بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد (M. Sc.)

رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه اثر نانوذرات POSS بر روی رفتار وسینتیک کریستالیزاسیون نانوکامپوزیت PVA/POSS

استاد راهنما

دکتر عبداله عمرانی

استاد مشاور

دکتر عباسعلی رستمی

نگارش

علیرضا حسنجانی روشن

زمستان ۱۳۹۰

ISLAMIC AZAD UNIVERSITY

Shahrood Branch

Faculty of science-Department of chemistry

((M.SC)) Thesis

On physical chemistry

Subject:

The study of the effect of poss nanoparticles on crystallization and kinetics of olyvinylalcohol/Poss nanocomposite

Thesis Advisor:

Abdollah Omrani

Consulting Advisor:

Abbas Ali Rostami

By:

Alireza Hassanjani Roushan

Winter 2012

تقدیر و تشکر

اینجانب لازم می دانم از زحمات استاد گرانقدرم آقای دکتر عبداله عمرانی که در طول انجام این پژوهش از راهنمایی های ارزشمند ایشان کمال استفاده را داشته ام صمیمانه تشکر کرده و عمر با عزت از درگاه خداوند متعال برای ایشان ارزومندم.

همچنین از استاد گرامی جناب اقای دکتر عباسعلی رستمی بابت مشاوره های حکیمانه شان کمال تشکر را دارم.

بر خود لازم می دانم از کمکهای آقای احمد مطهری که در تمام مراحل انجام کار مرا یاری رساندند سپاسگزاری کرده و برای ایشان موفقیت در تمام مراحل زندگی را ارزومندم.

همچنین لازم می دانم از دانشگاه مازندران بخاطر کمک به انجام این پژوهش صمیمانه قدردانی نمایم.

تقدیم

بر خود لازم می دانم این پایان نامه را به پدر و مادر عزیزم که در تمام مراحل زندگی مرا یاری رساندند تقدیم کرده و دستان پر محبتشان را صمیمانه می فشارم.

فهرست مطالب

عنوان.....صفحه
چکیده..... ۱
مقدمه..... ۲
فصل اول: مروری بر منابع مطالعاتی..... ٦
۱-۱پلیمرهای نیمه کریستال..... ۷
۱-۲ فرایند کریستالیزاسیون..... ۱۰
۱-۳ پلی وینیل الکل..... ۱۱
۱-٤ کاربردهای پلی وینیل الکل..... ۱۲
۱-٥ نانوکامپوزیت های با پایه PVA..... ۱۳
۱-٦ تاریخچه نانو..... ۱٤
۱-٦-۱ فناوری نانومواد..... ۱٤
۱-٦-۲ نانو ذره از دیدگاه ابعاد..... ۱٥
۱-٦-۳ سنتز نانو ذرات..... ۱٦
۱-۷ نانو ذره POSS..... ۱٦
۱-۸ درجه کریستالینیته..... ۱۹

۱-۹ تئوری آورامی.....۱۹

۱-۱۰ روش های تجزیه حرارتی.....۲۲

۱-۱۰-۱-۱ دستگاهوری تکنیک DSC.....۲۳

۱-۱۰-۱-۲ کاربردهای DSC.....۲۵

۱-۱۰-۲-۱ تکنیک TGA.....۲۶

۱-۱۰-۲-۲ انواع منحنی های TGA.....۲۶

۱-۱۰-۲-۳ فاکتورهای موثر بر منحنی های TGA.....۲۸

۱-۱۰-۲-٤ کاربردهای TGA.....۲۹

۱-۱۱ اسپکتروسکوپی امپدانس.....۳۰

فصل دوم: بخش تجربی.....۳۲

۲-۱ مواد اولیه مصرفی.....۳۳

۲-۲ روش آماده سازی نانوکامپوزیت ها.....۳۳

۲-۳ آزمون های انجام شده بر روی نانوکامپوزیت ها.....۳۳

۲-۳-۱ تست DSC بر روی نمونه ها.....۳٤

۲-۳-۲ آزمون ترموگراویمتری.....۳۵

۲-۳-۳ تست SEM.....۳٦

۲-۳-٤ اسپکتروسکوپی امپدانس.....۳۷

فصل سوم : نتایج و بحث.....۳۹

۳-۱ درجه کریستاله بودن.....٤۰

۳-۲ نتایج آزمون ترموگراویمتری.....۴۲

۳-۳ بررسی نتایج حاصل از تکنیک DSC.....۴۳

۳-۳-۱ محاسبه m و k_T.....۵۳

۳-۳-۲ محاسبه انرژی فعالسازی.....۵۵

۳-۴ بررسی نتایج SEM.....۵۶

۳-۵ نتایج حاصل از اسپکتروسکوپی امپدانس.....۶۲

فصل چهارم : خلاصه و نتیجه گیری.....۶۴

نتایج.....۶۵

پیشنهادها.....۶۷

مراجع.....۶۸

فهرست جدول ها

عنوان.....صفحه

جدول ۲-۱ مشخصات تترا هیدرو فوران.....۳۷

جدول ۲-۲ مشخصات POSS.....۳۸

جدول ۲-۳ مشخصات PVA.....۳۸

جدول ۳-۱ درجه کریستالیزاسیون در غلظت ها و سرعت های سرمایش مختلف.....٤٠

جدول ۳-۲ نتایج بدست آمده برای m و k_T ٥٣

جدول ۳-۳ نتایج حاصل از انرژی اکتیواسیون.....٥٦

فهرست شکل ها

شکل ۱-۱ ساختار شیمیایی برخی از پلیمرهای نیمه کریستال.....۱۰

شکل ۱-۲ ساختار نانوذره octa silane POSS.....۱۷

شکل ۱-۳ ساختارشیمیاییPOSS با گروه های عاملی مختلف.....۱۸

شکل ۱-٤ طرحی از گرماسنج روبش تفاضلی جبرانی توان جهت کاربرد در DSC.....۲٤

شکل ۱-٥ نمودار TGA برای یک واکنش تک مرحله ای.....۲٦

شکل ۱-٦ انواع منحنی های TGA.....۲۸

شکل ۳-۱ منحنی TGA مربوط به پلی وینیل الکل خالص.....٤۲

شکل ۳-۲ منحنی TGA مربوط به نانوکامپوزیت ٥%.....٤۲

شکل ۳-۳ منحنی دمای DSC پلی وینیل الکل خالص در سرعت سرمایش ۱۰ċ/min.....٤٥

شکل ۳-٤ منحنی دمای DSC پلی وینیل الکل خالص در سرعت سرمایش ۱٥ ċ/min.....٤٥

شکل ۳-٥ منحنی دمای DSC پلی وینیل الکل خالص در سرعت سرمایش۲۰ ċ/min.....٤٦

شکل ۳-٦ منحنی دمای DSC پلی وینیل الکل خالص در سرعت سرمایش۲٥ ċ/min.....٤٦

شکل ۳-۷ منحنی دمای DSC پلی وینیل الکل خالص در سرعت سرمایش۳۰ ċ/min.....٤۷

شکل ۳-۸ منحنی دمای DSC پلی وینیل الکل خالص در سرعت های سرمایش مختلف.....٤۷

شکل ۳-۹ منحنی دمای DSC نانوکامپوزیت حاوی ۱درصد وزنی POSS با سرعت سرمایش ۱۰ ċ/min....۴۸

شکل ۳-۱۰ منحنی دمای DSC نانوکامپوزیت حاوی ۱درصد وزنی POSS با سرعت سرمایش ۱۵ ċ/min..۴۸

شکل ۳-۱۱ منحنی دمای DSC نانوکامپوزیت حاوی ۱درصد وزنی POSS با سرعت سرمایش ۲۰ ċ/min..... ۴۹

شکل ۳-۱۲ منحنی دمای DSC نانوکامپوزیت حاوی ۱درصد وزنی POSS با سرعت سرمایش ۲۵ ċ/min.....۴۹

شکل ۳-۱۳ منحنی دمای DSC نانوکامپوزیت حاوی ۱درصد وزنی POSS با سرعت سرمایش ۳۰ ċ/min..... ۵۰

شکل ۳-۱۴ منحنی دمای DSC نانو کامپوزیت حاوی ۱درصد وزنی POSS در سرعت های سرمایش مختلف.....۵۰

شکل ۳-۱۵ منحنی دمای DSC نانوکامپوزیت حاوی ۲/۵ درصد وزنی POSS در سرعت های سرمایش مختلف..... ۵۱

شکل ۳-۱۶ منحنی دمای DSC نانو کامپوزیت حاوی ۵ درصد وزنی POSS در سرعت های سرمایش مختلف..... ۵۱

شکل ۳-۱۷ منحنی دمای DSC نانوکامپوزیت حاوی ۱۰ درصد وزنی POSS در سرعت های سرمایش مختلف.....۵۲

شکل ۳-۱۸ منحنی دمای DSC نانوکامپوزیت حاوی ۱۵ درصد وزنی POSS در سرعت های سرمایش مختلف.....۵۲

شکل ۳-۱۹ تصویر SEM فیلم پلی وینیل الکل خالص قبل کریستالیزاسیون با بزرگنمایی ۵۰۰۰.....۵۷

شکل ۳-۲۰ تصویر SEM فیلم پلی وینیل الکل خالص بعد کریستالیزاسیون با بزرگنمایی ۵۰۰۰..... ۵۷

شکل ۳-۲۱ تصویر SEM از فیلم پلی وینیل الکل خالص بعد کریستالیزاسیون با بزرگنمایی ۳۰۰۰..... ۵۸

شکل ۳-۲۲ تصویر SEM نانوکامپوزیت ۵% قبل کریستالیزاسیون با بزرگنمایی ۳۰۰۰..... ۵۸

شکل ۳-۲۳ تصویر SEM از نانوکامپوزیت ۵% قبل کریستالیزاسیون با بزرگنمایی ۵۰۰۰..... ۵۹

شکل ۳-۲٤ تصویر SEM از نانوکامپوزیت ۵% قبل کریستالیزاسیون با بزرگنمایی ۳۰۰۰..... ۵۹

شکل ۳-۲۵ تصویر SEM نانوکامپوزیت ۵% بعد کریستالیزاسیون با بزرگنمایی ۵۰۰۰..... ٦۰

شکل ۳-۲٦ تصویر SEM نانوکامپوزیت ۵% بعد کریستالیزاسیون با بزرگنمایی ۳۰۰۰..... ٦۰

شکل ۳-۲۷ تصویر SEM نانوکامپوزیت ۱۵% قبل کریستالیزاسیون با بزرگنمایی ۵۰۰۰..... ٦۱

شکل ۳-۲۸ تصویر SEM از نانوکامپوزیت ۱۵% قبل کریستالیزاسیون با بزرگنمایی ۵۰۰۰..... ٦۱

شکل ۳-۲۹ تصویر SEM نانوکامپوزیت ۱۵% بعد از کریستالیزاسیون با بزرگنمایی ۵۰۰۰..... ٦۲

شکل ۳-۳۰ تصویر SEM نانوکامپوزیت ۱۵% بعد از کریستالیزاسیون با بزرگنمایی ۳۰۰۰..... ٦۲

شکل ۳-۳۱ منحنی اسپکتروسکوپی امپدانس در تمام غلظتها.....۶۳

چکیده

رفتار و سینتیک کریستالیزاسیون غیر همدما نانوکامپوزیت PVA/POSS تهیه شده به روش Solution casting توسط تکنیک DSC بررسی و با PVA خالص مقایسه گردید. اثرات میزان نانوذره و سرعت سرمایش بر روی درجه کریستالینیته (X_C)، دمای T_P و ثابت Ozawa مطالعه شد. دمای کریستالیزاسیون پیک با افزایش سرعت سرمایش و محتوای POSS کاهش می یابد اما درجه کریستالینیته با افزایش سرعت سرمایش و محتوای POSS افزایش می یابد. پارامتر Ozawa در حین فرآیند کریستالیزاسیون ثابت نبوده و با افزایش POSS و دمای کریستالیزاسیون تغییر می کند. انرژی فعالسازی کریستالیزاسیون بدست آمده به روش کسینجر نشان می دهد که مقادیر کم POSS منجر به افزایش سرعت کریستالیزاسیون می شود. اندازه گیری های TGA نشان دادند که افزودن نانوذره POSS به PVA منجر به افزایش پایداری حرارتی می شود. مورفولوژی نانوکامپوزیت های تولید شده توسط تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند. تصاویر SEM نشان می دهند که ساختار نانوکامپوزیت بدست آمده پس از ذوب و دوباره سرد شدن منجر به بستر همگن تری می شود. اسپکتروسکوپی الکتروشیمیایی امپدانس بهترین رسانایی را برای نانوکامپوزیت حاوی ۵% POSS نشان می دهد.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی وینیل الکل، POSS، کریستالیزاسیون.

مقدمه

بخش مهمی از شیمی آلی را پلیمرها (بسپارها) تشکیل می دهند. پلیمرهای نیمه کریستال[1] دسته ای از پلیمرها هستند که بخاطر داشتن قسمت بی شکل و همچنین قسمت کریستالی در داخل بستر خود به این نام خوانده می شوند (٤). پلیمرهای نیمه کریستال از قبیل پلی اتیلن ترفتالات (٥)[2]، پلی پروپیلن (٦و٧)[3]، پلی اتیلن (٨و٩)[4]، پلی استایرن (١٠و١١)[5]، پلی وینیل الکل (١٢و١٣)[6] و .... کاربردهای زیادی دارند و بسته به میزان قسمت کریستالی در بستر این پلیمرها به چند دسته تقسیم می شوند.

پلی وینیل الکل از میان پلیمرهای نیمه کریستالی به خاطر خواص خوب و مطلوب آن بسیار مورد توجه قرار گرفته و کاربردهای فراوانی دارد (٤). قابلیت انحلال در آب پلی هیدروکسی پلیمرها، که پلی وینیل الکل نیز در میان آن قرار می گیرد، باعث شد تا بعنوان یکی از میفدترین پلیمرهای سنتزی در کابردهای زیست پزشکی[7] و داروسازی مورد توجه قرار گیرد (١٤).

زیست سازگاری مربوط به پلی وینیل الکل و زیست تخریب پذیری آن در تعداد زیادی از کاربرهای پزشکی، برای مثال بعنوان هیدروژل ها، مورد استفاده قرار گرفت (١٤). پلی وینیل الکل همچنین

---

1 -Semicrystalline polymers

2 -Poly(ethylene terephthalate)

3 -Polypropylene

4 -Polyethylene

5 -Polystyrene

6 -Poly(vinyl alcohole)

7 -Biomedical

دارای ساختارهای داخلی مختلفی است که توجه به بخشهای بی شکل یا نیمه کریستال آن را ممکن می سازد.

اخیراً میزان قابل توجهی از کاربردهای پلی وینیل الکل بر روی خواص مربوط به هادی نمودن فیلم های آن معطوف شده (۱۵).

ساختار ویژه و خواص پلی وینیل الکل با امکان داشتن این مسئله که می توان خواص آن را به صورت ترکیب کردن آن با دیگر پلیمرهای سازگار بهبود بخشید، افزایش پیدا می کند (۱٦). مطالعات گوناگونی برای تهیه آلیاژ بین پلی وینیل الکل با ماکرو مولکولهای طبیعی نظیر کیتوسان[8] بعنوان هیدروژل با استفاده از تکنیک Freez-thaw و منعقد شدن گزارش شده است (۱۷).

ترکیب کردن پلی وینیل الکل با نانوذرات یکی از مفیدترین روش ها برای بهبود یا اصلاح خواص شیمی فیزیکی مواد پلیمری است. بعضی از این آلیاژ های پلیمرها خواص غیر معمول و غیر قابل انتظاری را در مقایسه با پلیمرهای سازنده آنها از خود از نشان می دهند. یک خاصیت مهم این ترکیبات پلیمری اینست که پلی وینیل الکل اجزا و ویژگی های خودش را از دست نمی دهد چون حضور آن روی خواص مکانیکی، مورفولوژی،[9] نفوذ پذیری و تجزیه آنها اثر می گذارد (۱۸). بررسی های زیادی راجع به از دست ندادن اجزای پلیمر ترکیب شده در سیستم های پلیمری چند جزئی انجام شده است.

از میان آن ترکیباتی از بیوپلیمرها و پلیمرهای سنتزی فوق العاده مهم هستند زیرا آنها می توانند بعنوان مواد زیست تجربی و مواد تجزیه پذیر زیستی مورد استفاده قرار گیرند.

پلی وینیل الکل برای کاربردهای عملی زیادی به کار می رود زیرا آماده سازی آن آسان است، مقاومت شیمیایی خوبی دارد و بعلاوه دارای خواص فیزیکی مناسبی است (۱۹).

---

8 -Chitosan

9 -Morphology

هرچند پلی وینیل الکل خواص مکانیکی خوبی در حالت خشک دارد اما آب دوستی بالای آن کاربردهای آن را محدود می کند (۱۹). بنابراین از طریق تشکیل پیوند و یا آلیاژ کردن آن می توان آب دوستی پلی وینیل الکل را تحت تاثیر قرار داد (۲۰).

پلی وینیل الکل می تواند یک هیدروژل فیزیکی را بوسیله چرخه Freeze-thaw (۲۰) و همچنین یک هیدروژل شیمیایی را بوسیله واکنش شیمیایی بین گروه هیدروکسیل خود با یک ارتباط دهنده خوب تولید کند (۲۱).

پلی وینیل الکل بصورت شیمیایی با استفاده از آلدهیدها، کربوکسیلیک اسیدها و انیدریدها اصلاح شد و بنابراین آب دوستی، خواص حرارتی و مکانیکی آن اصلاح گردید (۲۲). در سال های اخیر، به منظور بهبود بخشیدن خواص پلی وینیل الکل، آنها را با نانوذرات مختلفی ترکیب نموده و نانوکامپوزیت[10] هایی با خواص اصلاح شده (بهبود یافته) تولید نموده اند.

نانو مواد امروزه سهم بسزایی در صنعت و بازار ایفا می کنند بطوریکه بازار این محصولات حدود چهار صد میلیارد دلار است که سهم نانو ساختارها از این بازار حدود یک میلیارد دلار است. کاتالیست ها، صیقل کاری به روش شیمیایی، مکانیکی، سطوح مغناطیسی، ثبت اطلاعات، صفحات خورشیدی و پوشش ها مهمترین زمینه کاربردی این مواد هستند.

تعیین سهم مواد نانوساختار از بازار نانوفناوری بسیار مشکل است زیرا در بسیاری از مواقع کاربردهای دوگانه و چندگانه وجود دارد که نمی توان آنها را تفکیک کرد.

برخی از گزارشها سهم نسبی (۲۳) مواد نانو را حدود ۲۰درصد پیش بینی می کنند. بیشترین علاقه مندی به کاربردهای پزشکی، بهداشتی، داروسازی، صنایع و الکترونیک معطوف است (۱). هم اکنون حدود ۳۲۵ شرکت معتبر، مواد نانو را به شکلهای مختلف در سراسر جهان تولید می کنند. شرکتهای وابسته به داروسازی بیشترین و کشاورزی کمترین سهم را از این بازار دارند (۲۴و۲۵).

10 -Nanocomposite

از میان زمینه های مختلف، نانو پودرها، نانوکامپوزیت ها و پوشش های نانوساختار از بیشترین سهم و بالاترین اهمیت برخوردارند. پس از پوشش ها با ٤٤ درصد، نانو ذرات و نانوکامپوزیت ها با ٢٣ درصد مقام دوم را دارند (٢٦). یکی از شرکتهای تولید کننده نانوذرات شرکت hybrid plastics است که نانوذرات POSS[11] را تولید می کند که این نانو ذرات کاربردهای زیادی در صنعت دارند و همچنین نانوکامپوزیت های با پایه های مختلف را می توان با استفاده از آنها تولید نمود.

با توجه به خواص منحصر به فرد و کاربردهای فراوان پلی وینیل الکل در صنعت و همچنین با توجه به اینکه با افزودن نانوذرات به داخل پلی وینیل الکل نانوکامپوزیت هایی بوجود می آید که خواص آن در قیاس با پلی وینیل الکل خالص بهبود پیدا می کند در این تحقیق نانوکامپوزیت های پلی وینیل الکل را با غلظت های مختلف تهیه کرده و اثر نانوذرات POSS را بر روی سرعت کریستالیزاسیون و رفتار نانوکامپوزیت تولید شده مورد بحث و بررسی قرار می دهیم.

11 -Poly oligomeric silane

فصل اول

مروری بر منابع مطالعاتی