی سطح تشکیل می‌شوند، شناسایی و کنترل ویژگی‌های آن‌ها مانند وزن مولکولی و توزیع آن مشکل است

اگرچه همه سازوکارهای پلیمر شدن ممکن، قابلیت استفاده برای رشد زنجیرها از سطوح مختلف را دارند، اما پلیمر شدن رادیکالی معمولی و پلیمر شدن رادیکالی کنترل‌شده، پرکاربردترین روش‌ها هستند. در روش پلیمر شدن معمولی، زنجیرهای پلیمری با روش‌های پلیمر شدن معمولی روی سطح ایجاد می‌شوند، اما با به‌کار گرفتن روش پلیمر شدن رادیکالی کنترل‌شده [۱۷] می‌توان جرم مولکولی و توزیع آن و ساختار پلیمر به‌دست آمده را کنترل کرد.

پیوند به سطح

در این روش، ابتدا پلیمری با گروه انتهایی مشخص تهیه و سپس از واکنش آن با سطح ذرات غیرآلی که با اصلاح‌کننده سیلانی عامل‌دار شده است، کامپوزیت آلی-غیرآلی تشکیل می‌شود [۱۸، ۱۹]. این پلیمرها با گروه عاملی انتهایی مشخص، مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، آمین و تیول را می‌توان از روش پلیمر شدن زنده آنیونی، کاتیونی، رادیکالی، انتقال گروه و حلقه‌گشا تهیه کرد. عامل



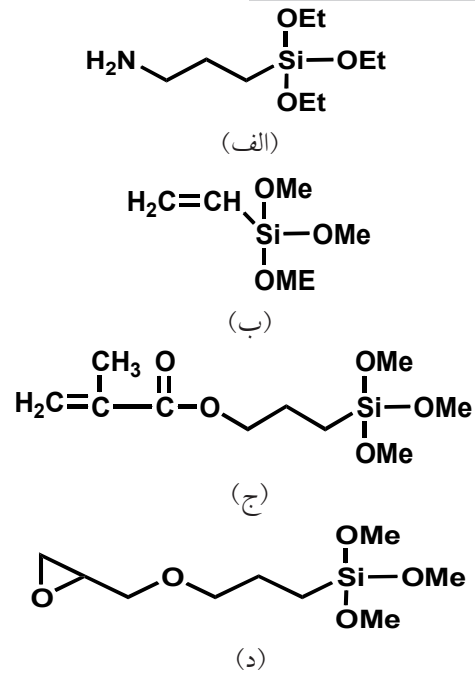
شکل ۱- روش پیوند به سطح [۲۰].

ساختار اولیگومری با پیوندهای ضعیف هیدروژنی تشکیل می‌دهند. در مرحله بعد، خشک کردن اولیگومر تشکیل شده در دمای حدود ۱۰۰°C موجب تراکم و آب‌گیری بیشتر گروه‌های سیلانول می‌شود. در نتیجه، با تولید اتصال‌های محکم سیلوکسان (Si-O-Si) ساختار پلیمری ایجاد می‌شود.

همچنین، گروه‌های سیلانول قابلیت ایجاد اتصال محکم Si-O-M با گروه‌های هیدروکسیل فلزی موجود در روی سطح شیشه، مواد غیرآلی، فلزات و اکسید فلزات دارند. این اتصال‌ها موجب تجمع مواد غیرآلی و مواد آلی در دو سطح می‌شوند. خواص اصلاح‌کننده دارای گروه آلی باید از نظر واکنش‌پذیری رزین با گروه‌های موجود روی سیلان هم‌خوانی داشته باشد تا بتواند با رزین واکنش دهد. برای نمونه گروه اپوکسی و آمینو برای واکنش با رزین اپوکسی، گروه‌های آمینو برای واکنش با رزین‌های فنولی و گروه متاکریلات برای واکنش با رزین‌های پلی‌استر غیراشباع مناسب هستند [۲۷]. طرح ۲ مراحل تراکم گروه‌های سیلانول را با هم و اتصال آن‌ها را با کمک پیوندهای محکم اشتراکی و پایدار با سطح ذرات غیرآلی نشان می‌دهد.

تهیه کامپوزیت آلی-غیرآلی

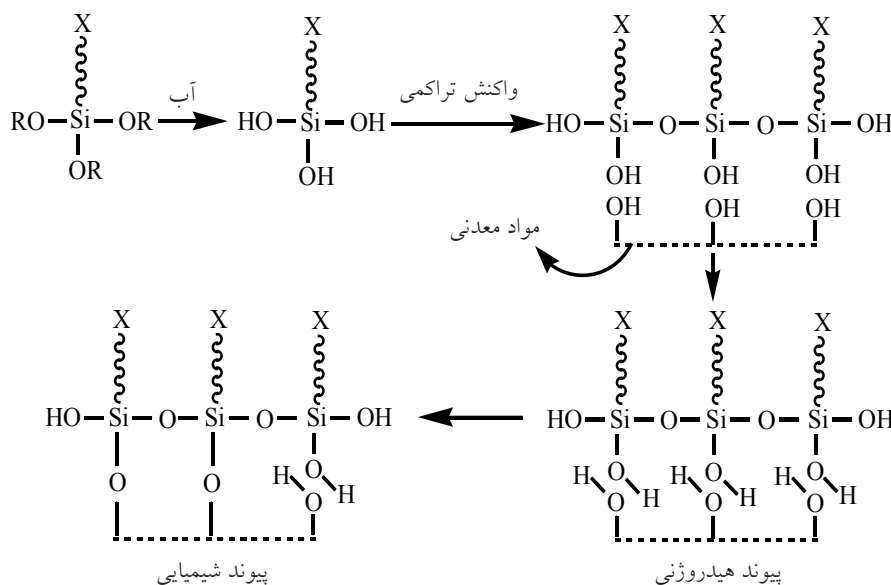
برای تهیه این کامپوزیت، نسبت مولی ذره غیرآلی در ابعاد ماکرو یا نانو به عامل اصلاح‌کننده سیلانی (۱:۱ تا ۳:۱) انتخاب می‌شود. سپس، این دو در مخلوطی از آب یون‌زدوده (قبلاً pH آن به وسیله کلریدریک اسید روی ۲ یا با قلیا روی ۱۰ تنظیم شده است) و



طرح ۱- ساختار برخی از اصلاح‌کننده‌های سیلانی: (الف) گاما-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان، (ب) وینیل تری‌متوکسی سیلان، (ج) گاما-متاکریلوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان، (د) گاما-گلیسیدوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان [۲۴].

گروه‌های عاملی مختلف هستند.

گروه Si-OR در مجاورت آب یا رطوبت جذب شده سطحی به راحتی آبکافت شده و به گروه‌های بسیار واکنش‌پذیر سیلانول (Si-OH) تبدیل می‌شود. این گروه‌ها در اثر تراکم با یکدیگر،



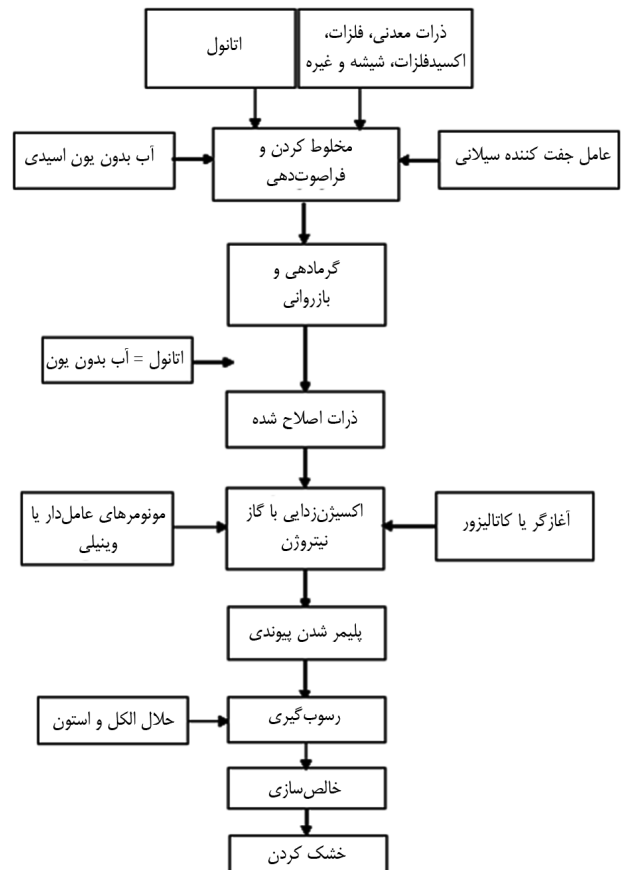
طرح ۲- آبکافت مواد اصلاح‌کننده سیلانی عامل‌دار در مجاورت آب و نحوه اتصال آن‌ها با سطح مواد غیرآلی [۲۴].

مونومر را با پتاسیم‌پرسولفات (آغازگر رادیکالی محلول در آب) به مقدار ppm ۲۰۰۰ نسبت به وزن مونومر به تعلیق ذرات در آب افزوده و ۳۰ min با گاز ازت اکسیژن‌زدایی می‌شود. به‌منظور تکمیل پلیمرشدن، دمای محتویات درون راکتور به ۷۵°C تا ۸۰°C رسانده می‌شود. در این دما، محتویات راکتور با هم‌زدن به مدت ۵ h در شرایط پاک‌سازی با ازت نگه‌داشته می‌شود [۲۸، ۲۹]. در پایان، به‌منظور متوقف کردن واکنش، دمای راکتور به ۳۰°C کاهش می‌یابد. در اثر افزودن استون به‌عنوان ضدحلال، مونومرهای واکنش‌نداده به‌شکل محصول گرانرو و سفیدرنگ رسوب داده و جدا می‌شوند. خالص‌سازی کامپوزیت تهیه شده با چند بار تکرار مراحل انحلال و استخراج با آب و استون و خشک کردن در خلأ انجام می‌شود. شکل ۲ نمایی از مراحل تهیه کامپوزیت آلی-غیرآلی را به‌عنوان الگو نشان می‌دهد [۴، ۳۰].

کاربردها

ماده اصلاح‌کننده سیلانی به‌عنوان اتصال‌دهنده عمل می‌کند و می‌تواند موجب اتصال میان بستر غیرآلی (مانند الیاف شیشه، فلزات، اکسید فلزات، مواد غیرآلی و پرکننده‌ها) و ماده آلی مانند پلیمر (لاستیک، پلاستیک، چسب و پوشش) شود و دو ماده نامشابه را به‌یکدیگر اتصال دهد. همچنین، مواد اصلاح‌کننده سیلانی برای شبکه‌ای کردن پلیمرهای غیرقطبی و پلیمرهای واکنش‌ناپذیر، مانند پلی‌اتیلن و کوپلیمرهای اتیلن به‌کار می‌روند [۳۱]. برای نمونه، کاربرد وینیل سیلان‌ها در شبکه‌ای کردن پلیمرهای غیرقطبی و پلیمرهای واکنش‌ناپذیری مانند پلی‌اتیلن و کوپلیمرهای اتیلن، از راه سازوکار رادیکالی است. به‌طورکلی، برای انجام واکنش پیوندزنی، از وینیل سیلان‌ها همراه با پراکسیدهای آلی استفاده می‌شود. این نوع اصلاح‌کننده‌ها برای ترکیباتی به‌کار می‌روند که با پراکسید و گوگرد ولکانیده شده‌اند. با این روش، می‌توان پلیمرهایی مانند پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌استیرن، اتیلن وینیل استات و لاستیک EPDM را اصلاح کرد.

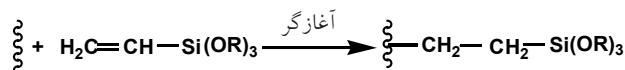
آمینوسیلان‌ها نیز برای اصلاح بسیاری از پرکننده‌ها و الیاف شیشه‌ای به‌کار می‌روند. برای مثال، آن‌ها قابلیت پیوندزنی به EVA را به‌وسیله واکنش آمین‌کافت دارند. با این اصلاح‌کننده می‌توان به اصلاح پلیمرهایی مانند پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌استیرن، پلی‌وینیل کلرید، پلی‌کربنات، ملامین فرمالدهید، پلی‌یورتان، EVA، اپوکسی، فنول فرمالدهید و لاستیک سیلیکونی پرداخت. در ادامه



شکل ۲- مراحل مختلف تهیه کامپوزیت آلی-غیرآلی [۳۰].

الکل، با هم‌زدن پیوسته پراکنده می‌شوند. این مخلوط به راکتور منتقل و ۱۵ min به‌شدت هم‌زده می‌شود. سپس به مدت ۲۰ min در حمام فراصوت قرار داده می‌شود تا ذرات به‌حالت یکنواخت پراکنده شوند. محتویات راکتور را با حمام روغن تا ۷۰°C گرم کرده و به مدت دو روز عمل بازروانی در این دما ادامه می‌یابد. ذرات اصلاح شده ابتدا چند بار با مخلوطی از آب و الکل و سپس با آب شسته و صاف می‌شوند. درنهایت، ذرات اصلاح شده در چند برابر حجم خود در آب یون‌زدوده پراکنده می‌شوند تا در مرحله بعد به‌کار روند [۴].

عمل پیوندزنی ذرات غیرآلی اصلاح شده به مونومر در راکتور شیشه‌ای به حجم ۵۰۰ mL انجام می‌شود که به سردکن، سامانه گرمایش-سرمایش، همزن مکانیکی، دماسنج و ورودی-خروجی گاز خنثی مجهز است. نسبت مولی ذرات اصلاح شده به مونومر انتخابی برای نمونه فرضی ۵٪ تا ۱۰٪ انتخاب شده است. ابتدا ذرات اصلاح شده را در حجمی از آب پراکنده می‌کنند تا محلول ۱۰٪ به‌دست آید. سپس، به مدت ۲۰ min آن را با گاز ازت پاک‌سازی می‌کنند تا اکسیژن‌زدایی شود. در مدت اکسیژن‌زدایی،



طرح ۳- عمل پیوندزنی رزین پلی‌اولفین با اصلاح‌کننده سیلانی عامل‌دار [۳۰].

رزین‌های گرمانرم در مقایسه با رزین‌های گرماسخت ضعیف‌تر است. اما نتیجه کاربرد این مواد در گروهی از سامانه‌ها، مانند نایلون و آهن‌ریای پلاستیکی، به دلیل قطبیت زیاد رزین‌های گرماسخت مطلوب است [۳۲].

اصلاح رزین

کاربرد اصلاح‌کننده‌های سیلانی به فصل مشترک مواد کامپوزیتی خلاصه نمی‌شود. بلکه اصلاح با کمک این مواد می‌تواند به تولید رزین‌هایی با خواص عالی و منحصر به فرد منجر شود. رزین‌های اصلاح شده با سیلان‌ها باعث چسبندگی به مواد غیرآلی و شبکه‌ای شدن با رطوبت در دمای کم می‌شوند. این رزین‌ها مقاومت عالی در برابر هوازدهی، اسیدها، گرما و حلال‌ها دارند. از دیگر کاربردهای این مواد حدواسط در پلی‌اولفین‌های استفاده شده برای سیم‌های الکتریکی و رزین‌های آکریلی به منظور اصلاح درزگیرهاست. برای اصلاح رزین‌ها با ترکیبات پایه سیلیکون، واکنش‌های پیوندزنی، شیمیایی و کوپلیم‌شدن امکان‌پذیر است.

پیوندزنی

عمل پیوندزنی برای تولید مواد پایه اولفینی به منظور پوشش‌دهی سیم‌های الکتریکی بسیار استفاده شده است. در پلی‌اولفین‌های دارای اصلاح‌کننده سیلانی، نظیر وینیل تری‌متوکسی سیلان، متاکریلوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان و مانند آن، اصلاح‌کننده‌ها دارای گروه سیلیل تری‌متوکسی هستند. این گروه با پلی‌اولفین پیوند می‌خورد و رزین‌هایی تولید می‌کند که در مجاورت رطوبت قابلیت شبکه‌ای شدن دارند [۳۳]. به منظور پیوندزنی از روش پیوند به سطح استفاده می‌شود و بسته به نیاز از میکرو یا نانوذرات نیز می‌توان بهره برد. پلی‌اولفین‌های دارای قابلیت شبکه‌ای شدن در مجاورت رطوبت، به دلیل برخورداری از ویژگی‌های خوب عایق الکتریکی،

نمونه‌هایی از کاربردهای این گونه مواد آمده است.

رزین‌های گرماسخت

الیاف شیشه تقویت شده با رزین اپوکسی

اصلاح‌کننده‌های سیلانی به عنوان اصلاح‌کننده رزین در صفحات چندلایه، شامل رزین اپوکسی به کار رفته با آلیاژهای لحیم‌کاری شده، به منظور دستیابی به خواص الکتریکی و پایداری گرمایی لازم استفاده می‌شوند. در این حالت، واکنشگر اصلاح‌کننده سیلانی برای اصلاح سطح الیاف شیشه به کار می‌رود که پیش‌تر با محلول آبی عمل‌آوری و در اثر غوطه‌وری در رزین صیقلی شده است.

پوشش‌دهی نیمه‌رساناها

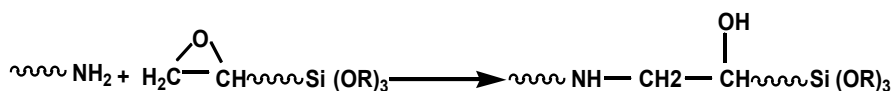
متداول‌ترین کاربرد اصلاح‌کننده‌های سیلانی در ترکیبات قالب‌گیری اپوکسی، پوشش‌دهی نیمه‌رساناهاست. واکنشگر اصلاح‌کننده سیلانی با ایجاد اتصال بین سطحی میان رزین و پرکننده‌ها، موجب بهبود خواص الکتریکی، مقاومت به رطوبت سطحی، مقاومت ویژه حجمی و استحکام خمشی می‌شود.

ماسه پوشش یافته

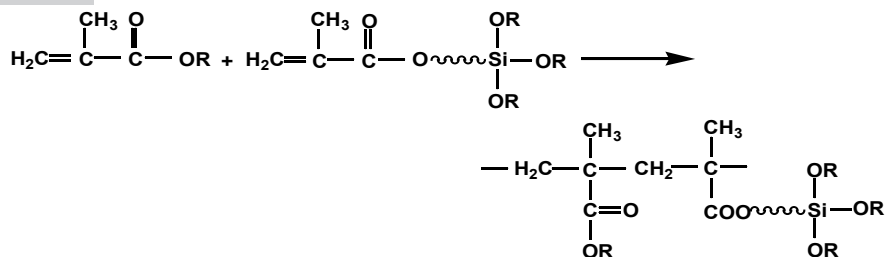
اجزای ریخته‌گری، مصالح ریزدانه مقاوم به آتش، مانند شن، ماسه و چسب است. کیفیت محصول ریخته‌گری بیانگر استحکام چسب پوشش یافته روی سطح ذرات شن و ماسه است. ماده اصلاح‌کننده سیلانی که اغلب به طور مستقیم به رزین افزوده می‌شود، نقش مهمی در بهبود استحکام قطعه ریخته‌گری، از جمله در جلوگیری از جذب رطوبت ایفا می‌کند.

گرمانرم‌ها

به طور معمول، نتایج به دست آمده از کاربرد اصلاح‌کننده‌ها در



طرح ۴- برهم‌کنش ماده اصلاح‌کننده سیلانی دارای عامل اپوکسی با رزین آمین‌دار [۳۱].



طرح ۵- کوپلیمر شدن مونومر سیلانی غیراشباع با کومونومر وینیلی [۳۱].

استفاده از ذرات غیر آلی مختلف در ابعاد میکرو و نانو، برحسب کاربرد در ساختار اصلاح‌کننده سیلانی و افزودن این ویژگی به رزین‌های آکریلی، برای توسعه کاربرد است (طرح ۵).

نتیجه‌گیری

اگرچه ترکیبات سیلانی دارای گروه‌های عامل‌دار سال‌هاست که شناخته شده‌اند، اما همچنان در اصلاح خواص پلیمرها و سایر مواد کاربرد دارند. مواد اصلاح‌کننده سیلانی به‌عنوان اتصال‌دهنده عمل می‌کنند. آن‌ها قابلیت ایجاد اتصال میان بستر غیر آلی (الیاف شیشه، فلزات، مواد غیر آلی و پرکننده‌ها) و ماده آلی مانند پلیمر (لاستیک، پلاستیک، چسب و پوشش) را دارند و دو ماده غیرمشابه را به یکدیگر اتصال می‌دهند. برای تهیه کامپوزیت آلی-غیر آلی، ابتدا بستر غیر آلی در ابعاد مدنظر به‌وسیله عامل اصلاح‌کننده سیلانی دارای گروه‌های عاملی مختلف به‌روش سل-ژل، در شرایط اسیدی یا قلیایی و در محیط آبی اصلاح می‌شود. سپس، بستر اصلاح شده در مجاورت یک مونومر وینیلی یا مونومرهایی با گروه‌های عاملی مختلف به دو روش پیوند به سطح یا پلیمر شدن آغاز شده از سطح، پلیمر شده و به سطح ذرات غیر آلی متصل می‌شود.

از کاربردهای این مواد، اصلاح ترکیبات پلی‌یورتان استفاده شده به‌عنوان پوشش، اصلاح لاستیک‌های طبیعی و سنتزی، استفاده از پودر سیلیکا در الاستومرها و نیز اصلاح سطح پرکننده‌ها مانند کلسیم کربنات به‌کار رفته در الاستومرهاست. ترکیبات سیلانی به‌عنوان پیش‌برنده چسب‌ها، اصلاح پلیمرها و شبکه‌کننده پلی‌ولفین‌ها به‌کار می‌روند. از نظر کاربردی این مواد از آینده خوبی برخوردارند و برای بسیاری از پلیمرها مانند گرمانرم‌ها، گرماسخت‌ها، الاستومرها و پلیمرهایی نیز به‌کار می‌روند که با مواد شیمیایی شبکه‌ای می‌شوند. استفاده از این مواد برای اصلاح پلیمرها به‌نسبت ارزان و به‌صرفه است.

پایداری مکانیکی، پایداری الکتریکی و صرفه اقتصادی در سیم الکتریکی استفاده می‌شوند. در این نوع کاربرد از کاتالیزورهای واکنش تراکمی، مانند دی‌بوتیل تین دی‌لورات، دی‌بوتیل تین دی‌اولئات، دی‌بوتیل تین دی‌استات، تترابوتیل تیتانات و اکتانویک اسید همراه با پروکسید، برای واکنش پیوندزنی استفاده می‌شود (طرح ۳).

واکنش شیمیایی

مواد اصلاح‌کننده سیلانی به نسبت برخوردار از تنوع، شامل گروه‌های عاملی متفاوت هستند. از طرفی، به دلیل وجود انواع رزین‌های آلی، تصور وجود تعداد زیادی واکنش شیمیایی میان این دو گروه از مواد، بدیهی است [۳۴]. نمونه‌ای از این نوع کاربرد در رزین پلی‌یورتان با قابلیت شبکه‌ای شدن در مجاورت رطوبت است. در نتیجه، رزین یورتان گرمانرم با کمک آلکوکسی سیلان دارای گروه عاملی آمین به‌دست می‌آید. با استفاده از گروه‌های عاملی متفاوت در رزین و با روش پیوند به سطح می‌توان رزین‌های جدید و اصلاح شده تهیه کرد. از سویی، می‌توان از میکرو و نانوذرات غیر آلی مختلف با استفاده از ورود نانوذرات در ساختار اصلاح‌کننده سیلانی بهره برد که موجب تقویت رزین‌های آلی می‌شود (طرح ۴).

کوپلیمر شدن

کوپلیمر شدن اصلاح‌کننده سیلانی غیراشباع به‌عنوان مونومر همراه با یک یا چند مونومر آلی، کاربرد گسترده‌ای در اصلاح رزین‌های آکریلی در صنعت رنگ دارد.

در این روش از پلیمر شدن آغاز شده از سطح استفاده می‌شود، به‌گونه‌ای که پلیمرها به‌طور مستقیم و در همان لحظه روی سطح بستر تهیه می‌شوند. برای اصلاح رزین‌های آکریلی، اغلب از اصلاح‌کننده سیلانی با گروه عاملی متاکریلیک در واکنش با کومونومرهای سازگار استفاده می‌شود [۳۴]. مزیت این روش در

مراجع

- Rong M.Z., Ji Q.L., Zhang M.Q., and Friedrich K., Graft Polymerization of Vinyl Monomers onto Nanosized Alumina Particles, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1573-1582, 2002.
- Marra J. and Hair M.L., Interactions Between Two Adsorbed Layers of Poly(Ethyleneoxide)/Polystyrene Diblock Copolymers in Heptanes-Toluene Mixtures, *Colloid. Surface.*, **34**, 215-266, 1988.
- Watanabe H. and Tirrell M., Measurement of Forces in Symmetric and Asymmetric Interactions Between Diblock Copolymer Layers Adsorbed on Mica, *Macromolecules*, **26**, 6455-6466, 1993.
- Langroudi A.E. and Rabiee A., A Novel Acrylamide-Anatase Hybrid Nanocomposite, *J. Polym. Res.*, **19**, 9970, 1-12, 2012.
- Rabiee A., Langroudi A.E., Jamshidi H., and Gilani M., Preparation and Characterization of Hybrid Nanocomposite of Polyacrylamide/Silica-Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 405-414, 2013.
- Baharvand H. and Rabiee A., Synthesis of Polyelectrolyte Brushes on Spherical Magnetic Polymer Particles, *J. Polym. Res.*, **21**, 596, 1-8, 2014.
- Espiard P. and Guyot A., Poly(ethyl acrylate) Latexes Encapsulating Nanoparticles of Silica: Grafting Process onto Silica, *Polymer*, **23**, 4391-4395, 1995.
- Liu Q., Wijn J.R.D., Groot K.D., and Blitterswijk C.A.V., Surface Modification of Nano-Apatite by Grafting Organic Polymer, *Biomaterials*, **19**, 1067-1072, 1998.
- Tsubokawa N. and Yoshikawa S., Grafting of Polymer with Controlled Molecular Weight onto Silica Surface, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **33**, 551-586, 1995.
- Mir Y., Auroy Y.P., and Auvray L., Density Profile of Polyelectrolyte Brushes, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2863-2886, 1995.
- Wang X., Xu J., Li L., Wu S., Chen Q., Lu Y., Ballauff M., and Guo X., Synthesis of Spherical Polyelectrolyte Brushes by Thermo-controlled Emulsion Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, **31**, 1272-1275, 2010.
- Rabiee A., Baharvand H., and Nazari Chamazkoti M., *Synthesis of Magnetic Spherical Polyelectrolyte Brushes for Use in Industrial Wastewater Treatment*, M.Sc. Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2012.
- Brostow W., Datashvili T., and Hackenberg K., Synthesis and Characterization of Poly(methacrylate) + SiO₂ Hybrids, *E-Polymers*, **8**, 608-620, 2008.
- Derouet D. and Thuc C.N.H., Synthesis and Characterization of Poly(methylmethacrylate)-grafted Silica Microparticles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2113-2127, 2008.
- Chrissopoulou K. and Anastasiadis S.H., Polyolefin/Layered Silicate Nanocomposites with Functional Compatibilizers, *Eur. Polym. J.*, **47**, 600-613, 2011.
- Prucker O. and Ruhe J., Mechanism of Radical Chain Polymerizations Initiated by Azo Compounds Covalently Bonded to the Surface of Spherical Particles, *Macromolecules*, **31**, 602-613, 1998.
- Webster O.W., Living Polymerization Methods, *Science*, **251**, 887-893, 1991.
- Auroy P., Auvray L., and Leger L., Structures of End-Grafted Polymer Layers: A Small Angle Neutron Scattering Study, *Macromolecules*, **24**, 2523-2528, 1991.
- Tran Y., Auroy P., and Lee L.T., Determination of the Structure of Polyelectrolyte Brushes, *Macromolecules*, **32**, 8952-8964, 1999.
- Abe A., Albertsson A.C., Cantow H.J., Dusek K., Edwards S., Hocker H., Joanny J.F., Kausch H.H., Kobayashi S., Lee K.S., Manners I., Nuyken O., Stupp S.I., Suter U.W., Voit B., and Wegner G., *Advances in Polymer Science.*, Springer, Germany, 2004.
- Pyun J., Kowalewski T., and Matyjaszewski K., Synthesis of Polymer Brushes Using Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Rapid. Commun.*, **24**, 1043-1059, 2003.
- Advincula R.C., Brittain W.J., Caster K.C., and Ruhe J., *Polymer Brushes*, Wiley-VCH, Germany, 2004.
- Brinks M.K. and Studer A., Polymer Brushes by Nitroxide Mediated Polymerization, *Macromol. Rapid. Commun.*, **30**, 1043-1057, 2009.
- Yuan K., Li Z.F., Lu L.L., and Shi X.N., Synthesis and Characterization of Well Defined Polymer Brushes Grafted from Silicon Surface Via Surface Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *Mater. Lett.*, **61**, 2033-2036, 2007.
- Zhao B. and Brittain W.J., Polymer Brushes: Surface-Immobilized Macromolecules, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 677-710, 2000.

26. Gellman A.J., Naasz B.M., Schmidt R.G., Chaudhury M.K., and Gentle T.M., Secondary Neutral Mass Spectrometry Studies of Germanium-Silane Coupling Agent-Polymer Interphases, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **4**, 597-601, 1990.
27. Stelandre-Ladouce L., Flandin L., Labarre D., and Bomal Y., Dynamic Mechanical Properties of Precipitated Silica Filled Rubber: Influence of Morphology and Coupling Agent, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 145-159, 2003.
28. An F., Feng X., and Gao B., Adsorption of Aniline From Aqueous Solution Using Novel Adsorbent PAM/SiO₂, *Chem. Eng. J.*, **151**, 183-187, 2009.
29. Matsuura Y., Matsukawa K., Kawabata R., Higashi N., Niwa M., and Inoue H., Synthesis of Polysilane-Acrylamide Copolymers by Photopolymerization and Their Application to Polysilane-Silica Hybrid Thin Films, *Polymer*, **43**, 1549-1553, 2002.
30. Rabiee A. and Baharvand H., An Organic-Inorganic Polymeric Alumina Hybrid Nanocomposite, *Polym. Sci., Ser. B*, **57**, 264-273, 2015.
31. Pleuddeman E.P., *Silane Coupling Agents*, Plenum, New York, USA, 1991.
32. Isaac S. and George K.E., Silane Grafting of Polyethylenes, *Inter. J. Polym. Mater.*, **54**, 397- 413, 2005.
33. Munteanu D., Moisture Crosslinkable Silane-Modified Polyolefins, *Reactive Modifiers for Polymers*, Al-Malaika (Ed.), Blackie Academic and Professional, London-NewYork, Ch. 5, 196-265, 1997.
34. Arkles B., Tailoring Surfaces with Silanes, *Chemtech*, **7**, 766-780, 1977.