

مطالعه تاثیر افزودنی هگزان بر شکل گیری مایسل های P123 در سل

تیتانیای مزوساختار با آنالیز DLS

عالیه افضل القوم^۱، لیلا سمیعی^۲، علی بیت اللهی^۱، سید محمد میر کاظمی^۱

^۱ گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران،
^۲ پژوهشکده توسعه و بهینه سازی فناوری های انرژی، پژوهشگاه صنعت نفت

a_afzalalghom@metaleng.iust.ac.ir

چکیده: در این تحقیق سل های پایدار تیتانیای مزوساختار با استفاده از قالب گیرهای نرم مایسل های کوپلیمر بلوکی P123 و به کارگیری هم زمان هیدرولیز کنترل شده پیش ماده تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TTIP) در محیط الکلی سنتز شدند. به منظور بررسی تاثیر افزودنی هگزان بر ویژگی های سلو تجمع های یونیمرهای P123، از دو نسبت مولی هگزان به P123 معادل ۶۰ و ۲۴۰ نیز در ترکیب سل استفاده گردید. اثر عوامل فرایندی مانند مرحله افزودن هگزان به سل و زمان پیرسازی آن در دمای ۵۰°C (در زمان های ۱ روز و ۱۴ روز)، علاوه بر نسبت مولی هگزانیتر توزیع اندازه ذرات و خوشه های تشکیل شده به وسیله تکنیک پراکندگی نور دینامیک (DLS) مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی منحنی های DLS مربوط به اثر مرحله افزودن هگزان نشان داد که بهترین نتایج از لحاظ بزرگتر شدن اندازه خوشه های یونیمری پلیمر و پیوستن دوتایی ها به یکدیگر و تشکیل مایسل، با افزودن هگزان به محلول حاوی پیش ماده تیتانیومی در مقایسه با افزودن آن به محلول پلیمری P123 یا پس از تکمیل هیدرولیز به دست می آید. مقایسه منحنی های حاصل از آنالیز سل بدون هگزان با سل های محتوی هگزان در هر دو نسبت مولی نشان داد که در حضور هگزان، توزیع اندازه خوشه های یونیمری ایجاد شده به اندازه های کوچک تر انتقال یافته است؛ به نحوی که افزودنی هگزان با نسبت مولی ۲۴۰ از اتصال و مجتمع شدن یونیمرها به شکل مایسل ممانعت نمود. اگرچه در نسبت مولی ۶۰ در مقایسه با نسبت مولی ۲۴۰، وضعیت متفاوتی به لحاظ تشکیل خوشه های یونیمری ایجاد شد و توزیع اندازه اجزا به اندازه مایسل ها رسید. همچنین بررسی منحنی های حاصل از آنالیز DLS نشان داد که زمان پیرسازی ۱۴ روز در نسبت مولی ۶۰ موجب تشکیل مایسل هایی با توزیع اندازه یکنواخت ۱۹nm گردیده است.

کلید واژه: سل تیتانیا، یونیمر، مایسل، مزوتخلخل، عامل متورم کننده.

۱- مقدمه

امروزه تاثیر مخرب سوخت های فسیلی بر آلودگی محیط زیست و گرم شدن کره زمین به چالشی جهانی تبدیل شده است. آلودگی هوا و اثرات مخرب آن روی موجودات زنده و نیز ورود آلاینده های گوناگون سمی به آب های سطحی و زیر سطحی علاوه بر هزینه های بالای تصفیه آن، تهدیدهایی جدی برای حیات در آینده نزدیک هستند [۱] و [۲]. این معضلات الزام به کارگیری منابع جدید انرژی و نیز فرایندهایی را که با هزینه کم تر بتوانند آب و هوا را تصفیه نمایند، اولویت بخشیده است. یکی از فرایندهایی که امروزه برای تصفیه آب و هوا به عنوان روش جایگزین مورد توجه قرار گرفته است، استفاده از ویژگی فوتوکاتالیستی برخی نیمه هادی هاست. این پدیده برای اولین بار توسط فوجیشیما^۱ در سال ۱۹۷۲ هنگام کار با دی اکسید

^۱ A. Fujishima

تیتانیم کشف شد. تیتانیا که نیمه هادی نوع n با نوار ممنوعه پهن ($\sim 3/2 \text{ eV}$) می‌باشد، قادر است در نور فرابنفش از خود ویژگی مذکور را نشان دهد؛ به این معنی که با برخورد نور فرابنفش به این ماده جفت‌های الکترون-حفره در ساختار نواری آن ایجاد می‌شوند که این حاملان بار با نفوذ به سطح نیمه هادی قادر خواهند بود با مولکول‌های آب و اکسیژن ترکیب شده و رادیکال‌های آزادی را شکل دهند. رادیکال‌های فعال تولید شده می‌توانند آلاینده‌های موجود در محیط را به مولکول‌های آب و دی اکسید کربن طی واکنش‌های زنجیره‌ای تبدیل نمایند. [۳]

عوامل مختلفی مانند نوع فاز بلورین، میزان بلورینگی و مساحت سطح برای افزایش کارایی تیتانیا در کاربردهای فوتوکاتالیستی موثر است [۴]. برپایه تحقیقاتی که تا به حال صورت گرفته است، سنتز دی اکسید تیتانیم مزومتخلخل راه حلی برای افزایش مساحت سطح در کنار قابلیت دسترسی به فضای درونی تخلخل‌ها و چارچوب بلورین این نیمه هادی مورد توجه بوده‌است [۵] و [۶]. مواد مزومتخلخل نسل جدیدی از مواد متخلخل هستند که کانال‌ها و تخلخل‌های آن‌ها در محدوده $2-50 \text{ nm}$ می‌باشد [۷]. به منظور دسترسی به سطح ویژه بالا در سنتز مواد مزومتخلخل، از روش قالب‌گیری نرم استفاده می‌شود. در این روش ابتدا محلولی از سرفکتانت مورد نظر در حلال آبدوست با غلظتی بیش از غلظت بحرانی مایسلی شدن^۱ تهیه می‌گردد. در چنین حالتی کره‌هایی متشکل از مولکول‌های سرفکتانت ایجاد می‌شوند که در آن‌ها سرهای آبدوست سطح کره را شکل داده و دم‌ها آب گریز داخل آن قرار گرفته‌اند. به این تجمعات ترجیحی مایسل گفته می‌شود. چنانچه هم‌زمان با این شکل‌گیری بتوان پیش ماده غیر آلی را نیز به سر مولکول‌های سرفکتانت از طریق هیدرولیز و تراکم متصل نمود، در نهایت و پس از خارج کردن مایسل‌ها، به ساختاری دست یافته می‌شود که در آن مزومتخلخل‌های متعددی به وجود آمده و دیواره آن‌ها را چارچوب‌های غیر آلی تشکیل داده است [۸]. در مورد تیتانیا، اندازه مزومتخلخل‌هایی که تا به حال سنتز شده است، در نهایت به حدود $6-7 \text{ nm}$ رسیده است [۹]. زیرا قطر حفرات محدود به اندازه مایسل‌ها است؛ گرچه با استفاده از کوپلیمرهای بلوکی با زنجیره‌های بلند تا حدی امکان افزایش اندازه تخلخل‌ها میسر می‌گردد، اما این افزایش معمولاً محدود است [۸]. علت نیاز به افزایش اندازه مزومتخلخل‌ها این است که برای ایجاد پاسخ نور مرئی در تیتانیا علاوه بر نور فرابنفش، نیاز به افزودنی‌هایی مانند نیمه هادی‌های دیگر با نوار ممنوعه باریک‌تر است [۱۰]. چنانچه اندازه مزومتخلخل‌های کوچک باشد، با ایجاد اولین لایه از این مواد روی سطح آن‌ها، تخلخل‌ها بسته شده و سطح ویژه به میزان چشم‌گیری کاهش خواهد یافت [۱۱] و [۱۲]. امروزه با استفاده از مواد آب‌گریز که به عوامل متورم‌کننده^۲ معروفند، محققان توانسته‌اند قطر تخلخل‌های سیلیکای مزومتخلخل را افزایش دهند. یک عامل متورم‌کننده ماده‌ای غیر قطبی است که وارد هسته آب‌گریز مایسل‌ها شده و آنها را بزرگ می‌کند. در نتیجه اندازه تخلخل محصول نهایی افزایش می‌یابد [۱۳] و [۱۴]. در سال ۱۹۹۸ ژائو و همکارانش توانستند اندازه تخلخل‌های SBA-15 که یک سیلیکای مزومتخلخل منظم با تخلخل‌های هگزاگونالی سیلندری است را با استفاده از یک عامل متورم‌کننده شیمیایی از ۵ تا 30 nm تغییر دهند، اما در این بین SBA-15 به فوم مزومتخلخل (MCF^3) تبدیل شد که در آن هیچ اثری از نظم تخلخل‌ها وجود نداشت [۱۳]. از آن پس سیلیکای مزومتخلخل فومی توجه بسیاری از محققان را به دلیل سطح ویژه بسیار بالا و اندازه

¹ Critical Micellar Concentration (CMC)

² Swelling agent

³ Mesocellular Foam

تخلخل‌های بزرگ به خود جلب کردند و از آن‌ها برای میزبانی دیگر مواد و افزودنی‌ها و عوامل شیمیایی استفاده شد؛ اما با توجه به مطالعات صورت گرفته، تا به حال برای افزایش اندازه تخلخل‌های تیتانیای مزومتخلخل از این روش استفاده نشده است. برای رسیدن به ساختار فومی مزومتخلخل‌ها و افزایش اندازه آن‌ها در سیستم تیتانیا، قدم اول سنتز سلی است که در آن مایسل‌های پلیمری در حضور عامل متورم کننده شکل گرفته باشند و اندازه آن‌ها نیز در مقایسه با سل بدون افزودنی افزایش یافته باشد. بنابراین در تحقیق حاضر تلاش گردید تا تاثیر افزودن عامل متورم کننده هگزان بر سل تیتانیای مزوساختار و تجمع یونیمرهای کوپلیمری از جهت توزیع اندازه با روش پراکندگی نور دینامیک (DLS) مورد مطالعه قرار گیرد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP) با خلوص ۹۸٪، n -هگزان ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) با خلوص ۹۵٪، اتانول به عنوان حلال (EtOH) با خلوص ۹۹/۹۹٪، استیل استون (AcAc) و اسید هیدروکلریک خالص (HCl) از شرکت مرک خریداری شدند. کوپلیمریلوکی P123 با وزن مولکولی میانگین 5800 g/mol که به شکل $\text{EO}_{20}\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}$ نیز شناخته می‌شود، از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد.

۲-۲- سنتز سل

ابتدا محلولی از P123 و اتانول با غلظتی بیش‌تر از غلظت بحرانی مایسلی شدن (CMC^1) P123 آماده شد و سپس سلی متشکل از TTIP و AcAc در محیط اتانول تهیه گردید. پس از آن محلول دوم به محلول اول اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا اجزا کاملاً مخلوط گردند. نسبت مولی اجزای مخلوط شده در سل به این ترتیب بود: $\text{TTIP} : \text{P123} : \text{AcAc} : \text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} = 1 : 0/058 : 0/75 : 1 : 42$. برای بررسی تاثیر میزان هگزان، دو نسبت مولی (H/P) $n\text{-Hexane/P123}$ برابر با ۶۰ و ۲۴۰ در نظر گرفته شد. به منظور بررسی اثر مرحله افزودن هگزان به سل بر نحوه شکل گیری مایسل‌ها، برای نسبت مولی $\text{H/P}=240$ سه حالت در نظر گرفته شد. در حالت اول هگزان به محلول شماره (۱) یعنی محلول حاوی اتانول و P123 اضافه شد، در حالت دوم هگزان به محلول شماره (۲) (متشکل از TTIP، AcAc و اتانول) افزوده شد. در مورد سوم نیز این افزودنی پس از ریختن دو محلول (۱) و (۲) روی هم و هنگام هم خوردن آن‌ها اضافه گردید. لازم به ذکر است که برای نسبت مولی $\text{H/P}=60$ از روش دوم یعنی اضافه کردن هگزان به محلول TTIP، AcAc و اتانول استفاده شد. پس از آن واکنش هیدرولیز توسط مخلوط آب و HCl ($\text{pH}=0/5$) انجام پذیرفت. بعد از تنظیم pH، سل بدست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. به منظور ارزیابی تاثیر زمان پیرسازی نیز دو زمان ۱ و ۱۴ روز و دمای 50°C در نظر گرفته شد.

سل‌های تهیه شده در این تحقیق به منظور مطالعه تشکیل مایسل‌ها و بررسی شرایط آن‌ها تحت آنالیز پراکندگی نور دینامیک (DLS) قرار گرفتند. برای انجام آنالیز از دستگاه MALVERN Nano ZS90 در دمای 20°C استفاده شد. نمونه‌های آماده شده طبق جدول ۱ کدگذاری شدند.

¹ Critical Micellization Concentration

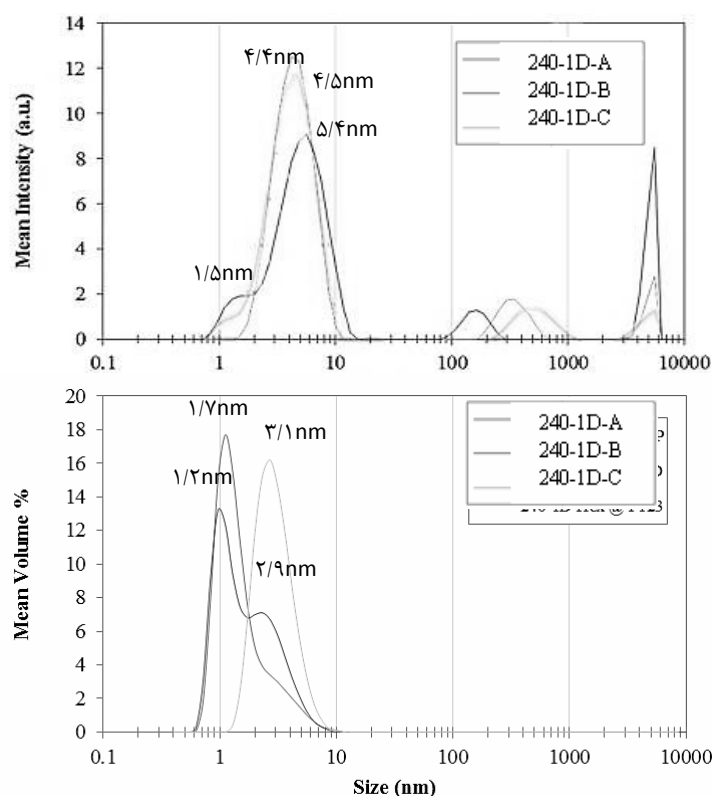
جدول ۱- کد گذاری سل‌های سنتز شده

کد نمونه	توضیح شرایط آماده سازی
0-1D	سل بدون هگزان، زمان پیرسازی ۱ روز
0-14D	سل بدون هگزان، زمان پیرسازی ۱۴ روز
240-1D-A	سل با نسبت مولی $H/P=240$ و زمان پیرسازی ۱ روز- هگزان در محلول اتانول و P123
240-1D یا 240-1D-B	سل با نسبت مولی $H/P=240$ و زمان پیرسازی ۱ روز- هگزان در محلول TTIP، AcAc و اتانول
240-1D-C	سل با نسبت مولی $H/P=240$ و زمان پیرسازی ۱ روز- هگزان در مخلوط دو محلول فوق
240-14D	نسبت مولی $H/P=240$ ، زمان پیرسازی ۱۴ روز
60-1D	نسبت مولی $H/P=60$ ، زمان پیرسازی ۱ روز
60-14D	نسبت مولی $H/P=60$ ، زمان پیرسازی ۱۴ روز

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی منحنی‌های سل‌های 0-1D و 240-1D

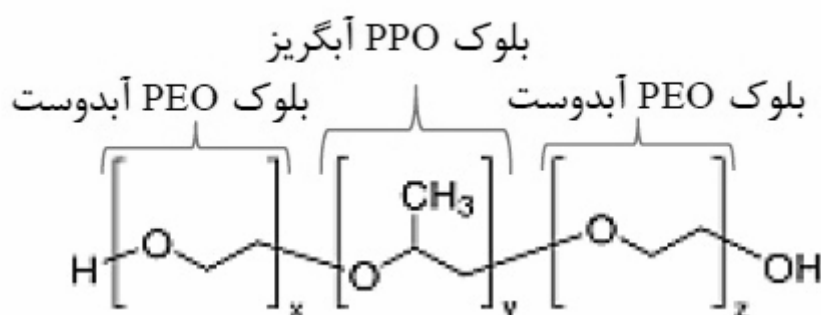
شکل ۱ آنالیز DLS مربوط به سل‌های دسته 240-1D را نشان می‌دهد.



شکل ۱- منحنی‌های حاصل از تست DLS سل‌های 240-1D

با توجه به منحنی‌های شکل ۱ حاصل از تست DLS توزیع اندازه تمام اجزا در محدوده تقریبی ۵-۱۰۰ nm است که این توزیع با توجه به مبانی پایداری سل‌ها و رابطه استوکس در محدوده پایدار قرار دارد [۱۵]؛ چنان که تا مدت ۴ ماه نیز رسوبی در سل‌های آماده شده مشاهده نشد. این مطلب درباره تمامی سل‌های تهیه شده صادق بود. علت این پایداری به نیروهای دافعه بین اجزا برمی‌گردد که بر اساس تحقیقات قبلی در مورد سل‌های کopolymerهای بلوکی، نیروهای استریک مانع به هم پیوستن بیش از اندازه اجزا به یکدیگر و ته نشینی است [۱۶].

از آنجایی که منحنی شدت مستقیماً از دستگاه DLS و بدون محاسبات ریاضی به دست می‌آید، دارای اعتبار بیشتری نسبت به منحنی حجم است. لذا در این تحقیق تحلیل نتایج حاصله با توجه به منحنی شدت بر حسب اندازه انجام می‌گیرد. بیش‌ترین اجزا در منحنی شدت اندازه‌هایی در بازه ۴۰۰-۵۰۰ nm دارند. P123 یک کopolymer سه بلوکه با دو بلوک آبدوست پلی اتیلن اکساید (PEO) در دو سر و یک بلوک آب گریز پلی پروپیلن اکساید (PPO) در وسط است (شکل ۲).



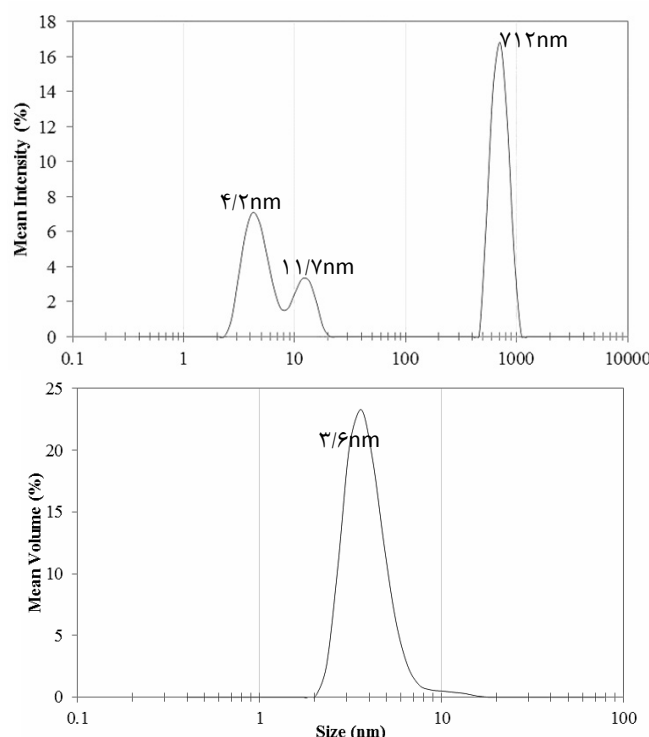
شکل ۲- شماتیک ساختار شیمیایی کopolymer بلوکی P123

هنگامی که غلظت یونیمرهای (تک پارهای) P123 در حلال آب دوست اتانول بالاتر از CMC باشد، این زنجیره‌های پلیمری به یکدیگر متصل شده و مایسل‌ها را شکل می‌دهند؛ به نحوی که بلوک PPO در وسط قرار گرفته و دو بلوک PEO نیز تاج مایسلی را شکل می‌دهند [۱۶]. بنابر بررسی‌های انجام گرفته روی رفتار مایسلی شدن کopolymer سه بلوکه P123 در محیط الکل، اندازه مایسل‌های این پلیمر حدود ۷۰ nm گزارش شده است [۱۶]. همچنین CMC پلیمر P123 در محیط ایزوپروپانول ۱/۷۵٪ وزنی است که با تغییر محیط به اتانول این مقدار کاهش می‌یابد. این در حالی است که در ترکیب سل حاضر درصد وزنی P123 در اتانول ۱۷/۳۷٪ است که بسیار بالاتر از غلظت بحرانی مایسلی شدن این پلیمر در الکل است [۹]. CMT این پلیمر در الکل نیز معادل ۳۷/۵°C گزارش شده است، در حالی که در این تحقیق سل در ۵۰°C پیرسازی شده است [۱۶]. بنابراین انتظار می‌رود که در سل‌های سنتز شده مایسل‌ها ایجاد شده باشند. از آنجایی که توزیع اندازه هیچ یک از سل‌ها در محدوده اندازه مایسلی قرار ندارد، می‌توان نتیجه گرفت که در هیچ یک از سل‌های 1D-240، یونیمرهای P123 به طور عمده تبدیل به مایسل نشده‌اند و حضور قله‌ها می‌تواند مربوط به اتصال یونیمرهای P123 به هم و تشکیل دوتایی‌ها^۱ و یا خوشه‌های یونیمری باشد [۱۶]. همچنین متصل شدن یونیمرها به مولکول‌های هگزان از طریق بلوک PPO نیز احتمال دیگری برای ایجاد قله‌های

^۱ Doublet

مذکور است. چنان که نسبت مولی هگزان به پلیمر در این سل برابر با ۲۴۰ است که بر مبنای تحقیقات انجام شده در مورد استفاده از آن به عنوان عامل تورم زا در سیستم سیلیکایی، در محدوده تشکیل ساختار تخلخلی MCF و افزایش اندازه مزوتخلخل هاست [۱۷].

در مورد سیستم سیلیکا حضور در ناحیه MCF به این معنی است که مولکول‌های هگزان در هسته آب گریز مایسل‌های P123 یعنی در اتصال با زنجیره PPO گرفته‌اند که در این حالت نه تنها از بین رفتن مایسل‌ها را در پی ندارد، بلکه این فرایند باید منجر به افزایش اندازه آن‌ها نیز بشود [۱۷]. بنابراین در مورد نمونه‌های مطالعه شده در این تحقیق می‌توان احتمال داد که مولکول‌های هگزان در سل‌های با نسبت مولی ۲۴۰ نه تنها وارد هسته آب گریز مایسلی نشده‌اند، بلکه به نظر می‌رسد حضور این افزودنی مانع تشکیل آن‌ها نیز شده است. با در نظر گرفتن نتایج مربوط به آنالیز DLS سل بدون هگزان و با همین ترکیب که به مدت ۱ روز در دمای ۵۰°C پیرسازی شده است، می‌توان به علت تاثیر منفی هگزان بر اتصال یونیمرهای P123 و شکل‌گیری مایسل‌ها پی برد (شکل ۳).



شکل ۳- منحنی‌های حاصل از تست DLS سل 0-1D

بلندترین قله ایجاد شده در منحنی شدت شکل ۳، مربوط به خوشه‌های بزرگ مایسل‌ها بوده و قله دیگر نیز مرتبط با خوشه‌های کوچک و دوتایی‌ها در سل است. این مقادیر تفاوت بسیار زیادی را با اندازه‌های موجود در منحنی شدت سل‌های گروه 1D-240 را در شکل ۱ نشان می‌دهد، به نحوی که در سل‌های هگزان دار اندازه تجمع‌های یونیمری حداکثر به ۵ nm رسیده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که شرایط سل با افزودن هگزان بسیار تغییر کرده و به نظر می‌رسد تجمع ترجیحی از یونیمرها، مولکول‌های هگزان و اجزای هیدرولیز شده TTIP در محیط حلال به وقوع نپیوسته است. با توجه به این که تنها عامل

تاثیرگذار در این تغییر رفتار حضور حجم بالای هگزان در سل‌های 240-1D است، می‌توان دو علت را برای توجیه این تفاوت‌ها بیان نمود. یکی از این دو علت به ترمودینامیک تشکیل مایسل از یونیمرها مربوط می‌شود. در واقع به نظر می‌رسد حجم بالای هگزان منجر به کاهش نیروی محرکه مایسلی شدن یونیمرها P123 که همان غلبه کاهش انرژی سطحی یونیمرها بر اثر اتصال با هم بر افزایش انتروپی ناشی از حضور یونیمرها منفرد است، گردیده است [۱۸]. که این مطلب با توجه به بیشتر بودن غلظت پلیمر در الکل از مقدار CMC، بسیار جالب توجه است. عامل دیگر می‌تواند تاثیر گذارسینتتیک انجام فرایندها و زمان بر بودن تجمع یونیمرها بر شکل گیری مایسل‌ها باشد [۱۶]. با در نظر گرفتن این مورد، به نظر می‌رسد به سبب ممانعت فضایی یا انرژیکی مولکول‌های هگزان، نیاز به زمان طولانی‌تری است تا یونیمرها بتوانند به یکدیگر متصل شوند. به این معنی که احتمالاً زمان لازم برای رخداد تشکیل مایسل‌ها و ورود هگزان به آن‌ها فراهم نشده است. زیرا تبدیل یونیمرها به مایسل‌ها فرایندی زمان بر است (در قسمت مربوط به تاثیر زمان پیرسازی توضیح بیش‌تری در این رابطه داده خواهد شد). بنابراین به نظر می‌رسد با افزایش زمان پیرسازی از ۱ روز به ۱۴ روز، شرایط بهتری از نظر توزیع اندازه ایجاد شود.

در مقایسه با سل‌های هگزان دار سنتز شده در این تحقیق، در سیستم سیلیکای مزومتخلخل با افزودنی هگزان، اشکالی در تشکیل مایسل‌های P123 و ورود هگزان به هسته آن‌ها گزارش نگردیده است [۱۹]. برای درک این تفاوت قابل توجه بین دو سیستم مذکور باید به نیروهای عمل کننده بین اجزا در دو سیستم اشاره کرد. در سل‌های تشکیل دهنده سیلیکای مزومتخلخل فومی، یونیمرها P123 از یک سو در ارتباط با حلال آبی اجزای غیر آلی هیدرولیز شده Si-O هستند و از سوی دیگر در میان کنش با مولکول‌های آب گریز هگزان می‌باشند. در چنین حالتی از نظر ترمودینامیکی هگزان وارد هسته مایسل که بلوک‌های آب گریز P123 یعنی پلی پروپیلن‌ها (PPO) می‌شود [۱۷]. به بیان دیگر از طریق اتصال PEO‌ها به Si-O‌هاست که مایسل‌ها می‌توانند به عنوان قالب عمل نموده و پس از کلسیناسیون و خروج دیواره غیر آلی را برجای می‌گذارند. بنابراین این احتمال دور از انتظار نیست که قدرت اتصال جزء هیدرولیز شده به بلوک PEO بر میزان قدرت اتصال بلوک‌های PPO و هگزان نیز تاثیر گذار باشد. زیرا طول این مولکول‌ها آن قدر زیاد نیست که در میدان عمل نیروهای بین مولکولی اجزا قرار نگیرند. در نتیجه نوع پیش ماده آلکوکسیدی بر قدرت اتصال PPO به هگزان نیز می‌تواند اثر داشته باشد. علاوه بر آن پیش‌ماده TTIP آلکوکسیدی در مقایسه با پیش‌ماده‌هایی که به طور مرسوم در سنتز سیلیکای مزومتخلخل استفاده می‌شود مانند TEOS، بسیار فعال‌تر بوده و الکترون‌گاتیویته بالایی دارد، به نحوی که برای کنترل هیدرولیز آن نیاز به افزودنی مانند AcAc علاوه بر شرایط حاد اسیدی است [۱۹]. در نتیجه قدرت پیوند هیدروژنی و اتصالی که TTIP با P123 برقرار می‌کند نیز بسیار قوی‌تر از TEOS با P123 بوده و همین امر میزان هگزانی را که قادر به وارد شدن به مایسل بدون ضربه زدن به ساختار باشد را محدود می‌نماید.

۳-۲- بررسی تاثیر نحوه افزودن هگزان

با توجه به نتایج شکل ۱ و توضیحاتی که درباره عدم مایسلی شدن در سل‌های 240-1D در قسمت قبل داده شد، نمی‌توان از تاثیر نحوه اضافه کردن هگزان چشم پوشید. به منظور دست‌یابی به هدف نفوذ هگزان به هسته مایسل‌ها، لازم است شرایطی فراهم شود تا این مولکول‌ها بتوانند در بیش‌ترین اتصال با بلوک‌های PPO قرار بگیرند، در عین این که به ارتباط پلیمر با دیگر اجزا نیز صدمه‌ای وارد نشود. افزودن هگزان پس از هیدرولیز (240-1D-Hex @ END) موجب کوچک‌تر شدن خوشه‌های

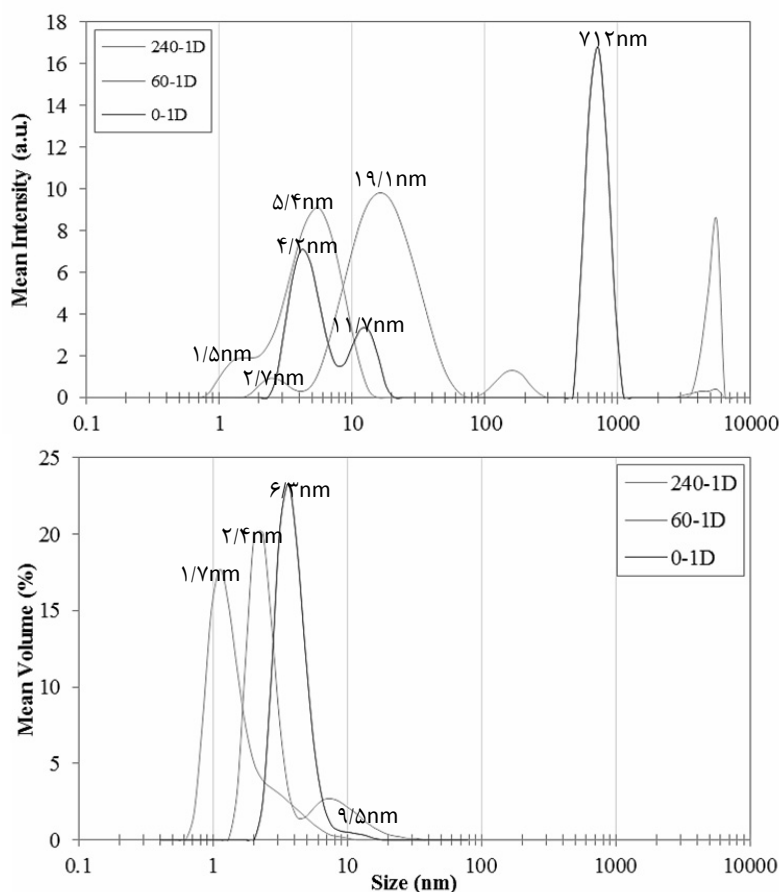
یونیمیری یا هرگونه تجمع در سل در مقایسه با دیگر روش‌ها شده است. زیرا قله نمودارهای مربوط به آن نسبت به بقیه سل‌ها در اندازه‌های کوچک‌تری واقع شده است (شکل ۱). در واقع زمانی که مرحله هیدرولیز به وسیله افزودن آب و اسید صورت می‌گیرد و محلول‌های حاوی P123 و TTIP به یکدیگر افزوده شده‌اند، مایسل‌های P123 از طریق بلوک PEO با گروه‌های TTIP که تا حدی هیدرولیز شده‌اند، پیوند هیدروژنی برقرار می‌کنند [۱۶]. در چنین شرایطی هنگامی که هگزان با نسبت مولی ۲۴۰ به این سل اضافه می‌شود، کل اتصالات شکل گرفته به هم خواهد ریخت؛ زیرا در این مرحله ورود هگزان به درون مایسل‌ها و اتصال با بلوک‌های PPO، مستلزم عبور از پوسته غیر آلی هیدرولیز شده و تخریب مزوساختار حاصل شده از مراحل قبل است. علاوه بر آن پس از افزودن هگزان سیستم مجدداً قادر به تشکیل مایسل به دلایلی که پیش از این به آن‌ها اشاره شد، نمی‌باشد. در نتیجه مواجهه با سلی خواهیم بود که در آن حتی خوشه‌های یونیمیری نیز صدمه خورده‌اند. لذا توزیع اندازه به سمت چپ نمودار یعنی اندازه‌های کوچک‌تر منتقل می‌شود. اما درباره دو سل دیگر چنانچه منحنی شدت در نظر گرفته شود، افزودن هگزان به محلول TTIP، AcAc و اتانول از نظر افزایش اندازه خوشه‌ها و نزدیک شدن به شرایط تشکیل مایسل‌ها ارجحیت دارد، در حالی که در منحنی حجم حضور هگزان در محلول P123 و اتانول نتیجه بهتری را از این جنبه در پی دارد. چنانچه به لحاظ اعتباری منحنی شدت انتخاب شود، می‌بایست افزودنی را به محلول شماره (۲) اضافه کرد و این روشی است که برای سنتز سل‌های 60-1D و 60-14D نیز استفاده شد. البته انتظار تفاوت‌های چشم‌گیری در چنین سیستمی را از نظر تشکیل خوشه‌ها نباید داشت. آن چه مسلم است در هر سه مورد تشکیل مایسل‌ها با مشکل جدی مواجه شده است.

مطلب دیگر دو قله‌ای بودن اکثر منحنی‌ها در شکل ۱ است که علت را می‌توان احتمالاً به تشکیل خوشه‌های یونیمیری یا اتصال چند یونیمیر به هم در سل نسبت داد. این امر نشان می‌دهد که زمان پیرسازی کم به اجزای حاضر در سل اجازه رسیدن به یکنواختی را از جهت اندازه نداده است و در قسمت‌های مختلف سل تجمع‌های مختلف با اندازه‌های متفاوت از یونیمیرها وجود دارد. زیرا همان طور که پیش از این اشاره شد، به هم پیوستن یونیمیرها به یکدیگر پدیده‌ای زمان‌بر است [۱۶]. قله‌های دیگری که در منحنی‌ها در اندازه‌های بسیار بزرگ دیده می‌شود، نیز می‌تواند مربوط به آلودگی‌هایی مانند ذرات میکرونی غبار هوا باشد که حین سنتز یا آنالیز وارد سل‌ها شده‌اند.

۳-۳- تاثیر نسبت مولی هگزان به پلیمر P123

در شکل ۴ نتایج تست DLS سل‌های 0-1D، 60-1D، 240-1D نشان شده است. مجدداً لازم به ذکر است که در تهیه این سل‌ها هگزان به محلول حاوی TTIP، AcAc و اتانول اضافه شده است. با در نظر گرفتن منحنی شدت، چنین به دست می‌آید که در نسبت مولی ۶۰ مایسلی شدن در سل به وقوع پیوسته است. حضور قله ۱۹/۱nm در منحنی شدت این نمونه می‌تواند علامت تشکیل موفق مایسل‌ها باشد. قابل ذکر است که نسبت جرمی هگزان به P123 در این سل معادل ۰/۹ است که در محدوده ساختار تخلخلی MCF تشکیل شده در مورد سیستم سیلیکا قرار دارد [۱۷]. اما همچنان اثری از تاثیر قابل ملاحظه هگزان بر افزایش اندازه تجمع یونیمیرهای کوپلیمر-بلوکی دیده نمی‌شود و در مقایسه با منحنی‌های سل 0-1D نیز همچنان مقادیر توزیع اندازه قله‌ها بسیار کوچک‌تر است. با در نظر گرفتن منحنی حجم نیز باز مشاهده می‌شود که قله‌های مربوط به نمونه 60-1D در اندازه‌های بزرگ‌تری نسبت به 240-1D قرار دارند. با توجه به نتایج فوق می‌توان گفت نسبت مولی ۶۰ مقداری است که احتمالاً هگزان می‌تواند وارد مایسل شود. البته علت دیگر افزایش اندازه

می‌تواند ناشی از افزایش مربوط به اتصال مایسل‌ها و تشکیل تجمع‌هایی از آن‌ها باشد. نکته قابل توجه دیگر این است که هر دوی منحنی‌های شدت بر حسب اندازه دو قله‌ای یا چند قله‌ای هستند که این مطلب نشان دهنده یکنواخت نبودن توزیع اندازه‌های خوشه‌های یونیمیری یا مایسلی است؛ به این معنی که شرایط آماده سازی سل به گونه‌ای نیست که طی آن تمامی یونیمرها بتوانند به یک پایداری شکلی و اندازه‌ای دست پیدا کنند و تثبیت شوند. بنابراین زمان پیرسازی ۱۴ روز برای نسبت مولی ۶۰ در نظر گرفته شد.

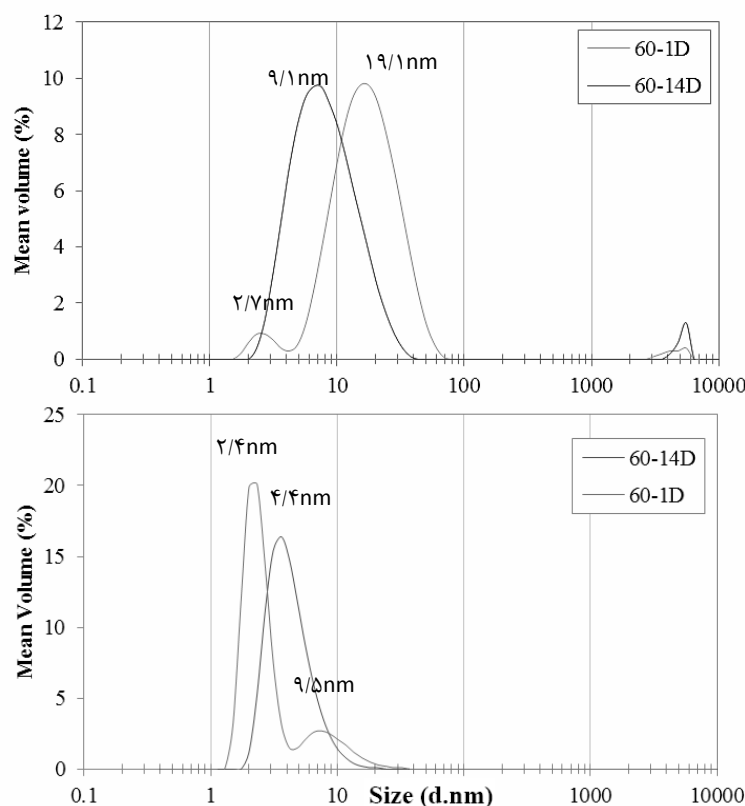


شکل ۴- منحنی‌های حاصل از تست DLS سل‌های 240-1D و 60-1D

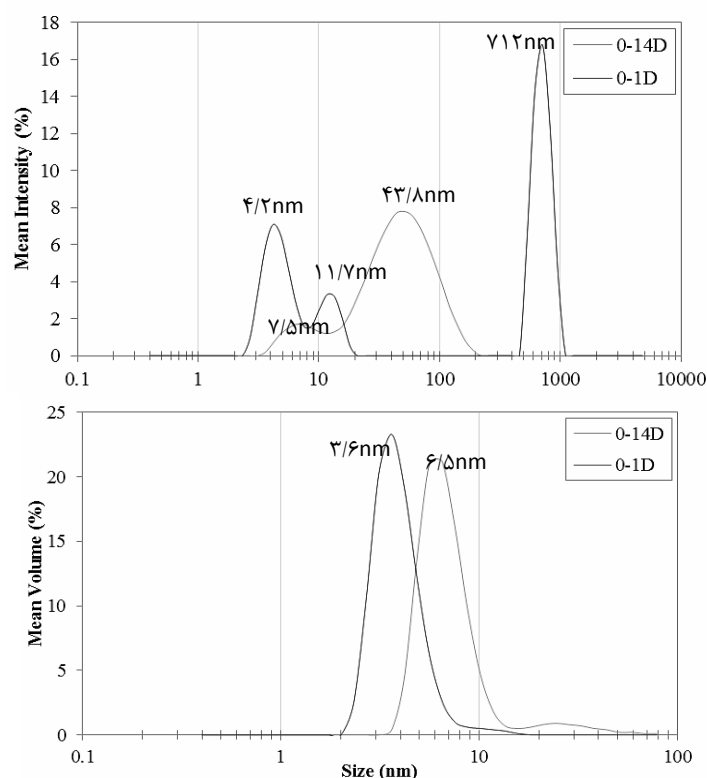
۳-۴- تاثیر زمان پیرسازی

نتایج آنالیز DLS سل‌های 0-1D, 60-1D و 60-14D در شکل‌های ۵ و ۶ دیده می‌شود. در منحنی‌های سل‌ها با نسبت مولی $H/P=60$ (شکل ۵) تاثیر مثبت زمان پیرسازی ۱۴ روز بر سل به وضوح دیده می‌شود. به این ترتیب که تمام منحنی‌های سل 60-14D تک قله‌ای شده‌اند. از نظر توزیع اندازه نیز در منحنی حجم افزایش دیده می‌شود، اما در منحنی شدت قله نمودار در اندازه کم‌تری نسبت به 60-1D واقع شده است. با این حال همچنان اندازه آن در حد مایسل‌های P123 است [۱۶] و تاثیر قابل ملاحظه‌ای از حضور هگزان در افزایش این اندازه دیده نمی‌شود. در منحنی‌های مربوط به سل بدون هگزان (شکل ۶) نیز با افزایش زمان پیرسازی از ۱ روز به ۱۴ روز، توزیع اندازه یکنواخت‌تر شده است و اندازه قله منحنی‌ها

کوچک‌تر شده‌اند. علت تاثیر مثبت افزایش زمان پیرسازی بر رفتار مایسلی سل‌ها به زمان بر بودن فرایند تشکیل آن‌ها باز می‌گردد. در یک سیستم خالص از کopolymerهای پلورونیک در حلال، نیروهای مختلفی بین سرفکتانت و حلال حاکم است. این نیروها شامل: نیروهای بین سرگروه‌ها (H-H)، سرگروه‌ها و دم (H-T)، حلال و سرگروه‌ها (S-H)، حلال و حلال (S-S) و دم (S-T) می‌باشند [۱۶]. تمامی نیروهای فوق فیزیکی بوده و شیمیایی نمی‌باشند و لذا سد انرژی نسبتاً پایینی باعث پایداری تجمع‌های کopolymer می‌شود و در نهایت نیز سیالیت و نفوذپذیری بالا همراه با زمان‌های ماندگاری کوتاه برای آن‌ها انتظار می‌رود. البته در سیستم‌های قالبگیری هیبریدی مورد مطالعه ما می‌توان انتظار وضعیت بسیار پیچیده‌تری را از میان‌کنش‌های حاکم بین یونیمرها، مایسل‌ها، خوشه‌ها و فصول مشترک آنها داشت که می‌تواند ناشی از حضور اسید، استیل استون و پیش‌ماده تیتانیومی باشد. بنابراین عامل زمان در سامان دهی رفتار کopolymer بلوکی تاثیر زیادی دارد. البته عامل زمان در کنار دما نیز تاثیر گذار است و نگه داری سل در دمای بالا و در زمان طولانی این فرصت را به سیستم پویای مایسلی می‌دهد تا از حالت تجمع‌های بزرگ به مایسل‌های منفصل تبدیل شوند. ذکر این نکته ضروری است که در سل‌های مایسلی، تبدیل مایسل به یونیمر و بالعکس دائماً در حال رخ دادن بوده و زنجیره‌های پلیمری قادر هستند که از یک تجمع مایسلی به اجتماع دیگری حرکت کنند. همین پویا بودن سیستم امکان تغییر بر اثر زمان و حرکت به سمت حالتی پایدارتر و با انرژی آزاد کم تر را فراهم می‌کند [۱۶]. البته در مقایسه منحنی شدت سل بدون هگزان با سل هگزان دار با نسبت مولی $H/P=60$ ، باز هم دیده می‌شود که در سل بدون هگزان توزیع اندازه قله‌ها در اندازه‌های بزرگ‌تری واقع شده است که به علل آن در قسمت ۳-۱ اشاره شد.



شکل ۵- منحنی‌های حاصل از تست DLS سل‌های 60-14D و 60-1D



شکل ۶- منحنی‌های حاصل از تست DLS سل‌های 0-14D و 0-1D

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق سل‌های تیتانیومی با استفاده از پیش‌ماده TTIP، AcAc و کوپلیمر بلوکی P123 به عنوان سرفکتانت تهیه شدند. برای مطالعه تاثیر افزودنی هگزان بر رفتار مایسلی شدن یونیمرهای P123، از آنالیز پراکندگی نور دینامیک (DLS) استفاده شد. نتایج نشان داد که افزودنی هگزان تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر شکل‌گیری مایسل‌ها گذاشته است، به نحوی که در مقایسه با سل بدون هگزان، خوشه‌های یونیمری در سل‌های هگزان دار بسیار کوچک تر شده‌اند. همچنین افزودنی هگزان با نسبت مولی H/P معادل ۲۴۰ در سل‌ها، باعث ایجاد اشکال در فرایند مایسلی شدن گشته و از اتصال و تجمع یونیمرها به شکل مایسل ممانعت نموده است، اما در نسبت مولی ۶۰ شرایط سل نسبت به نسبت مولی ۲۴۰ بهتر شده و احتمال می‌رود که مایسل‌ها در این سل تشکیل شده باشند. همچنین زمان پیرسازی ۱۴ روز موجب یکنواختی و تثبیت سل از نظر اندازه مایسل‌ها شد. بنابراین نتایج، مرحله سنتز سل خصوصاً در نسبت مولی ۶۰ و زمان پیرسازی ۱۴ روز به لحاظ مایسلی شدن در مقایسه با سلی که ۱ روز پیرسازی شده بود، موفقیت آمیز بوده است.

مراجع

1. Nikos Lydakiss-Simantiris, Despina Riga, Eleftheria Katsivela, Dionissios Mantzavinos, Nikolaos P. Xekoukoulotakis, "Disinfection of spring water and secondary treated municipal wastewater by TiO₂ photocatalysis," Elsevier, pp. 351-355, 2010.

2. M. Hussain, R. Ceccarelli, D. L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, "Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles," Chemical Engineering Journal, vol 157, pp. 45-51. 2010.
3. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena", vol 63, pp. 515-582, 2008.
4. Guohui Tian, Honggang Fu, Liqiang Jing, Chungui Tian "Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO₂ with high crystallinity and large surface area", Journal of Hazardous Materials, vol 161, pp 1122-1130, 2009.
5. Dina Fattakhova-Rohlfing, Michael Wark, Torsten Brezesinski, Bernd M. Smarsly, Jiri Rathousky "Highly Organized Mesoporous TiO₂ Films with Controlled Crystallinity: A Li-Insertion Study," Adv. Funct. Mater, vol 17, pp. 123-132, 2007.
6. Wee Yong Gan, Huijun Zhao, Rose Amal "Photoelectrocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin film electrodes," Applied Catalysis A: General, vol 354, pp. 8-16, 2009.
7. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity," Pure & Appl. Chem, vol 57, pp. 603-619, 1985.
8. Y. Wan and D. Zhao "On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates," Chemical Reviews, vol 7, issue 107, pp. 2821-2860, 2007.
9. L. Samie, A. Beitollahi, N. Faal- Nazari, M. M. Akbar Nejad, A. Vinu "Effect of humidity treatment on the structure and photocatalytic properties of titania mesoporous powder," J Mater Sci: Mater Electron, vol 22, pp. 273-280, 2011.
10. S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, N. D. Gohar "Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active", vol 170, pp. 560-569, 2009.
11. R. Zukerman, L. Vradman, L. Titelman, L. Zeiri, N. Perkas, A. Gedanken, M. V. Landau, M. Herskowitz, "Effect of SBA-15 microporosity on the inserted TiO₂ crystal size determined by Raman spectroscopy," Materials Chemistry and Physics, vol 122, pp. 53-59, 2010.
12. Shenmin Zhu, Di Zhang, Xingchen Zhang, Le Zhang, Xiongwei Ma, Yunlu Zhang, Min Cai, "Sonochemical incorporation of nanosized TiO₂ inside mesoporous silica with high photocatalytic performance," Microporous and Mesoporous Materials, vol 126, pp. 20-25, 2009.

13. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", Science, vol 279, issue 5350, pp. 548-552, 1998.
14. R. Nagarajan "Solubilization of Guest Molecules into Polymeric Aggregates," Polym. Adv. Technol., vol 12, pp. 23-43, 2001.
15. Levine, Physical Chemistry, New York: McGraw-Hill, 2002.
۱۶. ل. سمیعی، "بررسی عوامل فرایند و شرایط عملیات حرارتی بر خواص فیزیکی و ریزساختار پودرهای مزوپور اکسید تیتانیم"، رساله دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۹.
17. J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt- Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky, J. Y. Ying "Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas", Langmuir, vol 16, issue 22, pp. 8291-8295, 2000.
18. G. Gao, nanostructures and nano materials: Synthesis, Properties & Application, Imperial college press, 2004.
19. Oja Acik, J. Madarász, M. Krunkl, K. Tonsuaadu, G. Pokol and L. Niinistö "Titanium(IV) Acetylacetonate Xerogels for Processing Titania Films a Thermoanalytical Study", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol 97, issue 1, pp. 39-45, 2009.
20. E. M. Johansson "Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica," Doctoral Dissertation, Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping Studies in Science and Technology, Sweden, 2010.
21. B. Mazinani, A. Beitollahi, A. K. Masrom, N. Yahya, T. S. Y. Choong, S. M. Ibrahim, J. Javadpour, "Characterization and evaluation of the photocatalytic properties of wormhole-like mesoporous silica incorporating TiO₂, prepared using different hydrothermal and calcination temperatures," Res Chem Intermed, 2012.
22. L. Zhao, Y. Yu, L. Song, M. Ruan, X. Hu, A. Larbot "Preparation of mesoporous titania film using nonionic triblock copolymer as surfactant template", Applied Catalysis, vol 263, pp. 171-177, 2004.
23. Jiaguo Yu, Jiajie Fan and Kangle Lv "Anatase TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets: improved photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells," Nanoscale, vol 2, pp. 2144-2149, 2010.
24. Jin Ho Bang, Prashant V. Kamat, "Solar Cells by Design: Photoelectrochemistry of TiO₂ Nanorod Arrays Decorated with CdSe," Advanced Functional Materials, vol 20, pp. 1970-1976, 2010.

25. Benjamin J. Morgan and Graeme W. Watson "Intrinsic n-type Defect Formation in TiO₂: A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+U Calculations," J. Phys. Chem. C, vol 114, pp. 2321-2328, 2010.
26. T. Miyasaka "Toward Printable Sensitized Mesoscopic Solar Cells: Light-Harvesting Management with Thin TiO₂Films," J. Phys. Chem. Lett, vol 2, pp. 262-269, 2011.
27. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure, Willey, 2007.
28. K. Akurati, "Synthesis of TiO₂ based nanoparticles for photocatalytic applications", Gottingen: Cuvillier Verlag, 2008.