

سینتیک تخریب گرمایی نانوجندسازه پلی متیل متاکریلات/ نقره تهیه شده به روش بسپارش نوری درجا با حد واسط اینفرتر نوری

پویان مکوندی^۱، ناصر نیک فرجام^{۲*}، رضوان جمال الدین^۳ و نادر طاهری قزوینی^۴

- ۱- دانشجوی کارشناس ارشد شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران
- ۲- استادیار شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران
- ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران
- ۴- استادیار شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۶، بازنگری: اسفند ۱۳۹۶، پذیرش: فروردین ۱۳۹۷

چکیده: در این پژوهش، تخریب گرمایی نانوجندسازه پلی (متیل متاکریلات)/ نانوذره های نقره تهیه شده به روش بسپارش نوری درجا با حد واسط اینفرتر نوری بررسی شده است. شبکه های نانوجندسازه در حضور ۰/۵ درصد وزنی از نانوذره های نقره و مقادیر متفاوتی از آلیل متاکریلات (۰، ۱، ۵ و ۱۰ درصد وزنی) به عنوان عامل شبکه ای کننده تهیه و نانوجندسازه های مربوط از طریق بسپارش رادیکالی آزاد نوری زنده و با استفاده از آغازگرهای دی متوکسی فنیل استوفنون (DMPA) و تترا اتیل تیورام دی سولفاید (TED) تهیه شدند. بررسی های سینتیکی تخریب گرمایی شبکه های نانوجندسازه به روش غیرهمدم (روش فلین-وال-اوزاوا و کیسینجر-آکاهیرا-سونوس) نشان داد که نانوذره های نقره بر تخریب گرمایی پلی (متیل متاکریلات) اثری دوگانه دارند. به این ترتیب که، تخریب در حضور نانوذره های نقره در دماهای کمتری آغاز می شود اما با سرعت آرام تری نسبت به شبکه بسپاری خالص ادامه می یابد. محاسبه انرژی فعال سازی تخریب نشان داد که در مراحل ابتدایی تخریب (بین صفر تا ۴۵ درصد)، انرژی فعال سازی تخریب نانوجندسازه کمتر از بسپار خالص بود. در حالی که، در مراحل انتهایی (از ۴۵ تا ۹۰ درصد تخریب) انرژی فعال سازی تخریب نمونه های نانو چندسازه در مقایسه با نمونه های فاقد نانوذره های نقره مقادیر بالاتری را نشان داد، به بیان دیگر تخریب به سختی صورت گرفت. به عبارتی، نانوذره های نقره در مراحل ابتدایی واکنش اثر کاتالیستی و در مراحل انتهایی واکنش اثر بازدارندگی بر تخریب دارند.

واژه های کلیدی: شبکه های بسپار، اینفرتر نوری، انرژی فعال سازی، پایداری گرمایی، سینتیک تخریب

مقدمه

نوری [۳] و ساختارهای ضدباکتری دارند [۴ تا ۷]. نانوجندسازه های ضدباکتری، به ویژه در مواد قابل تزریق به عنوان سیمان استخوانی [۸] و کاربردهای دندان [۹] توسعه بیشتری یافته اند. افزون بر این، استفاده از بسپارهای ضدباکتری پلی (متیل متاکریلات) به شکل

در سال های اخیر، افزودن نانوذره های نقره به بسپارها مورد توجه زیادی قرار گرفته است. زیرا نانوجندسازه های به دست آمده کاربرد زیادی در کاتالیست ها [۱ و ۲]، سامانه های ذخیره اطلاعات

از آزمون گرمایزن سنجی بدون مدل نام برد [۲۲ تا ۳۰]. بسیاری از اندازه‌گیری‌های سینتیکی تحت شرایط غیرهم‌دما، امکان بررسی سریع‌تر در گستره دمایی وسیع (برای مثال، برای کاربردهای فیلم و روکش) را فراهم می‌آورد. تحلیل سینتیکی غیرهم‌دما با استفاده از روش‌های رایج فلین-وال-اوزاوا (FWO) ^۴ و کیسینجر-آکاهیرا-سونوس (KAS) ^۵ انجام می‌شوند. همچنین، این روش‌ها روش‌های هم‌تبدیل ^{۱۱} نیز نامیده می‌شوند چرا که در این روش‌ها، نرخ واکنش به‌عنوان تابعی از عکس دما در درجه تخریب ثابتی، در حال تغییر است. در روش FWO، دما در درجه تخریب در نرخ‌های گرمایی متفاوت اندازه‌گیری می‌شود. سپس، لگاریتم طبیعی نرخ گرمایی (β_i) برحسب معکوس دما رسم می‌شود و در آخر انرژی فعال‌سازی E_a مرحله تخریب از شیب لگاریتم نرخ گرمایی در مقابل معکوس دما بر پایه معادله زیر به‌دست می‌آید [۲۵ تا ۳۰].

$$\ln(\beta_i) = \text{constant} - 1.052 \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}} \quad (1)$$

از سوی دیگر، در روش KAS (که به‌عنوان روش هم‌تبدیل خطی نیز شناخته می‌شود) یک سری از منحنی‌های غیرهم‌دما ($i = 1, \dots, n$) استفاده می‌شود (معادله ۲) [۲۸ تا ۳۰].

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \text{constant} - \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}} \quad (2)$$

انرژی فعال‌سازی E_a از شیب منحنی $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right)$ برحسب $1/T_{\alpha,i}$ به‌دست می‌آید. در مقایسه با روش فلین-وال-اوزاوا، روش کیسینجر-آکاهیرا-سونوس بهبود قابل توجهی در دقت مقادیر E_a ارائه می‌دهد. استارینک ^{۱۲} نشان داد که به‌طور تقریبی مقدار دقیق‌تری از E_a (معادله ۳) قابل تخمین است [۳۱]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.92}}\right) = \text{constant} - 1.0008 \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}} \quad (3)$$

در این پژوهش، رفتار گرمایی و سینتیک تخریب نانوجندسازه‌های شبکه‌ای و خطی پلی (متیل متاکریلات)/نانونقره

فیلم‌های نانو چندسازه‌ای [۴] برای پانسمان زخم و همچنین، به شکل روکش‌های پخت شده با نور [۵ و ۱۰] رو به افزایش است. برای همه این کاربردها، نانوجندسازه پلی (متیل متاکریلات)/نانوزره‌های نقره باید بدون تکپارهای باقیمانده (واکنش نداده) باشند. بنابراین، فرایند بسپارش رادیکالی کنترل‌شده (CRP) ^۱ برای تبدیل کامل تکپار (۱۰۰٪)، دستیابی به وزن مولکولی معین و شاخص پراکندگی ^۲ کم [۱۱] به‌طور گسترده‌ای توسعه یافته است. در این روش‌ها، عدم حضور واکنش‌های پایانی سبب ایجاد یک سرعت ثابت در بسپارش و همچنین، باعث افزایش خطی در وزن مولکولی با زمان بسپارش می‌شود [۱۱]. روش‌های بسپارش کنترل‌شده شامل بسپارش رادیکالی انتقال اتم (ATRP) ^۳ [۱۲]، بسپارش رادیکال آزاد با حد واسط نیتروکسید (NMP) ^۴ [۱۳]، بسپارش انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT) ^۵ [۱۴] و بسپارش اینفرتر نوری (PMP) ^۶ [۱۵] است. به‌ویژه بسپارش اینفرتر نوری فواید قابل توجهی نظیر استفاده از نور (به جای گرما) را دارد که به‌خاطر عملکرد در دمای اتاق و زمان عمل کوتاه‌تر هزینه کمی دارد [۱۵ تا ۱۷]. رایج‌ترین اینفرتر نوری مشتقات دی‌تیوکربامات در این نوع از بسپارش‌ها هستند. دی‌تیوکربامات به‌طور برگشت‌پذیر به‌عنوان عامل انتقال‌دهنده یا پایان زنجیر در حال رشد (به وسیله واکنش با زنجیرهای در حال انتشار بسپار) عمل می‌کند. سرپوشانی ^۷ منجر به کاربرد مشتقات دی‌تیوکربامات به‌عنوان آغازگرهای رادیکال‌های آزاد زنده می‌شود. چون این بسپارش به‌طور نسبی جدید هستند، بررسی ارتباط ساختار و ویژگی فرآورده‌های تولیدشده با این روش‌ها مهم و ضروری به نظر می‌رسد [۱۸ تا ۲۱]. در این راستا، بررسی سینتیکی تخریب برای بررسی اثر دما و زمان مربوط به کاربرد مواد در دمای بالا، انبارداری و طول عمر مهم است. همچنین، این بررسی‌ها راهی برای درک سازوکارهای تخریب گرمایی نیز است. بررسی سینتیکی رابطه‌ای ریاضی بین زمان، دما و مقدار تبدیل ^۸ یا همان درجه تخریب ایجاد می‌کند. راه‌های گوناگونی برای مطالعه سینتیکی تخریب مواد بسپاری وجود دارد که می‌توان

1. Controlled radical polymerization 2. Polydispersity Index (PDI) 3. Atom transfer radical polymerization 4. Nitroxide-mediated free-radical polymerization 5. Reversible addition fragmentation chain transfer 6. Photoiniferter-mediated photopolymerization 7. Capping 8. Conversion 9. Flynn-Wall-Ozawa 10. Kissinger-Akahira-Sunose 11. Isoconversional 12. Starink

اندازه‌گیری‌ها

برای تعیین درجه تبدیل^۱ تکپار به بسیار و مقدار تکپار باقیمانده در بسیار از طیف‌سنج فرسوخ تبدیل فوریه (FT-IR Bruker model EQUINOX 55) استفاده شد. هدف تعیین مقدار پیوند دوگانه باقیمانده در بسیار (پس از بسیار و پس از نگهداری در آن خلأ) بود [۳۲ و ۳۳]. آزمون گرمای سنجی برای اندازه‌گیری پایداری گرمایی بسیار و نانوجندساز به دستگاه (TA Instrument, TGA Q50 V63, USA) انجام شد. نمونه‌های مورد بررسی با وزن تقریبی 10 ± 2 میلی‌گرم با سرعت‌های ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت جو گاز آرگون با سرعت ۴۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از دمای محیط تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شدند. داده‌های دستگاه برحسب کاهش وزن در مقابل دما یا زمان رسم می‌شود. از گرماسنجی پویایی تفاضلی (TA Instrument, DSC Q100, USA) به منظور تعیین دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) نمونه‌ها استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Hitachi S-4160, Japan) برای ریخت‌شناسی^۲ سطح شکسته شده با آزمون خمشی سه نقطه‌ای استفاده شد. چون بسیار پلی (متیل متاکریلات) و نانوجندساز پلی (متیل متاکریلات) نقره رسانا نیستند با یک لایه رسانای طلا برای پوشش دادن سطح آن‌ها استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

اثر شبکه‌ای کننده

اثر شبکه‌ای کننده روی دمای انتقال شیشه‌ای و درصد تبدیل تکپار دمای انتقال شیشه‌ای نانو چندسازها با افزایش مقدار آلایل متاکریلات (به‌عنوان عامل شبکه‌ای کننده) افزایش می‌یابد (جدول ۱). افزایش در دمای انتقال شیشه‌ای می‌تواند ناشی از محدودیت در تحرک زنجیرها باشد. هر چه مقدار عامل پیوند عرضی بیشتر باشد، زنجیرهای پلی (متیل متاکریلات) با آلایل متاکریلات در حین بسیار بیشتر به هم متصل می‌شوند. بنابراین، برای آغاز حرکات بلند دامنه، نمونه با چگالی شبکه‌ای بالاتر به دمای بالاتری نیاز

را که با روش بسیارش درجا با اینفرتر نوری تهیه شده‌اند، بررسی و سپس، سینتیک تخریب با روش‌های هم‌تبدیل FWO و KAS (با تصحیح استارینک) تعیین شد. افزون‌براین، تأثیر مقدار نانوذره‌های نقره بر درصد تبدیل و دمای انتقال شیشه‌ای نیز بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

تکپار متیل متاکریلات (MMA) از شرکت شیمیایی آلدريج و آلایل متاکریلات (AMA) به‌عنوان شبکه‌ای کننده از شرکت مرک خریداری شد. تتراتیل تیورام دی‌سولفاید (TED) از شرکت مرک و ۲-دی‌متوکسی-۲-فنیل استوفنون (DMPA) از شرکت اکروس به‌عنوان آغازگرهای رادیکالی آزاد نوری مورد استفاده قرار گرفتند.

تهیه نانوذره‌های نقره

ابتدا متیل متاکریلات و محلول‌های ۰، ۱، ۵ و ۱۰ درصد مولی از آلایل متاکریلات (AMA) در متیل متاکریلات، برای تهیه نمونه‌هایی با ساختار و چگالی پیوندهای عرضی متفاوت تهیه شدند. سپس، مخلوط ۱ درصد وزنی از تتراتیل تیورام دی‌سولفاید (TED) و دی‌متوکسی‌فنیل استوفنون (DMPA)، (هرکدام ۰/۵ درصد وزنی) به‌عنوان آغازگر نوری برای سامانه رادیکالی زنده به هرکدام از محلول‌ها افزوده و محلول به یک ظرف شیشه‌ای در بسته منتقل شد. سپس، با تزریق گاز نیتروژن گاززدایی (به‌منظور حذف اکسیژن محلول) انجام گرفت. پس از تهیه نانوذره‌های نقره، حجم مورد نیاز از آن به محلول پیشین (در جو ازت)، افزوده شد. سپس، مخلوط با همزن مغناطیسی به مدت حدود ۳۰ دقیقه هم‌زده شده و در آخر محلول به قالب منتقل شد تا پخت به‌وسیله لامپ فرابنفش (۴۰۰ وات) انجام شود. لازم به ذکر است که نانوذره‌های نقره استفاده شده در این روش ابعادی در حدود ۷ نانومتر بوده که جزئیات روش تهیه آن در مقاله منتشر شده از این گروه آورده شده است [۳۲].

1. Degree of conversion (DC) 2. Morphology

مدول بسیار پس از دمای انتقال شیشه‌ای کاهش شدیدی داشته و بنابراین، کاربرد بسیار در زمینه‌های متفاوت مانند چندسازه‌های دندان‌دانی (کاربرد مدنظر برای نمونه‌های تهیه‌شده در این کار) با محدودیت روبه‌رو می‌شود. در نتیجه، رسیدن به دمای انتقال شیشه‌ای متناسب با کاربرد موردنظر هدف محسوب می‌شود. اما نباید این نکته را فراموش کرد که در کاربردهای زیستی مانند چندسازه‌های دندان‌دانی سعی بر آن است که از باقیمانده تکپاری (تکپارهای واکنش نداده در اثر شیشه‌ای شدن سریع زنجیرهای بسیاری) به شدت اجتناب شود چرا که ترکیبات وینیلی موجب اثرات سوء زیستی می‌شوند.

دارد. در واقع، هر چه مقدار عامل شبکه‌ای کننده در یک بسیار بیشتر شود، شبکه به وجود آمده استحکام بالاتری داشته و تحرک زنجیرها کمتر می‌شود. در نتیجه دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد. از این‌رو، نانوچندسازه شبکه‌ای شده با ۱۰ درصد مولی آلایل متاکریلات دمای انتقال شیشه‌ای بالاتری نسبت به بقیه نمونه‌ها دارد (جدول ۱). همچنین، درصد تبدیل تکپار بیشتر تحت تأثیر نقطه شیشه‌ای شدن^۱ است. افزوده کردن عامل شبکه‌ای کننده سبب می‌شود که نقطه شیشه‌ای شدن زودتر اتفاق بیافتد و این امر سبب کاهش درصد تبدیل تکپار می‌شود. بررسی دمای انتقال شیشه‌ای به لحاظ کاربردی بسیار حائز اهمیت است چرا که

جدول ۱ درصد تبدیل متیل متاکریلات در نمونه‌های نانو چندسازه‌های پلی (متیل متاکریلات)، نانوذره‌های نقره خطی و شبکه‌های نانوچندسازه با مقادیر متوات شبکه‌ای کننده آلایل متاکریلات و مقدار نانوذره‌های نقره یکسان

نمونه‌ها	نانوذرات نقره (wt.%)	آلیل متاکریلات (wt.%)	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	درصد تبدیل تکپار (%)
۰٫۵-PMMA-AgNP-الف	۰٫۵	۰	۹۰	۹۷±۱
۰٫۵-PMMA-AMA 1-AgNP-ب	۰٫۵	۱	۹۳	۹۵±۱
۰٫۵-X-PMMA-AMA 5-AgNP	۰٫۵	۵	۱۰۹	۹۳±۱
۰٫۵-X-PMMA-AMA 10-AgNP	۰٫۵	۱۰	۱۱۶	۹۰±۱

الف: پیشوند (L) در نام‌گذاری نمونه‌ها نشان‌دهنده خطی بودن بسیار (Linear).
ب: پیشوند (X) در نام‌گذاری نمونه‌ها نشان‌دهنده شبکه‌ای بودن بسیار (X-linked یا Crosslinked).

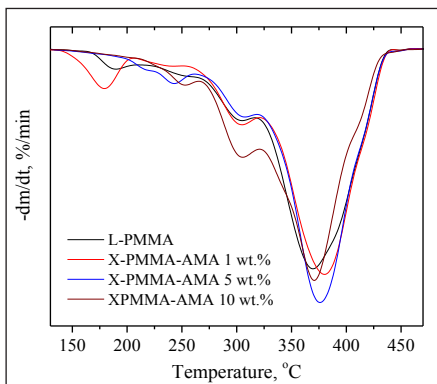
مربوط به قطعه قطعه شدن زنجیر از انتها (از گروه‌های انتهایی وینیلیدنی) و قطعه قطعه شدن تصادفی زنجیر اصلی می‌شود [۲۴]. شکل ۱، تأثیر شبکه‌ای کننده روی پایداری گرمایی شبکه پلی (متیل متاکریلات) را نشان می‌دهد. نمونه حاوی یک درصد وزنی از شبکه‌ای کننده، پایداری کمتری از پلی (متیل متاکریلات) نشان داد. در حالی که، برای ۵٪ وزنی و ۱۰٪ وزنی، پایداری بیشتر از پلی (متیل متاکریلات) است. همچنین، خاکستر^۴ برای تمام نمونه‌ها به‌طور تقریب یکسان بوده چرا که محتوی نانوذره‌های به کار برده شده در تمام نمونه‌ها یکسان است.

بررسی تأثیر شبکه‌ای کننده در نمودار گرماوزن‌سنجی تفاضلی در شکل ۲، نشان می‌دهد که پیوندهای عرضی بیشتر سبب

اثر شبکه‌ای کننده بر پایداری گرمایی نمونه‌ها

بررسی‌های زیادی روی تخریب گرمایی پلی (متیل متاکریلات) انجام شده است. اثبات شده که کاهش وزن در تخریب گرمایی پلی (متیل متاکریلات) بسیاری شده با روش رادیکال آزاد در سه مرحله رخ می‌دهد. نخستین مرحله تخریب در حدود C° ۱۶۵ مربوط به شکست پیوندهای سربه‌سر^۲ (H-H) اسکلت اصلی زنجیر بسیاری است که یک نقص در ساختار بسیاری به حساب می‌آید. به‌خاطر ممانعت فضایی و نیز اثر القایی گروه‌های استر مجاور، انرژی شکست پیوند سربه‌سر کمتر از پیوندهای سربه‌دم^۳ (H-T) است. دومین مرحله در دمای حدود ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد و آخرین مرحله در حدود ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که به ترتیب

1. Vitrification point 2. Head-to-Head 3. Head-to-Tail 4. Ash

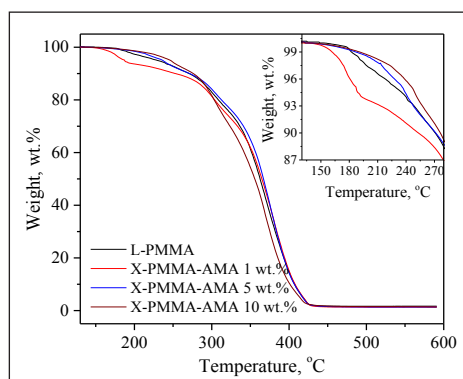


شکل ۲ نمودار گرماوزن سنجی تفاضلی (DTG) نانوجندسازه پلی (متیل متاکریلات)/نانوذرات نقره با مقادیر مختلف از آلایل متاکریلات در نرخ گرمایی ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه

در مقایسه با بسیار خالص خطی شده است (جدول ۲). در این نانوجندسازه برهم‌کنش‌های قوی بسیار و پرکننده وجود ندارد. همچنین، به‌خاطر تراکم و فشردگی پایین زنجیرهای بسیاری مجاور نانوذره‌ها، حجم آزاد در نانوجندسازه‌ها نسبت به بسیار خالص افزایش می‌یابد (اثر نرم‌کنندگی) [۳۴ و ۳۵]. این نتایج در توافق با نتایج کار گزارش‌شده توسط سان و همکارانش [۳۶] بر نانوجندسازه اپوکسی/نانونقره است که در آن نانوذره‌های نقره سبب افزایش نسبی مقدار تبدیل شد.

افزایش نسبی درصد تبدیل تکپار در نانوجندسازه نسبت به بسیار خالص مشاهده شده است (جدول ۲). این امر بیانگر آن است که حضور نانوذره‌های نقره اثر کاتالیستی روی مقدار بسپارش دارد، هرچند که این افزایش خیلی چشمگیر نیست. تغییر صعودی مشابه‌ای در درجه تبدیل گزارش شده توسط بالان و همکارانش [۳۷] بر بسپارش نوری تتراهیدروفوریل آکریلات (THFA) در

کاهش نخستین مرحله تخریب گرمایی می‌شود. افزون‌براین، برای نمونه حاوی مقادیر بالاتر آلایل متاکریلات، مرحله دوم تخریب شیب بیشتری در نمودار کاهش وزن نشان داد. همچنین، پیک در ۲۹۰ درجه سانتی‌گراد (دومین مرحله تخریب) برای نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی آلایل متاکریلات به سمت دماهای بالاتر جابه‌جا شده و شدت آن نیز افزایش یافته است. شدت بیشتر نشان‌دهنده مقدار بالای پیوندهای دوگانه واکنش ن داده ناشی از شبکه‌ای کننده است که با نتایج محاسبه شده از درصد تبدیل طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه مطابقت دارد. زیرا همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است این نانوجندسازه کمترین درصد تبدیل را دارد.



شکل ۳ تجزیه گرماوزن سنجی (TGA) نانوجندسازه پلی (متیل متاکریلات)/نانوذرات نقره با مقادیر متفاوت از آلایل متاکریلات در نرخ گرمایی ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه

تأثیر نانوذره‌های نقره بر ویژگی‌های نانوجندسازه پلی (متیل متاکریلات) خطی اثر نانوذره‌های نقره بر دمای انتقال شیشه‌ای و درصد تبدیل تکپار حضور نانوذره‌های نقره منجر به کاهش T_g نانوجندسازه خطی

جدول ۲ درصد تبدیل و ویژگی گرمایی پلی (متیل متاکریلات) و نانوجندسازه پلی (متیل متاکریلات)/نانوذره‌های نقره

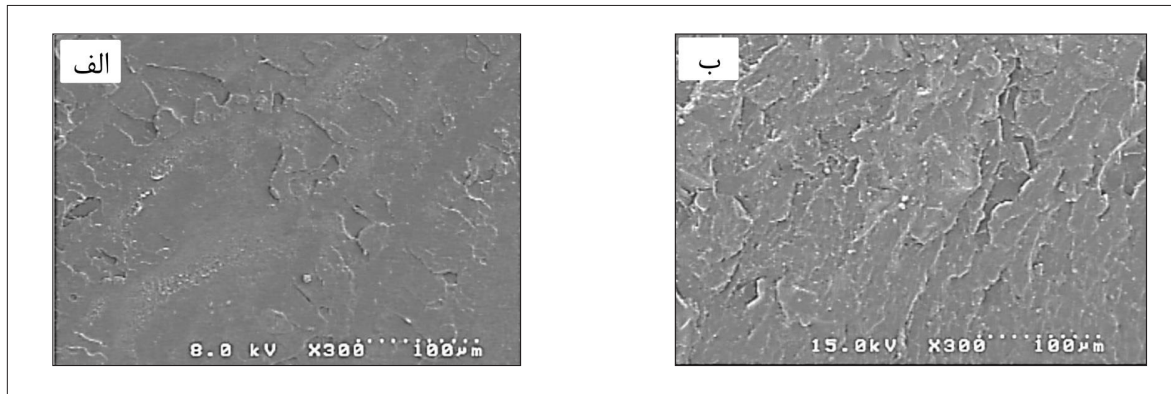
نمونه‌ها	نانوذره‌های نقره (wt.%)	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	درصد تبدیل (%)	خاکستر باقی‌مانده (%)
PMMA-الف	۰	۹۱	۹۵±۱	۰٫۲
PMMA-AgNP۰٫۵-الف	۰٫۵	۸۸	۹۷±۱	۲٫۰۸

الف: پیشوند (L) در نام‌گذاری نمونه‌ها نشان‌دهنده خطی بودن بسیار (Linear)

1. Plasticizing effect

خالص سطح صاف تری دارد (شکل ۳ الف). در حالی که، سطح شکست نانوچندسازه دارای برآمدگی و تورفتگی بیشتری (سطح خشن تر) است (شکل ۳ ب). این امر نشان دهنده چقرمه تر شدن نانوچندسازه در مقایسه با بسیار خالص است.

حضور ۰/۵ درصد وزنی نانوذره های نقره و عامل پیوند عرضی نیز دیده شده است. بررسی ریخت شناسی سطح شکست نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) نشان داد که بسیار



شکل ۳ تصاویر FE-SEM از سطح شکست (الف) پلی (متیل متاکریلات) و (ب) پلی متیل متاکریلات (نانوذرات نقره)

فعال شده اند، تابع دو متغیر دما و مقدار پیشرفت واکنش هستند. پیشرفت واکنش تخریب یا به عبارتی تبدیل یا همان درجه تخریب (α) از اندازه گیری کاهش وزن در هر دما تعیین می شود (معادله ۴).

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (4)$$

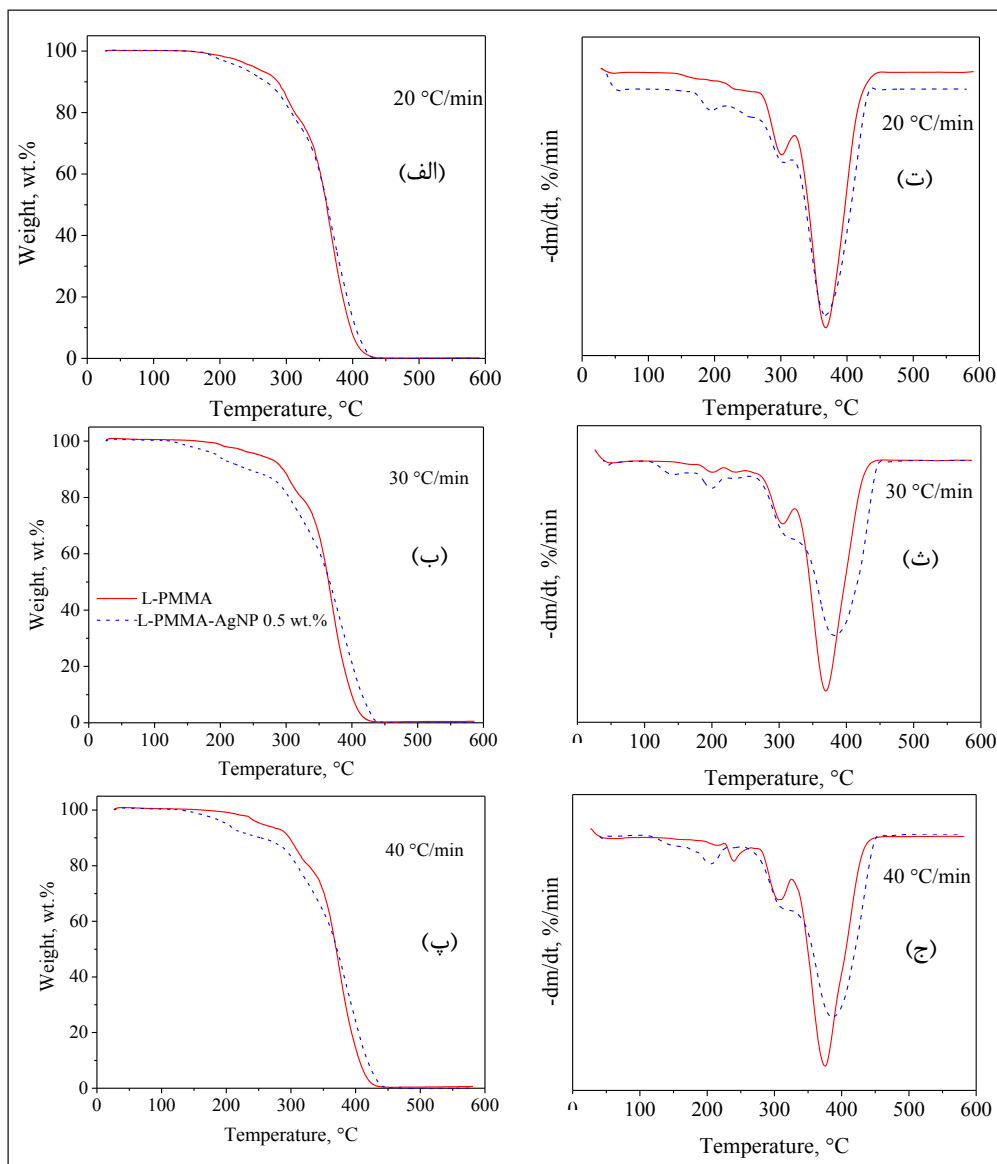
که در آن m_t جرم در زمان t و مقادیر m_i و m_f به ترتیب جرم اولیه و نهایی ماده هستند. بر پایه معادله ۴، محاسبات درجه تخریب در هر دمایی انجام و نمودار تغییرات آن با زمان برای هر نرخ گرمادهی رسم شد (شکل ۵). طبیعی است که با بیشتر شدن نرخ گرمادهی، کل فرایند تخریب در مقیاس زمانی کوتاه تری اتفاق می افتد (شکل ۵). همچنین، بررسی بیشتر هر کدام از منحنی های بسیار خالص و نانوچندسازه مربوط در نرخ های گرمادهی متفاوت این نکته را آشکار می کند که در تمام نمودارها در زمان های آغازین فرایند تخریب، مقادیر مربوط به درجه تخریب برای نانوچندسازه بیشتر از بسیار خالص است. این در حالی است که در زمان های پایانی فرایند، درجه تخریب بسیار خالص بیشتر از

اثر نرخ گرمادهی بر تخریب بسیار

در نرخ های گرمادهی متفاوت، حضور نانوذره های نقره در نانوچندسازه پلی (متیل متاکریلات) خطی در دماهای پایین تر منجر به کاهش دمای تخریب شد (شکل ۴ الف، ب و پ). در دماهای بالاتر حضور نانوذره های نقره نرخ کاهش وزن را کاهش داده است (شکل ۴ ت، ث و ج). همچنین، برای نانو چندسازه ها نخستین پیک تخریب به سمت دمای پایین تر جابه جا شده است. اما دومین و سومین پیک با کاهش در شدت آن ها به سمت دماهای بالاتر جابه جا شده است (شکل های ۴ ت، ث و ج). از این رو، نتیجه گرفته می شود که نانوذره های نقره در مراحل اولیه تخریب به عنوان کاتالیست عمل کرده و تخریب را افزایش داده اما در مراحل بعدی به عنوان کندکننده (اثر بازدارندگی) عمل کرده و باعث پایداری گرمایی می شود. در بخش بعدی روابط ریاضی بین زمان، دما و درجه تخریب آورده شده است که این اثر را به صورت کمی تر نشان می دهد.

تجزیه سینتیکی غیرهم دما

در فشار ثابت (فشار محیط) سرعت فرایندهایی که با گرما

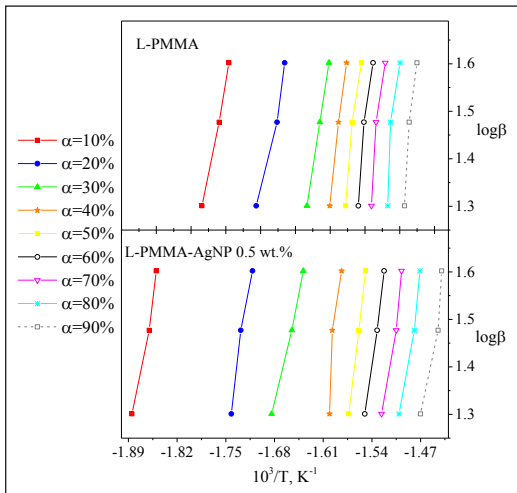


شکل ۴ نمودار تجزیه گرمایزن سنجی (TGA) و گرمایزن سنجی تفاضلی (DTG) برای بسیار خطی خالص و نانویچندسازه در نرخ‌های گرمایی ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه

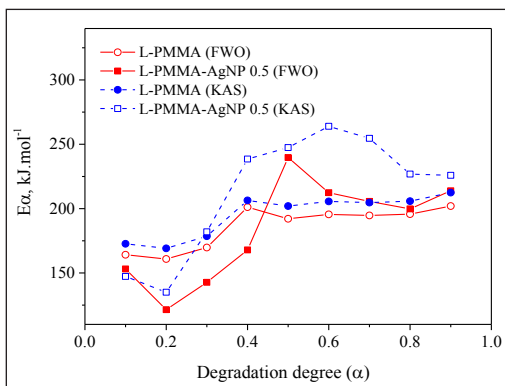
دما در درجه تخریب متفاوت رسم و از شیب نمودار رسم شده انرژی فعال‌سازی در هر درجه تخریب به روش FWO به دست آمد (معادله ۱ و شکل ۶). همچنین، برای به دست آوردن انرژی فعال‌سازی به روش KAS، تغییرات نسبت به معکوس دما رسم و از شیب نمودار انرژی فعال‌سازی برای هر درجه تخریب به دست

نانویچندسازه است (شکل ۵). نتیجه اولیه‌ای که می‌توان از این موضوع برداشت آن است که در مراحل اولیه تخریب، سرعت تخریب نانویچندسازه بیشتر از بسیار خالص است و این روند در مراحل پایانی تخریب وارونه شده یعنی سرعت تخریب بسیار خالص بیشتر می‌شود. در ادامه، تغییرات $\log \beta$ نسبت به معکوس

(به عنوان مواد معدنی با پایداری گرمایی بالا) فرایند تخریب کندتر شده و نانوذره‌ها اثر بازدارندگی را موجب می‌شوند. البته در کل مقادیر انرژی فعال‌سازی به دست آمده از روش KAS نسبت به روش FWO بیشتر بوده و همچنین، درجه تخریبی که در آن اثر کاتالیستی نانوذره‌های نقره به اثر بازدارندگی تخریب تبدیل می‌شود، برای روش FWO در حدود ۴۵٪ و برای روش KAS در حدود ۳۰٪ مشاهده شد. اما مقایسه این نتایج با نتایج تجربی به دست آمده از شکل ۴ و ۷ نشان می‌دهد که روش FWO به نتایج آزمایشگاه نزدیک‌تر بود.

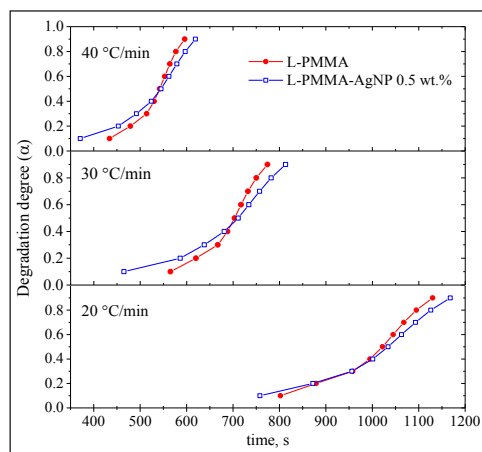


شکل ۶ نمودار لگاریتم نرخ تخریب گرمایی-معکوس دما برای پلی (متیل متاکریلات) خطی و نانوجندسازه خطی پلی (متیل متاکریلات) حاوی ۵ درصد وزنی نقره با روش FWO



شکل ۷ تغییرات انرژی فعال‌سازی در مقابل درصد تخریب برای پلی (متیل متاکریلات) خطی و نانوجندسازه خطی پلی (متیل متاکریلات) حاوی ۵ داده‌های غیرهم‌دما به دست آمده با روش‌های هم‌تبدیل FWO و KAS

آمد (معادله ۲، نمودار مربوط به دلیل پرهیز از تعدد شکل‌ها، در مقاله آورده نشده است). تغییرات انرژی فعال‌سازی نسبت به درجه تخریب در مراحل ابتدایی فرایند تخریب نشان داد که برای هر دو روش FWO و KAS، مقادیر مربوط به انرژی فعال‌سازی برای نانوجندسازه کمتر از بسیار خالص بوده و این به معنی سرعت بالای تخریب نانوجندسازه نسبت به بسیار خالص است (شکل ۷). اما در مراحل پایانی تخریب، این روند وارون شده و بنابراین، مقادیر انرژی فعال‌سازی برای بسیار خالص کمتر از نانوجندسازه بوده که نشان‌دهنده سرعت بالای تخریب بسیار خالص در مراحل پایانی فرایند تخریب است (شکل ۷). این نتایج نشان می‌دهد که نانوذره‌ها در دماهای پایین (درجه تخریب پایین) نقش کاتالیستی در تخریب بسیار، در حالی که در دماهای بالاتر نقش بازدارندگی در برابر تخریب دارد. با توجه با دمای انتقال شیشه‌ای پایین به دست آمده برای نانوجندسازه در مقایسه با بسیار خالص (جدول ۲)، به نظر می‌رسد که حضور نانوذره‌های نقره با ابعاد حدودی ۷ نانومتر در میان زنجیرها موجب افزایش حجم آزاد بسیار شده است. با وجود شبکه‌ای بودن، زنجیرها توانایی تحرک پیدا کرده که موجب کاهش دمای انتقال شیشه‌ای شده است. همچنین، زنجیرها با تحرک بالاتر راحت‌تر در معرض گرما و تخریب قرار می‌گیرند. در ادامه فرایند و انتقال گرما از بستر بسیاری به نانوذره‌های نقره



شکل ۸ منحنی درجه تخریب گرمایی (alpha) برحسب زمان برای بسیار خطی پلی (متیل متاکریلات) و نانوجندسازه خطی پلی (متیل متاکریلات) حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات نقره

نتیجه گیری

می‌شود. محاسبات سینتیکی تخریب گرمایی نانوچندسازه‌های بسیاری و مقایسه آن با نمونه‌های بسیاری با روش‌های هم‌تبدیل FWO و KAS نشان داد که برای تبدیل صفر تا ۴۵٪، نانو چندسازه‌ها انرژی فعال‌سازی کمتری از بسپارهای خطی داشتند. اما برای تبدیل ۴۵ تا ۹۰٪ انرژی فعال‌سازی نانوچندسازه بیش از بسپار خالص بود. این نتایج نشان می‌دهند که نانوذره‌های نقره تأثیر دوگانه‌ای روی پایداری گرمایی شبکه‌های نانو چندسازه‌ای داشت یعنی در مراحل ابتدایی واکنش تخریب اثر کاتالیتی و در مراحل پایانی واکنش اثر بازدارندگی بر روی تخریب دارند.

سپاسگزاری

از ستاد فناوری نانو ایران و معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه تهران به خاطر حمایت مالی سپاسگزاری می‌شود.

نانوچندسازه خطی و شبکه‌ای پلی (متیل متاکریلات)/ نانوذره‌های نقره به‌وسیله بسپارش اینفرتر نوری درجا تهیه شدند. بررسی‌ها نشان داد که افزایش نانوذره‌های نقره و آلایل متاکریلات به ترتیب سبب افزایش و کاهش درصد تبدیل شدند. افزایش آلایل متاکریلات باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای نانوچندسازه می‌شود. همچنین، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که سطح شکست نانو چندسازه‌ها دارای برآمدگی و فرورفتگی بیشتری (ساختار زبرتر) نسبت به بسپار خالص داشتند که از حضور نانوذره‌های نقره ناشی شده که این خود موجب چقرمه‌شدن ساختار بسپاری می‌شود. آزمون گرماوزن‌سنجی نشان داد که نانوذره‌های نقره در مراحل اولیه تخریب، سبب تسریع تخریب شده و سپس، در مراحل بعدی باعث پایداری بسپار در مقابل تخریب گرمایی

مراجع

- [1] Liu, C.; Li, X.; Wu, Y.; RSC Advances 5, 15354-15358, 2015.
- [2] Torkian, L.; Amini, M.; Amereh, E.; Materials Science and Technology 28, 111-116, 2013.
- [3] Marschilok, A.; Lee, S.H.; Milleville, C.; Chen, P.; Takeuchi, E.; Takeuchi, K.; J. Composite Materials 47, 33-40, 2013.
- [4] Deshmukh, R.; Composto, R.; Chemistry of Materials 19, 745-754, 2007.
- [5] Balan, L.; Schneider, R.; Lougnot, D.; Progress in Organic Coatings 62, 351-357, 2008.
- [6] Dhiman, J.; Kundu, V.; Kumar, S.; Kumar, R.; Chakarvarti, S.; American Journal of Materials Science and Technology 3, 13-21, 2014.
- [7] Kooti, M.; Kharazi, P.; Motamedi, H.; J. Materials Science & Technology 30, 656-660, 2014.
- [8] Slane, J.; Vivanco, J.; Rose, W.; Ploeg, H.; Squire, M.; Materials Science and Engineering: C 48, 188-196, 2015.
- [9] Kassaei, M.; Akhavan, A.; Sheikh, N.; Soudagar, A.; J. Applied Polymer Science 110, 1699-1703, 2008.
- [10] Irzh, A.; Perkash, N.; Gedanken, A.; Langmuir 23, 9891-9897, 2007.
- [11] Matyjaszewski, K.; American Chemical Society 768, 2000.
- [12] Boyes, S.G.; Granville, A.; Baum, M.; Akgun, B.; Mirous, B.; Brittain, W.; Surface Science 570, 1-12, 2004.
- [13] Bartholome, C.; Beyou, E.; Bourgeat-Lami, E.; Chaumont, P.; Zydowicz, N.; Macromolecules 36, 7946-7952, 2003.
- [14] Baum, M.; Brittain, W.; Macromolecules 35, 610-615, 2002.
- [15] Rahane, S.; Kilbey, S.; Metters, A.; Macromolecules 41, 9612-9618, 2008.
- [16] Chattopadhyay, D.; Panda, S.; Raju, K.; Progress in Organic Coatings 54, 10-19, 2005.
- [17] Moszner, N.; Salz, U.; Progress in Polymer

- Science 26, 535-576, 2001.
- [18] Otsu, T.; J. Polymer Science, Part A.: Polym Chem 38., 2121-2136, 2000.
- [19] Lambrinos, P.; Tardi, M.; Polton, P.; Sigwalt, P.; European Polymer Journal 26,112-115,1990.
- [20] Otsu.,T.; Matsunaga, T.; Dio, T.; Matsumoto, A.; European Polymer Journal 3, 78-90, 1995.
- [21] Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T.; A model for living radical polymerization Macromolecular Rapid Communication 3, 133-140, 1982.
- [22] Lecouvet, B.; Bourbigot, S.; Sclavons, M.; Bailly, C.; Polymer Degradation and Stability 97, 1745-1754, 2012.
- [23] Vyazovkin, S.; Dranca, I.; Fan, X; Advincula, R; Macromolecular Rapid Communication 25, 498-503, 2004.
- [24] Hirata, T.; Kashiwagi, T.; Brown, J.; Macromolecules 18, 1410-1418, 1985.
- [25] Goodarzi, V.; Jafari, S.; Khonakdar, H.; Monemian, S.; Mortazavi, M.; Polymer Degradation and Stability 95, 859-869, 2010.
- [26] Ozawa, T.; Bulletin of the Chemical Society of Japan 38, 881-882, 1965.
- [27] Flynn, J.; Wall, L.; J. Polymer Science Part B: Polymer Letters 4, 323-328, 1966.
- [28] Rimez, B.; Rahier, H.; Van Assche, G.; Artoos, T.; Van Mele, B.; Polymer Degradation and Stability 93,1222-1230, 2008.
- [29] Sbirrazzuoli, N.; Vincent, L.; Mija, A.; Guigo, N.; Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 96, 219-226, 2009.
- [30] Ortega, A.; Thermochimica Acta 46, 74-81, 2008.
- [31] Starink, M.; Thermochimica Acta 404, 163-176, 2003.
- [32] Makvandi, P.; Nikfarjam, N.; Sanjani, N.; Qazvini, N.; Bulletin of Materials Science 38, 1625-1631, 2015.
- [33] Podgórski, M.; Dental Materials 26, 188-194, 2010.
- [34] Bershtein, V.; Egorova, L.; Yakushev, P.; Pissis, P.; Sysel, P.; Brozova, L.; J. Polymer Science Part B: Polym Phys 40, 1056-1069, 2002.
- [35] Fragiadakis, D; Pissis, P; J. Non-Crystalline Solids 353, 4344-4352, 2007.
- [36] Sun, Y; Zhang, Z; Moon, K; Wong, C; J. Polymer Science Part B: Polym Phys 42, 3849-3858, 2004.

Thermodegradation kinetics of poly(methyl methacrylate)/silver nanocomposites synthesized via in- situ photoiniferter-mediated photopolymerization

Pooyan Makvandi¹, Nasser Nikfarjam^{1,2}, Rezvan Jamaledin³, Nader Taheri Qazvini^{4,*}

1. M.Sc. student (Polymer Chemistry), Polymer Division, School of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Polymer Chemistry, Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences, Zanjan, Iran.
3. M.Sc. student (Physical Chemistry), Department of Chemistry, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
4. Assistant Prof. of Polymer Chemistry, Polymer Division, School of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran.

Received: August 2017, Revised: February 2018, Accepted: March 2018

Abstract: Here, we report thermodegradation of poly(methyl methacrylate)/silver nanoparticle (PMMA/AgNP) nanocomposite networks synthesized by in-situ photoiniferter-mediated photopolymerization. The nanocomposite networks were prepared in the presence of 0.5 wt.% of AgNP and various amounts of allyl methacrylate (0, 1, 5, 10 wt.%) as crosslinking agent. The kinetic studies of thermodegradation of the nanocomposite networks by two isoconversional methods, Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger–Akahira–Sunose, showed that AgNP had a dual effect on thermal degradation of PMMA networks; at early stages, AgNP promoted the degradation of the nanocomposites while in the subsequent stages maintained the polymer stability against thermal degradation.

Keywords: PMMA, Silver nanocomposites, Polymer networks, Photoiniferter, Photopolymerization, Activation energy, Thermal stability, Degradation kinetics