

به نام خدایی که در این برده است



دانشکده مهندسی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد
(گرایش شناسایی، انتخاب و روش های ساخت مواد مهندسی)

ساخت فیلم نانوکامپوزیتی شفاف و جاذب اشعه فرابنفش

به کوشش

سعیده رحمانی

استاد راهنما

دکتر محمد جعفر هادیانفرد

شهریور ماه 1392

به نام خدا

اظهار نامه

اینجانب سعیده رحمانی (896694) دانشجوی رشته‌ی مهندسی مواد گرایش شناسایی انتخاب و روش های ساخت مواد مهندسی ، دانشکده‌ی مهندسی اظهار می‌کنم که این پایان نامه حاصل پژوهش خودم بوده و در جاهایی که از منابع دیگران استفاده کرده‌ام، نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشته‌ام. همچنین اظهار می‌کنم که تحقیق و موضوع پایان‌نامه‌ام تکراری نیست و تعهد می‌نمایم که بدون مجوز دانشگاه دستاوردهای آن را منتشر ننموده و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیه حقوق این اثر مطابق با آیین نامه مالکیت فکری و معنوی متعلق به دانشگاه شیراز است.

نام و نام خانوادگی: سعیده رحمانی

تاریخ و امضاء:

به نام خدا

ساخت فیلم نانوکامپوزیتی شفاف و جاذب اشعه فرابنفش

به کوشش

سعیده رحمانی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه شیراز به عنوان بخشی از فعالیت های لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته ی :

مهندسی مواد

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی کمیته ی پایان نامه ، با درجه ی : عالی

دکتر محمدجعفر هادیانفرد ، استاد بخش مهندسی مواد (رئیس کمیته).....
دکتر محمود پاکشیر، دانشیار بخش مهندسی مواد.....
دکتر بابک هاشمی ، دانشیار بخش مهندسی مواد.....

شهریور ماه ۱۳۹۲

برای:

بارش روح زوار زور درستان بر مرد و کرم چشیده پرومادرم
روشنای بی انتهای وجود همرم، کنه‌ها بهمانه زندگی شده است
همه‌کال نیوی که در ملکوت چشم به راه پاسخ دهند...

سپاسگزاری

اکنون که به یاری خداوند متعال این پایان نامه به اتمام رسیده، وظیفه‌ی خود می‌دانم که از تمام کسانی که در این راه مرا یاری رسانده‌ام تشکر کنم. از خانواده عزیزم که همواره با دلسوزی و مهربانی پشتیبان من بوده‌اند و اولویت را تحصیل علم و دانش قرار داده‌اند بسیار سپاسگزارم. از همسر مهربان و عزیزم که در همه حال حامی و مایه دلگرمی من بوده‌است سپاسگزارم. از استاد راهنمای گران‌قدرم جناب آقای دکتر محمد جعفر هادیانفرد که در طول انجام پایان نامه از توصیه‌ها و راهنمایی‌های بسیار ارزنده‌شان استفاده کردم بسیار سپاسگزارم. از اساتید راهنما آقای دکتر بابک هاشمی و آقای دکتر محمود پاکشیر که در طول این راه یاری رسان و از لحاظ علمی پشتیبان من بوده‌اند کمال تشکر را دارم.

چکیده

ساخت فیلم نانوکامپوزیتی شفاف و جاذب اشعه فرابنفش

به کوشش

سعیده رحمانی

در این تحقیق ، فیلم نانوکامپوزیتی شفاف به ضخامت حدود 100 میکرون با هدف حفاظت در برابر امواج مضر فرابنفش ساخته شده است. نانوکامپوزیت ساخته شده متشکل از رزین اپوکسی به عنوان زمینه و نانوذرات اکسید روی به عنوان جاذب اشعه فرابنفش بوده و اثر استفاده از عامل جفت کننده به نام " گاما آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان " بر میزان جذب امواج فرابنفش در فیلم های ساخته شده ، بررسی شده است. نتایج نشان دادند که فیلم های ساخته شده از 1/5 درصد وزنی نانوذرات اکسید روی به همراه 2 درصد وزنی سیلان در شرایطی که قبل از تشکیل فیلم ها به مخلوط 24 ساعت استراحت داده شده باشد ، ترکیب بهینه ای بدست می دهد که در آن 60 درصد شفافیت در ناحیه مرئی و 97 درصد جذب در ناحیه فرابنفش امکان پذیر است. برای تعیین کیفیت فیلم ها ، آنالیز میکروسختی ، مقاومت به خراش ، میزان انعطاف پذیری (خمش) ، آبگریزی سطح فیلم ها و میزان جذب آب آنها بررسی شده است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
1.....	فصل اول: مقدمه.....
4.....	فصل دوم - مروری بر تحقیقات انجام شده و مبانی نظری تحقیق
5	1-2- مقدمه
7.....	2-2- مبانی تئوری.....
8	1-2-2- خواص نوری مواد.....
12.....	2-2-2- جذب در نیمه رساناها- تئوری نواری.....
15	1-2-2-2- جذب بین نواری.....
17.....	2-2-2-2- انتقالات الکترونی در باندگپ مستقیم و غیر مستقیم
18.....	2-2-2-3- جذب اکسایتون
20.....	2-2-3- اصول و کاربردهای اسپکتروسکوپی فرابنفش - مرئی.....

- 2-2-4- استفاده از فرایند جذب امواج الکترومغناطیس توسط مواد، برای محافظت در برابر اشعه فرابنفش 20
- 2-2-5- نانوکامپوزیت زمینه پلیمری 21
- 2-2-5-1- انتخاب نانوذرات جاذب (اکسید روی) 24
- 2-2-5-2- انتخاب زمینه پلیمری (رزین اپوکسی) 25
- 2-2-6- عامل جفت کننده (کوپلینگ ایجنت) برای ساخت نانوکامپوزیت 28
- 2-2-7- خواص موثر در کیفیت فیلم های جاذب اشعه فرابنفش 30
- 2-2-7-1- جذب آب 30
- 2-2-7-2- ترشوندگی سطوح 31
- 2-2-7-3- سختی 33
- 2-3- مروری بر کارهای پیشین 34
- فصل سوم- مواد و دستگاه های مورد استفاده و روش انجام کار 38
- 3-1- مواد اولیه 39
- 3-1-1- رزین اپوکسی 39
- 3-1-2- هاردنر 41

- 41..... 3-1-3- نانوذرات اکسید روی
- 43..... 3-1-4- عامل جفت کننده (عامل سطحی)
- 44 3-1-5- رقیق کننده
- 44..... 3-2-2- دستگاه ها و ابزار مورد استفاده
- 45 3-3-3- روش ساخت فیلم اپوکسی خالص
- 47 3-4-4- روش آماده سازی فیلم نانوکامپوزیتی
- 47..... 3-4-1- روش پراکنده سازی نانوذرات در رزین
- 48..... 3-4-2- روش های ساخت فیلم های نانوکامپوزیتی با ترکیبات متفاوت
- 52..... 3-5-5- روش های آنالیز خواص فیلم های ساخته شده
- 52..... 3-5-1- تعیین ضخامت فیلم ها
- 53..... 3-5-2- کنترل کیفیت ظاهری فیلم ها
- 53..... 3-5-3- تعیین خواص نوری فیلم ها
- 54 3-5-4- بررسی میزان جذب آب فیلم های ساخته شده
- 55..... 3-5-5- بررسی ترشوندگی سطحی فیلم ها
- 56 3-5-6- آزمون ریز سختی سنجی

- 57 3-5-7- آزمون خراش
- 58..... 3-5-8- آزمون خمش
- 59..... 3-5-9- زبری سنجی
- 60..... فصل چهارم - نتایج و بحث
- 61..... 4- نتایج و بحث
- 61 4-1- درصد وزنی بهینه رقیق کننده (MEK)
- 63..... 4-2- شیوه پراکندگی نانوذرات در رزین
- 65..... 4-3- بررسی پایداری مخلوط ZnO/epoxy ساخته شده به روش های مختلف....
- 68..... 4-4- بررسی خواص نوری فیلم ها
- 70..... 4-4-1- محدوده مرئی (400 تا 800 نانومتر)
- 74..... 4-4-2- محدوده فرابنفش A (320-400 نانومتر)
- 86..... 4-4-3- محدوده فرابنفش B و C (200-320 نانومتر)
- 90..... 4-5- کنترل ماندگاری جذب فرابنفش در فیلم های نانوکامپوزیتی ساخته شده....
- 91 4-6- میزان جذب آب
- 94..... 4-7- ترشوندگی سطحی

96.....	8-4- خواص مکانیکی
98.....	فصل پنجم-نتیجه گیری و پیشنهادات
99	5 – 1- نتیجه گیری
102.....	5 – 2- پیشنهادات
103	فهرست منابع

فهرست جدول ها

40	جدول 3-1 : خواص رزین اپوکسی مورد استفاده.....
41	جدول 3-2 : خواص هاردنر F205.....
42	جدول 3-3 : خواص نانوذرات اکسید روی.....
43	جدول 3-4 : خواص فیزیکی APTES.....
46	جدول 3-5 : فرایند پخت فیلم ها.....
49	جدول 3-6 : ترکیب نانوکامپوزیت های ساخته شده.....

فهرست شکل‌ها

- شکل 2-1: طیف پیوسته امواج الکترومغناطیس 6
- شکل 2-2: بازتابش، پیشروی و عبور پرتو نور برخورد کننده با محیط 8
- شکل 2-3: واکنش های نور با ماده حین پیشروی نور 10
- شکل 2-4: دیاگرام شماتیک تشکیل نوارهای الکترونی در یک جامد 12
- شکل 2-5: شماتیک دیاگرام انرژی برای فلزات و نیمه رساناها 13
- شکل 2-6: نوارهای والانس و رسانش 14
- شکل 2-7: جذب بین نواری 16
- شکل 2-8: انتقالات بین نواری در جامدات 17
- شکل 2-9: شماتیک اکسایتون های آزاد در نیمه رساناها 18
- شکل 2-10: کاهش میزان عبور با افزایش قطر ذرات 23
- شکل 2-11: ساختار اکسید روی، ورتزیت 25
- شکل 2-12: حلقه اپوکساید 26
- شکل 2-13: ساختار شیمیایی (a) : DGEBA و (b) : ECC 27
- شکل 2-14: فرایند پخت رزین اپوکسی با هاردنر آمینی 27
- شکل 2-15: ساختار کلی سیلان ها 28
- شکل 2-16: واکنش ایده آل کوپلینگ ایجنت های سیلانی با یک سطح غیر آلی 29
- شکل 2-17: کشش سطحی بوسیله نیروهای غیر تعادلی مولکول های مایع در سطح 32
- شکل 2-18: تعادل مکانیکی قطره و معادله یانگ 33
- شکل 3-1: دی گلیسیدیل اتر بیس فنل آ (DGEBA)، $n \sim 0.2$ 40
- شکل 3-2: نانوذرات اکسید روی، تصویر TEM 42
- شکل 3-3: ساختار شیمیایی APTES 43
- شکل 3-4: ساختار شیمیایی MEK 44
- شکل 3-5: مراحل ساخت مایع کامپوزیت 50

- 51 شکل 3-6 : نحوه ساخت فیلم ها
- 52 شکل 3-7 : کولیس دیجیتالی
- 53 شکل 3-8 : میکروسکوپ استریوگراف
- 54 شکل 3-9 : دستگاه اسپکتروفوتومتری شیمادزو 1800
- 55 شکل 3-10 : دستگاه سنجش زاویه تماس
- 56 شکل 3-11 : دستگاه میکروسختی سنجی
- 57 شکل 3-12 : دستگاه آزمون خراش
- 58 شکل 3-13 : دستگاه آزمون خمش مخروطی
- 59 شکل 3-14 : دستگاه سنجش زبری
- 62 شکل 4-1 : مخلوط رزین اپوکسی و هاردنر با درصدهای وزنی مختلف از MEK
- 62 شکل 4-2 : تشکیل نشدن فیلم ها در اثر باقی ماندن رقیق کننده در سیستم
- 63 شکل 4-3 : ته نشین شدن نانوذرات پس از فرایند سونیکیت
- 64 شکل 4-4 : تصویر میکروسکوپی از سطح فیلم ها
- 66 شکل 4-5 : تاثیر APTES بر پایداری محلول
- 67 شکل 4-6 : شماتیک تشکیل پیوندهای ایده آل میان ZnO-APTES-DGEBA
- 74 شکل 4-7 : مقایسه میزان شفافیت فیلم های ساخته شده
- 74 شکل 4-8 : شفافیت چشمی PVA خالص و فیلم های نانوکامپوزیتی PVA/TiO₂
- 90 شکل 4-9 : کاهش زردشوندگی رزین اپوکسی در حضور نانوذرات اکسید روی
- 90 شکل 4-10 : لامپ های UV-LED قبل و بعد از تست طول عمر
- 94 شکل 4-11 : افزایش زاویه ترشوندگی
- 95 شکل 4-12 : تصویر قطره آب بر روی سطوح مختلف
- 96 شکل 4-13 : اثر به جا مانده بر روی فیلم نانوکامپوزیتی در اثر تست میکروسختی ویکرز

فهرست نمودارها

- نمودار 1-4: نمودار جذب فیلم با درصد های وزنی نانو اکسید روی از 0.3 تا 2 درصد..... 69
- نمودار 2-4 : طیف کامل UV-Vis تمامی نمونه ها 69
- نمودار 3-4: جذب در فیلم اپوکسی خالص در محدوده مرئی..... 70
- نمودار 4-4: طیف عبوری برای فیلم اپوکسی خالص در رنج مرئی..... 71
- نمودار 4-5 : طیف جذبی نانوکامپوزیت های zno/epoxy با درصد های وزنی مختلف 72
- نمودار 4-6 : طیف عبوری نانوکامپوزیت های ZnO/epoxy در محدوده مرئی..... 73
- نمودار 4-7: میانگین درصد های عبور نمودار 4-6..... 73
- نمودار 4-8: طیف جذبی اپوکسی خالص در محدوده فرابنفش A..... 75
- نمودار 4-9: طیف عبوری فیلم اپوکسی خالص در محدوده فرابنفش A..... 76
- نمودار 4-10: طیف جذبی فیلم های نانوکامپوزیتی zno / epoxy در فرابنفش A..... 77
- نمودار 4-11: طیف عبوری اپوکسی و نانوکامپوزیت ها در محدوده فرابنفش A..... 78
- نمودار 4-12: رابطه خطی بین جذب و غلظت نانوذرات..... 78
- نمودار 4-13 : نمودار تغییرات ضریب جذب 79
- نمودار 4-14 : محاسبه طول موج آستانه..... 80
- نمودار 4-15: دیاگرام تاک برای محاسبه باند گپ..... 82
- نمودار 4-16: طیف جذبی در ناحیه فرابنفش..... 83
- نمودار 4-17 : اطمینان از عدم بروز خطا در طیف جذبی نمونه های 1.5% ZSR..... 84
- نمودار 4-18 : درصد عبور نور در ناحیه فرابنفش A..... 85
- نمودار 4-19: درصد عبور نور فرابنفش A از فیلم های نانوکامپوزیتی ساخته شده..... 86

- 87 نمودار 20-4 : طیف جذبی اپوکسی خالص در محدوده فرابنفش B و C.....
- 88 نمودار 21-4 : طیف جذبی نانوکامپوزیت های zno/epoxy در رنج فرابنفش B و C.....
- 89 نمودار 22-4 : طیف عبوری فیلم اپوکسی و نانوکامپوزیت ZnO/epoxy در فرابنفش B.
- 89 نمودار 23-4 : طیف عبوری فیلم اپوکسی و نانوکامپوزیت ZnO/epoxy در فرابنفش C ..
- 91 نمودار 24 -4 : میزان جذب آب رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی/اکسید روی.....
- 93 نمودار 25-4 : تغییرات $\ln \alpha$ بر حسب $h\nu$
- 95 نمودار 26-4 : عدد زبری سطوح.....

فصل اول

مقدمه

مقدمه

در سال های اخیر مواد جاذب اشعه فرابنفش¹، با هدف حفاظت در برابر خطرات این امواج، کاربردهای فراوانی پیدا کرده اند. با آسیب دیدن لایه اوزن، میزان اشعه فرابنفش رسیده به سطح زمین از سوی خورشید به شدت افزایش پیدا کرده است. همچنین استفاده از منابع دیگر UV مانند، لامپ های مربوط به میکروب کشی²، لامپ های فلورئوسان³، لامپ های هالید فلزات، لامپ های هالوژنی تنگستن یا کوارتز، لامپ های زنون و پرتوهای لیزر در زمینه های مختلف پزشکی، علم و صنعت، و زندگی روزانه رو به رشد است [1و2]. این به معنای افزایش تشعشعات فرابنفش در اطراف ماست. در حال حاضر آثار زیان بار این امواج بر سلامت انسان (مانند پیر چشمی و سرطان پوست) کاملاً به اثبات رسیده است، [4-2]. اشعه فرابنفش می تواند با عبور از شیشه های سیلیکاتی به کار رفته در ساختمان ها، سبب رنگ و رو رفتگی و تخریب وسایل و لوازم منزل (پلاستیکی و چوبی)، و نیز نقاشی ها و اشیای قدیمی نگهداری شده در موزه ها شود [2و5]. به علاوه تخریب ناشی از اشعه فرابنفش یک مشکل عمومی و دائمی در پوشش های پلیمری محافظ خوردگی است که در معرض نور خورشید قرار دارند و منجر به افزایش هزینه های مرتبط با خوردگی می شود [6].

جدیدترین تحقیقات برای ساخت مواد محافظ در برابر امواج فرابنفش، بر روی نانو کامپوزیت های پلیمر - نیمه رسانا متمرکز شده اند، این مواد نسل جدید مواد مرکب آلی - غیر آلی هستند که از نانوذرات نیمه رسانا (غیر آلی) پراکنده شده در زمینه پلیمری

¹ ultraviolete (UV)

² Germicidal lamps

³ Fluorescent lamps

(آلی) ساخته می شوند. نیمه رساناهایی در ابعاد نانو و با شکاف انرژی بزرگ¹ مانند اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسید سریم و... به دلیل دارا بودن قابلیت جذب فرابنفش و نیز نسبت سطح به حجم بالا، تغییرات قابل ملاحظه ای در خواص پلیمرها خصوصاً خواص نوری و الکتریکی آنها ایجاد میکنند. چالش مهمی که در ساخت مواد جاذب فرابنفش وجود دارد شفاف بودن آنهاست، پراکنده سازی ذرات در ابعاد نانو در زمینه های پلیمری شفاف روشی است که برای نیل به این هدف مورد توجه بسیاری قرار گرفته است، [9-7]. تلاش های زیادی برای پراکنده سازی یکنواخت نانوذرات در پلیمرها و جلوگیری از به هم چسبیدن آنها انجام شده است، که استفاده از عوامل جفت کننده سیلانی برای ایجاد پیوند نانوذرات غیرآلی با زنجیره های آلی از جمله آنهاست. استفاده از روش های متداول مانند ساخت نانوذرات به روش هایی که عامل های سطحی روی آنها ایجاد شوند و یا عامل دار کردن نانوذرات قبل از مخلوط شدن با رزین، همواره مشکلاتی را در برداشته است [10 و 11] و یافتن راهی سهل و کم هزینه، با کارایی مناسب، برای ساخت این نانومواد مرکب همچنان نیازمند کار و تحقیق است.

در این تحقیق با هدف ساخت یک فیلم شفاف و جاذب اشعه فرابنفش، از رزین اپوکسی و نانوذرات اکسید روی به عنوان مواد اصلی استفاده شده، و اثر استفاده از عامل جفت کننده سیلانی به روش مخلوط کردن همزمان، بر روی خواص نوری فیلم های ساخته شده مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین جهت کنترل کیفیت فیلم های ساخته شده، خواص جذب آب، میزان ترشوندگی سطحی و خواص مکانیکی فیلم ها اندازه گیری شده است.

¹ Wide band gap