

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

عامل دار کردن سطح نانوذرات سیلیکا با استفاده از
N-تری ملیتیل ایمیدو-L-آمینواسیدها و استفاده از آن برای سنتز نانوکامپوزیت-
های پلی (آمید-ایمید)/SiO₂ مشتق شده از
۴،۴-دی آمینو دی فنیل اتر و آمینواسید متیونین

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی- پلیمر

فاطمه معرفت پور رودباری

استاد راهنما

پروفسور شادپور ملک پور



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی - پلیمر فاطمه معرفت پور رودباری
تحت عنوان

**عامل دار کردن سطح نانوذرات سیلیکا با استفاده از N -تری ملیتیل ایمیدو- L -
آمینواسیدها و استفاده از آن برای سنتز نانوکامپوزیت های پلی (آمید-ایمید)/
 SiO_2 مشتق شده از ۴،۴-دی آمینو دی فنیل اتر و آمینواسید متیونین**

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۰/۱۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

- | | |
|-------------------------------|--------------------------|
| ۱- استاد راهنمای پایان نامه | پروفسور شادپور ملک پور |
| ۲- استاد مشاور پایان نامه | دکتر کاظم کرمی |
| ۳- استاد داور | پروفسور حسن حدادزاده |
| ۴- استاد داور | دکتر علیرضا نجفی چرمهینی |
| سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده | دکتر علیرضا نجفی چرمهینی |

تقدیر و تشکر

سپاس بی‌کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونان شد و به بهنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت. به پاس نعمت بی‌حد پروردگار بر خود لازم می‌دانم سپاس گزار تمام عزیزانی باشم که در برابر سختی ها و ناملایمات این راه، یاریم نمودند.

سپاس گزارم از:

استاد گران قدر، جناب آقای پروفور شاد پور ملک پور که در تمام مراحل انجام این پژوهش با حمایت های بی دریغ خود من را یاری نمودند. استاد عزیز می که درس های فراوانی از ایشان آموختم.

خانواده عزیزم که همواره پشتیبان من هستند و با مهربانی شان به من آرامش و اعتماد می دهند.

جناب آقای دکتر کاظم کرمی که مسولیت مطالعه و تصحیح این پایان نامه را پذیرفته اند.

جناب آقای دکتر حسن حدادزاده و جناب آقای دکتر علیرضا نجفی که داور می این مجموعه را بر عهده گرفته اند.

تمامی اساتید بزرگوار که در طول زمان تحصیل بر کرسی شاگردی این عزیزان نشسته ام.

فاطمه معرفت پور

دی ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوریهای ناشی تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

بزرگترین افتخار زیستنم و تکیه گاه زندگیم،

پدرم

الهه ی مهرم، تجلی عشقم و مظهر آرامشم،

مادرم

اگر چه از این اوراق بی بها مستغنیند.

فهرست

عنوان	صفحه
فهرست شکل‌ها و طرح‌ها.....	یازده
فهرست جدول	سیزده
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه	۲
۱-۱-نانو تکنولوژی	۲
۱-۱-۱- مقدمه	۲
۱-۱-۲-نانو تکنولوژی چیست؟.....	۳
۱-۱-۳-عناصر پایه در فناوری نانو	۳
۱-۱-۴-نانوذرات.....	۴
۱-۱-۵-خواص نانوذرات.....	۵
۱-۱-۶-روش‌های تولید نانوذرات.....	۵
۱-۱-۷-متداول‌ترین نانوذرات	۶
۱-۱-۸-کاربردهای نانوذرات	۷
۱-۱-۹-سیلیکا.....	۷
۱-۲-۱-پلیمرها.....	۸
۱-۲-۱-مقدمه	۸
۱-۲-۲-فعالیت نوری در پلیمرها.....	۹
۱-۲-۳-ساختار پلیمرهای فعال نوری.....	۹
۱-۲-۴-تهیه پلیمرهای فعال نوری	۱۰
۱-۲-۵-پلیمرهای زیست تخریب پذیر	۱۱
۱-۲-۶-کاربرد پلیمرهای زیست تخریب پذیر	۱۲
۱-۳-۱-آمینواسیدها.....	۱۲
۱-۳-۱-مقدمه‌ای بر آمینواسیدها.....	۱۲
۱-۳-۲-ساختار و خواص آمینواسیدها.....	۱۲
۱-۳-۳-پیکربندی آمینواسیدهای طبیعی.....	۱۳
۱-۴-۱-مایعات یونی.....	۱۳

۱۳	۱-۴-۱- کاربرد مایعات یونی
۱۴	۱-۵-۱- نانو کامپوزیت‌ها
۱۴	۱-۵-۱- مقدمه
۱۴	۱-۵-۲- نانو کامپوزیت چیست؟
۱۵	۱-۵-۳- طبقه‌بندی نانو کامپوزیت‌ها
۱۹	۱-۵-۴- نکات مهم در طراحی نانو کامپوزیت‌ها
۲۰	۱-۵-۵- خواص مهندسی نانو کامپوزیت‌ها
۲۱	۱-۵-۶- کاربردهای نانو کامپوزیت‌ها در صنعت
۲۲	۱-۶- هدف
۲۳	فصل دوم: بخش تجربی
۲۳	۱-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات
۲۴	۲-۲- مواد اولیه (تهیه و خالص‌سازی)
۲۵	۲-۳- اصلاح سطح نانوذرات SiO_2 با معرف اصلاح‌کننده اسیدی (دی‌کربوکسیلیک اسیدها)
۲۵	۲-۳-۱- سنتز دی‌اسیدهای مشتق شده از آمینو اسیدهای L-والین، L-فنیل آلانین، L-لوسین، L-آلانین و L-متیونین
۲۷	۲-۳-۲- اصلاح سطح SiO_2 با دی‌کربوکسیلیک اسیدها
۲۸	۲-۴- تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی(آمید-ایمید)/نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با DA3d
۲۸	۲-۴-۱- تهیه DA3d
۲۸	۲-۴-۲- تهیه پلی(آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی‌آمین آروماتیک ۴،۴'-دی‌آمینو دی‌فنیل اتر با DA3d از طریق پلیمرشدن تراکمی با در نظر گرفتن شرایط بهینه شده در محیط مایع یونی
۲۸	۲-۴-۳- اصلاح SiO_2 با DA3d ($SiO_2/DA3d$)
۲۸	۲-۴-۴- تهیه نانو کامپوزیت‌های PAI/DA3d- SiO_2
۳۰	فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
۳۰	۳-۱- تهیه پلی(آمید-ایمید)های فعال نوری مشتق شده از TMA، حاوی آمینو اسیدهای مختلف و دی‌آمین آروماتیک ۴،۴'-دی‌آمینو-دی‌فنیل اتر از طریق پلیمرشدن تراکمی با استفاده از سیستم TBAB/TPP
۳۰	۳-۱-۱- تهیه دی‌اسیدهای مشتق شده از آمینو اسیدهای L-والین، L-فنیل آلانین، L-لوسین، L-آلانین و L-متیونین (۳a-۳e)
۳۲	۳-۱-۲- اصلاح سطح SiO_2 با دی‌کربوکسیلیک اسیدها
۳۴	۳-۱-۳- شناسایی نانوذرات اصلاح شده با معرف‌های اصلاح‌کننده دی‌کربوکسیلیک اسید با روش طیف‌سنجی FT-IR
۳۴	۳-۱-۴- بررسی خواص حرارتی نانوذرات اصلاح شده با معرف‌های اصلاح‌کننده دی‌کربوکسیلیک اسید
۳۵	۳-۱-۵- بررسی طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس
۳۶	۳-۱-۶- بررسی مشاهدات FE-SEM و TEM

۳۸تهیه نانو کامپوزیت های پلی (آمید-ایمید)/نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با دی اسید حاوی متیونین
۳۸تهیه پلی (آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی آمین آروماتیک ۴،۴-دی آمینو دی فنیل اتر و دی اسید 3d از طریق پلیمر شدن تراکمی با در نظر گرفتن شرایط بهینه شده در محیط مایع یونی
۳۹تهیه نانو کامپوزیت های PAI/DA3d-SiO ₂
۳۹طیف سنجی FT-IR نانو کامپوزیت های PAI/DA3d-SiO ₂
۴۰بررسی طیف سنجی پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت های PAI/DA3d-SiO ₂
۴۱بررسی مشاهدات FE-SEM نانو کامپوزیت های PAI/DA3d-SiO ₂
۴۲بررسی مشاهدات TEM نانو کامپوزیت ها
۴۳بررسی رفتار حرارتی نانو کامپوزیت ها
۴۴نتیجه گیری
۴۵آینده نگری
۴۷فهرست مراجع

فهرست شکل ها و طرح ها

شکل	صفحه
طرح (۱-۱): آرایش های فضایی گوناگون در زنجیرهای پلیمر	۹
طرح (۲-۱): فعالیت نوری تک آرایش پلی پروپیلن اکسید	۱۰
طرح (۳-۱): وجود آمینو اسیدها در زنجیر پلیمری	۱۱
طرح (۴-۱): پیکربندی L-(-) گلیسرالدهید	۱۳
شکل (۱-۱) از راست به چپ: کامپوزیت لایه ای، رشته ای، ذره ای	۱۵
شکل (۲-۱) نمونه ی میکروسکوپی از تقویت کننده های ذره ای، رشته ای و لایه ای	۱۵
طرح (۱-۳): مراحل تهیه دی اسیدهای فعال نوری (3a-3e)	۳۱
شکل (۱-۳): طیف FT-IR مربوط به دی اسیدهای فعال نوری (3a-3e)	۳۱
طرح (۲-۳): اصلاح سطح نانو ذرات سیلیکا توسط دی اسیدهای فعال نوری (3a-3e)	۳۲
شکل (۲-۳): طیف های FT-IR از (a) سیلیکای خالص، (b) دی اسید 3d، (c) نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده با دی اسید 3d	۳۳
شکل (۳-۳): طیف های FT-IR از نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده با دی اسیدهای 3a-3e	۳۴
شکل (۴-۳): آنالیز حرارتی سیلیکای اصلاح شده با دی اسید 3d	۳۵
شکل (۵-۳): الگوی XRD مربوط به (a) نانو ذرات سیلیکا، (b) SiO ₂ /DA3d و (c) SiO ₂ /DA3d	۳۵
شکل (۶-۳): نمودار هیستوگرام و تصاویر FE-SEM مربوط به SiO ₂ /DA3a	۳۶
شکل (۷-۳): نمودار هیستوگرام و تصاویر FE-SEM مربوط به SiO ₂ /DA3b	۳۶
شکل (۸-۳): نمودار هیستوگرام و تصاویر FE-SEM مربوط به SiO ₂ /DA3c	۳۶
شکل (۹-۳): نمودار هیستوگرام و تصاویر FE-SEM مربوط به SiO ₂ /DA3d	۳۷
شکل (۱۰-۳): نمودار هیستوگرام و تصاویر FE-SEM مربوط به SiO ₂ /DA3e	۳۷
شکل (۱۱-۳): نمودار هیستوگرام و تصاویر TEM مربوط به (a) نانو ذرات سیلیکا، (b) و (c) SiO ₂ /DA3d	۳۸
طرح (۲-۳): واکنش تهیه پلی (آمید-ایمید) های فعال نوری	۳۸
طرح (۳-۳): واکنش تهیه نانو کامپوزیت PAI/DA3d-SiO ₂	۳۹
شکل (۱۲-۳): طیف FT-IR مربوط PAI خالص و نانو کامپوزیت های PAI با درصدهای مختلف SiO ₂ /DA3d	۴۰
شکل (۱۳-۳): الگوی پراکندگی XRD (a) PAI خالص، (b) سیلیکای خالص، (c) SiO ₂ /DA3d، (d) PAI/DA3d-SiO ₂ (۵٪)	۴۰
شکل (۱۴-۳): نمودار هیستوگرام و تصاویر FE-SEM مربوط به PAI خالص	۴۱
شکل (۱۵-۳): نمودار هیستوگرام و تصاویر FE-SEM مربوط به نانو کامپوزیت PAI/DA3d-SiO ₂ (۷/۵ wt.%)	۴۱
شکل (۱۶-۳): نمودار هیستوگرام و تصاویر FE-SEM مربوط به نانو کامپوزیت PAI/DA3d-SiO ₂ (۵ wt.%)	۴۱
شکل (۱۷-۳): نمودار هیستوگرام و تصاویر FE-SEM مربوط به نانو کامپوزیت PAI/DA3d-SiO ₂ (۲/۵ wt.%)	۴۲

شکل (۳-۱۸): نمودار هیستوگرام و تصاویر TEM مربوط به نانو کامپوزیت PAI/DA3d-SiO₂ (۵ wt. %) ۴۲

شکل (۳-۱۹): آنالیز حرارتی PAI خالص و نانو کامپوزیت با درصدهای مختلف از نانو ذرات SiO₂ ۴۴

فهرست جدول

صفحه

جدول

جدول (۱-۳): نتایج آنالیز حرارتی PAI و نانو کامپوزیت‌های PAI/DA3d-SiO₂ ۴۴

چکیده

در پروژه اول، سطح نانوذرات سیلیکا (SiO_2) توسط دی‌اسیدهای کایرال به عنوان عامل جفت‌شونده تحت امواج فراصوت اصلاح شدند. گروه‌های هیدروکسیل روی سطح SiO_2 با گروه‌های اسیدی عامل‌های جفت‌شونده واکنش دادند. برهمکنش بین نانوذرات سیلیکا و دی‌اسیدهای کایرال توسط آنالیزهای مختلف مانند طیف‌سنجی FT-IR، XRD و مورفولوژی آن‌ها توسط FE-SEM و TEM بررسی شد. در تحقیق دیگر، نانو کامپوزیت‌های PAI/ SiO_2 فعال نوری جدید حاوی L-متیونین به طور موفقیت‌آمیزی با استفاده از روش ساده و ارزان تابش فراصوت تهیه شدند. برای این منظور، در ابتدا پلی‌آمیدایمید به عنوان ماتریس پلیمر بوسیله واکنش پلیمر شدن تراکمی مستقیم N-تری‌ملیتیل‌ایمیدو-L-متیونین با ۴،۴-دی‌آمینو-دی‌فنیل اتر در تترابوتیل آمونیوم برمید به عنوان حلال و تری‌فنیل فسفیت به عنوان عامل متراکم‌کننده سنتز شد. داده‌های TGA نشان می‌دهد که خواص حرارتی نانو کامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر خالص افزایش یافته است. از تصاویر TEM نانو کامپوزیت‌های PAI/ SiO_2 تهیه شده مشاهده شد که نانوذرات SiO_2 اصلاح شده با اندازه کمتر از ۱۵ نانومتر به طور یکنواخت در ماتریس پلیمر پراکنده شده‌اند. تصاویر FE-SEM نیز نشان می‌دهد که بیشتر نانوذرات به صورت یکنواخت در سطح ماتریس پلیمر پراکنده شده‌اند.

کلمات کلیدی: نانوذرات سیلیکا، کایرال، امواج فراصوت، نانو کامپوزیت، پایداری حرارتی، زیست تخریب پذیری.

فصل اول

مقدمه

۱-۱- نانو تکنولوژی

۱-۱-۱- مقدمه

سال ۱۹۵۹ میلادی سالی تاریخی برای علم و تکنولوژی بود. در این سال فناوری مهندسی مولکولی (نانو تکنولوژی) اولین بار توسط ریچارد فاینمن^۱، برنده جایزه نوبل فیزیک که ملقب به پدر علم نانو تکنولوژی است، مطرح شد. وی بیان کرد فضای زیادی در پایین وجود دارد^۲. همین جمله پایه علم نانو تکنولوژی شد. در حقیقت او این نکته را مطرح ساخت که اصول علم فیزیک چیزی جز امکان ساختن اتم به اتم اشیاء بیان نمی کنند. او پیشنهاد کرد که می توان اتم های مجزا را دستکاری کرد و مواد و ساختارهای کوچکی را تولید نمود که خواص متفاوتی دارند. در دهه های ۵۰ و ۶۰ میلادی فعالیت های زیادی روی ذرات فلزی کوچک در حال انجام بود. در آن زمان این فعالیت ها را نانو تکنولوژی نمی نامیدند. تولید سیلیکون متخلخل در سال ۱۹۶۵ و یا کار روی تولید ذرات نانومتری فلزات قلیایی به وسیله تبخیر فلز سدیم، پتاسیم و چگالش سریع آنها، از جمله این فعالیت ها بود. سیال های مغناطیسی نیز در دهه ۶۰ توسعه یافتند. این مواد شامل نانوذرات مغناطیسی هستند که در یک مایع توزیع شده اند [۱].

¹ Richard Feynman

² There is a plenty of room at the bottom

۱-۱-۲- نانو تکنولوژی چیست؟

پیشوند نانو در اصل یک کلمه یونانی است. معادل لاتین این کلمه، دورف^۱ است که به معنی کوتوله و قد کوتاه است. این پیشوند در علم مقیاس‌ها به معنی یک میلیاردم است تعریفی که می‌توان از نانو تکنولوژی ارائه نمود این است که نانو تکنولوژی شکل جدیدی از ساخت مواد بوسیله کنترل و دستکاری واحدهای ساختاری آن‌ها در مقیاس نانو است. می‌توان گفت نانو تکنولوژی تولید کارآمد مواد و دستگاه‌ها و سیستم‌ها با کنترل ماده در مقیاس طولی نانومتر و بهره‌برداری از خواص و پدیده‌های نوظهوری است که در مقیاس نانو توسعه یافته‌اند [۱-۳].

یکی از ویژگی‌های مهم نانو تکنولوژی، جنبه چندرشته‌ای بودن آن است. مفهوم چند رشته‌ای در نانو تکنولوژی بدان معناست که نیروی کاری نانو تکنولوژی باید دارای بینش وسیعی از مفاهیم زیست‌شناسی، فیزیک، شیمی، اصول مهندسی طراحی، کنترل فرآیند و محصولات باشد. برای درک مفاهیم پایه‌ای و تدوین قوانین در مقیاس نانو تقریباً به تمامی علوم نیاز است. اصل چند رشته‌ای بودن نانو تکنولوژی بیانگر این حقیقت است که این علم رشته‌ی جدیدی نیست بلکه رویکرد جدیدی در تمام رشته‌هاست و تمام عرصه‌های مختلف علم و فناوری را در برمی‌گیرد. آنچه باعث ظهور نانو تکنولوژی شده است، نسبت سطح به حجم بالای نانو مواد است. این موضوع یکی از مهم‌ترین خصوصیات مواد تولید شده در مقیاس نانو است. در مقیاس نانو، اشیاء شروع به تغییر رفتاری می‌کنند و رفتار سطوح بر رفتار توده‌ای ماده غلبه می‌کند. در این مقیاس برخی روابط فیزیکی که برای مواد معمولی کاربرد دارند، نقض می‌شوند. در حقیقت در این مقیاس، قوانین فیزیک کوانتوم وارد صحنه می‌شوند و امکان کنترل خواص ذاتی ماده از جمله دمای ذوب، خواص مغناطیسی، ظرفیت بار و حتی رنگ مواد، بدون تغییر در ترکیب شیمیایی ماده وجود خواهد داشت [۴-۶].

۱-۱-۳- عناصر پایه در فناوری نانو

تفاوت اصلی فناوری نانو با فناوری‌های دیگر در مقیاس مواد و ساختارهایی است که در این فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. البته تنها کوچک بودن اندازه مدنظر نیست، بلکه زمانی که اندازه مواد در این مقیاس قرار می‌گیرد، خصوصیات ذاتی آنها از جمله رنگ، استحکام، مقاومت به خوردگی و غیره تغییر می‌یابد. در حقیقت اگر بخواهیم تفاوت این فناوری را با فناوری‌های دیگر به صورت قابل ارزیابی بیان نماییم، می‌توانیم وجود عناصر پایه را به عنوان یک معیار ذکر کنیم. عناصر پایه در حقیقت همان عناصر نانومقیاسی هستند که خواص آن‌ها در حالت نانومقیاس با خواصشان در مقیاس بزرگتر فرق می‌کند.

اولین و مهم‌ترین عنصر پایه، نانوذره^۲ است. منظور از نانوذره، همانگونه که از نام آن مشخص است، ذراتی با ابعاد نانومتری در هر سه بعد می‌باشد. نانوذرات می‌توانند از مواد مختلفی تشکیل شوند، مانند نانوذرات فلزی، سرامیکی و غیره.

¹ Dwarf

² Nano particle

دومین عنصر پایه، نانوکپسول^۱ است. همان‌طور که از اسم آن مشخص است، کپسول‌هایی هستند که قطر نانومتری دارند و می‌توان مواد مورد نظر را درون آن‌ها قرار داد و کپسوله کرد. عنصر پایه‌ی بعدی نانولوله کربنی^۲ است. این عنصر پایه در حقیقت لوله‌هایی از گرافیت می‌باشند. اگر صفحات گرافیت پیچیده و به شکل لوله در بیاید، به نانولوله‌های کربنی می‌شود. این نانولوله‌ها دارای اشکال و اندازه‌های مختلفی هستند و می‌توانند تک دیواره یا چند دیواره باشند. این لوله‌ها خواص بسیار جالبی دارند که منجر به ایجاد کاربردهای جالب توجهی از آن‌ها می‌شود. عناصر پایه گوناگون و متنوع دیگری نیز وجود دارند، مانند مواد نانوبلوری توده‌ای، مواد نانوحفره‌ای، نانوالیاف‌ها، نانو سیم‌ها و فولرن‌ها.

۱-۱-۴- نانوذرات

نانوذرات رایج‌ترین عناصر در علم و فناوری نانو بوده و خواص جالب توجه آن‌ها باعث گردیده است کاربردهای بسیار متنوعی در صنایع شیمیایی، پزشکی، دارویی، الکترونیک و کشاورزی داشته باشند. طبق تعریف یک نانوذره به ذره ای گفته می‌شود که ابعادی بین ۱ تا ۱۰۰ نانو متر داشته باشد. نانوذرات از طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند. متداول‌ترین و پرکاربردترین آن‌ها، نانوذرات سرامیکی هستند. با توجه به تعریف نانوذرات ممکن است این ذهنیت بوجود آید که این ذرات با چنین ابعادی در هوا معلق خواهد ماند. اما در واقع چنین نیست و نیروهای الکتروستاتیکی بین این ذرات، آن‌ها را در کنار هم قرار می‌دهد. نانوذرات در اندازه‌های پایین نانوخوشه به حساب می‌آیند. همچنین نانوکره‌ها، نانومیله‌ها و نانو فنجان‌ها اشکالی از نانوذرات در نظر گرفته می‌شوند. نانو بلورها و نقاط کوانتومی نیمه‌هادی زیر مجموعه نانوذرات هستند. چنین نانوذراتی در زمینه‌های مختلف الکترونیکی و الکتریکی و بیودارویی به عنوان حامل دارو و عوامل تصویر برداری کاربرد دارند. تعیین مشخصات نانوذرات برای کنترل سنتز، خواص و کاربرد آن‌ها ضروری است. مشخصات این ترکیبات با استفاده از روش‌های گوناگون مانند آنالیز میکروسکوپ الکترونی^۳ (TEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی^۴ (AFM)، طیف‌سنجی پراش پرتو-ایکس^۵ (XRD) و طیف مادون قرمز^۶ (FT-IR) سنجیده می‌شود.

نانوذرات زمینه‌های کاربردی زیادی دارند که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از:

- | | |
|-------------------------|--|
| ۱- مواد کامپوزیت | ۷- باتری‌ها و پیل‌های سوختی |
| ۲- کامپوزیت‌های ساختاری | ۸- روان کننده‌ها |
| ۳- کاتالیست | ۹- پزشکی و داروسازی |
| ۵- روکش‌ها | ۱۱- آنالیز زیستی و تشخیص پزشکی [۷-۱۰]. |

¹ Nano capsul

² Carbon nanotube

³ Transmission electron microscopy

⁴ Atomic force microscopy

⁵ X-ray diffraction

⁶ Fourier transform-infrared spectroscopy

۱-۱-۵- خواص نانوذرات

با توجه به تعریفی که از نانو ذرات ارائه شد، یکی از سؤال‌های مهم در تولید مواد نانو این است که آرایش هندسی و پایداری اتم‌ها با تغییر اندازه ذرات چه تغییری می‌کند؟

اولین اثر کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح است. افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات باعث می‌شود که اتم‌های واقع در سطح، اثر بسیار بیشتری نسبت به اتم‌های درون حجم ذرات، بر خواص فیزیکی ذرات داشته باشند. این ویژگی، واکنش‌پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می‌دهد که با استفاده از آن می‌توان کارآیی کاتالیست‌های شیمیایی را به نحو موثری بهبود بخشید و یا در تولید کامپوزیت‌ها با استفاده از این ذرات پیوندهای شیمیایی مستحکم‌تری بین ماده زمینه و ذرات برقرار شده و استحکام کامپوزیت به شدت افزایش می‌یابد. همچنین این ویژگی در خواص ترمودینامیکی ماده (مانند نقطه ذوب) نیز تاثیرگذار است. تغییر در فاصله بین اتم‌های ذرات و هندسه ذرات روی خواص الکترونیکی ماده هم تاثیرگذار است که پی بردن به چگونگی این تغییرات و میزان آن‌ها کاری مشکل است. اما پیچیده‌ترین تاثیر اندازه ذرات، تاثیر بر خواص مغناطیسی ماده است ممکن است این تصور بوجود آید که وقتی به اندازه‌های کوچکتر می‌رویم، به عنوان مثال در مورد نانوذرات، حوزه‌های مغناطیسی مشخصی دیده نمی‌شود. بنابراین تصور می‌شود که در این مواد سیستم‌های ساده‌تری وجود خواهند داشت. اما در حقیقت چیزی برعکس این موضوع وجود دارد. ذرات مغناطیسی کوچک و حتی جامدات غیرمغناطیسی با اندازه دانه کوچک، نوع جدیدی از خواص مغناطیسی را نشان می‌دهند. این خواص متأثر از خاصیت کوانتومی اندازه ذرات است [۱۱-۱۶].

۱-۱-۶- روش‌های تولید نانوذرات

برای تولید نانوذرات روش‌های بسیار متنوعی وجود دارد. این روش‌ها اساساً به سه دسته تقسیم می‌شوند: چگالش از یک بخار، سنتز شیمیایی و فرآیندهای حالت جامد مانند آسیاب کردن.

روش چگالش از بخار که شامل تبخیر فلز جامد سپس چگالش سریع آن برای تشکیل خوشه‌های نانومتری است که به صورت پودر ته‌نشین می‌شوند. روش تبخیر در خلاء بر روی مایعات روان^۱ (VERL)، ذوب در محیط سرماپا^۲ و روش سیم انفجاری جزء روش‌های چگالش از بخار محسوب می‌شوند [۱۷-۱۹].

روش سنتز شیمیایی شامل رشد نانوذرات در محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها است. روش سل ژل^۳ نمونه‌ی چنین روشی است، در روش‌های شیمیایی اندازه‌ی نهایی ذره را می‌توان با توقف فرآیند هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل‌دهنده ذرات پایدار و توقف رشد در یک اندازه خاص کنترل نمود. این روش‌ها معمولاً کم هزینه و پرحجم هستند، اما آلودگی حاصل از آن‌ها می‌تواند یک مشکل باشد [۲۰-۲۲].

¹ Vacuum evaporation on running liquid

² Cryogenic melting

³ Sol-gel

از روش فرآیندهای جامد (آسیاب یا پودر کردن) می‌توان برای ایجاد نانوذرات استفاده نمود. از این روش می‌توان برای تولید نانوذرات از موادی استفاده نمود که در دو روش قبلی به آسانی تولید نمی‌شوند. در این روش خواص نانوذرات حاصل، تحت تاثیر نوع ماده آسیاب کننده، زمان آسیاب و محیط اتمسفری آن قرار می‌گیرد.

۱-۱-۷- متداول ترین نانوذرات

نانوذرات در حال حاضر از طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند، معمولی‌ترین آن‌ها نانوذرات سرامیکی، فلزی و پلیمری و نانوذرات نیمه رسانا هستند.

نانوذرات نیمه رسانا که به آن‌ها نقاط کوانتومی هم می‌گویند، نانو ساختارهایی سه بعدی هستند که در مصارف اپتیکی کاربرد زیادی دارند. این نقاط کوانتومی نیمه هادی با تحریک الکتریکی یا توسط گستره وسیعی از طول موج‌ها در فرکانس‌های کاملاً مشخص به فلوئورسانس می‌پردازند، به این شکل که فرکانسی از نور را جذب کرده و در فرکانسی مشخص - که تابع اندازه آنهاست - به نشر نور می‌پردازند. این ذرات همچنین می‌توانند بر حسب ولتاژ اعمال شده، به انعکاس، انکسار یا جذب نور پردازند. این ویژگی کاربردهایی در موارد فتوکرومیک و الکتروکرومیک (موادی که ترتیب بر اثر اعمال نور یا الکتریسته تغییر رنگ می‌دهند) و پیل‌های خورشیدی خواهد داشت. از دیگر کاربردهای آن‌ها می‌توان به لیزرهای دارای طول موج‌های بسیار دقیق و کامپیوترهای کوانتومی اشاره کرد.

نانوذرات سرامیکی، متداول‌ترین هستند که به سرامیک‌های اکسید فلزی، مانند اکسیدهای تیتانیوم، روی، آلومینیوم و آهن و نانوذرات سیلیکاتی که عموماً به شکل ذرات نانومقیاس خاک رس هستند، تقسیم می‌شوند. این مواد به علت داشتن نسبت سطح به حجم مناسب به عنوان کاتالیست در زمینه‌هایی نظیر باتری‌ها، پیل‌های سوختی و انواع فرآیندهای صنعتی قابل استفاده هستند. یکی از مهم‌ترین کاربردهای این ذرات در کامپوزیت‌هاست. استفاده از این نانوذرات در مواد کامپوزیتی می‌تواند استحکام آن‌ها را افزایش یا وزن آن‌ها را کاهش دهد، مقاومت شیمیایی یا حرارتی آن‌ها را زیاد کند، خصوصیات جدیدی مانند هدایت الکتریکی را به آن‌ها بیفزاید و فعل و انفعال آن‌ها با نور یا دیگر تشعشعات را تغییر دهد. یکی از خواص کامپوزیت‌های نانوذره‌ای سرامیکی در صنعت بسته‌بندی، کاهش نفوذپذیری گازهاست. همچنین مقاومت در برابر آتش و مواد شیمیایی نیز افزایش یافته و بازیافت این مواد نیز آسان‌تر می‌شود.

نانوذرات فلزی نیز دسته دیگری از این ذرات هستند که از فلزات مختلف بدست آمده و خواص جالبی را از خود نشان می‌دهند. که این نانوذرات فلزی نیز در کامپوزیت‌ها به کار می‌روند، به خصوص کامپوزیت‌هایی که زمینه‌ی پلیمری دارند. این نانو کامپوزیت‌ها، به دلیل ممانعت خوبی که در مقابل تداخل الکترومغناطیسی به وجود می‌آورند، می‌توانند در رایانه و تجهیزات الکترونیکی به کار روند. نانو کامپوزیت‌های نانوذره‌ای فلزی قابلیت‌های ویژه‌ای در هدایت گرمایی و الکتریکی دارند که کارایی آن‌ها را افزایش می‌دهد.

۸-۱-۱- کاربردهای نانوذرات

همان‌طور که اشاره شد یکی از خواص نانوذرات نسبت سطح به حجم بالای این مواد است. با استفاده از این خاصیت می‌توان کاتالیست‌های قدرتمندی را در ابعاد نانومتری تولید نمود. بکارگیری نانوذرات در تولید مواد دیگر می‌تواند استحکام آن‌ها را افزایش دهد و یا وزن آن‌ها را کم کند، مقاومت شیمیایی و حرارتی آن‌ها را بالا ببرد و واکنش آن‌ها را در برابر نور و تشعشعات دیگر تغییر دهد. پس اولین کاربردی که برای نانوذرات می‌توان متصور شد، استفاده از این مواد در تولید نانو کامپوزیت‌هاست. از نانوذرات همچنین در ساخت انواع ساینده‌ها، رنگ‌ها، لایه‌های محافظتی جدید و بسیار مقاوم برای شیشه‌ها و عینک‌ها (ضد جوش و نشکن)، کاشی‌ها و در حفاظ‌های الکترومغناطیسی شیشه‌های اتومبیل و درب و پنجره استفاده می‌شود. پوشش‌های ضد نوشته برای دیوارها و پوشش‌های سرامیکی برای افزایش استحکام سلول‌های خورشیدی نیز با استفاده از نانوذرات تولید شده‌اند [۹-۶].

۹-۱-۱- سیلیکا

سیلیکا یا سیلیسیم دی‌اکسید با فرمول شیمیایی SiO_2 فراوان‌ترین ترکیب اکسیدی موجود در پوسته زمین است. سیلیس در طبیعت به صورت آزاد و یا به صورت ترکیب با سایر اکسیدها وجود دارد. نانوذرات سیلیکا در طبیعت اغلب به فرم کوارتز، شیشه، شن و ماسه، و غیره وجود دارند. اگرچه این ترکیب در مقیاس نانو در طبیعت به صورت کریستالی وجود دارد، سیلیکای سنتزی به صورت آمورف است و یکی از مواد بسیار مهم در مهندسی و برنامه‌های کاربردی دیگر مانند سنسورهای شیمیایی، کاتالیست، سلول‌های خورشیدی فیلم نازک فتوولتائیک، دستگاه‌های پیزوالکتریک و شب‌تاب، صنایع غذایی و مواد آرایشی است [۲۳-۳۲].

اصلاح رفتار شیمیایی سطحی ذرات سیلیکا

نانوذرات سیلیکا به دلیل خواص ویژه و منحصر به فرد سیلیکا به طور وسیعی به عنوان فاز پرکننده‌ی نانومتری در پلیمرها استفاده می‌شود به طوری که شاید بتوان گفت در بین فازهای پرکننده‌ی نانومتری غیرآلی که برای پلیمرها استفاده می‌شود، نانو ذرات سیلیکا و نیز سیلیکات‌های لایه‌ای بیشترین استفاده را دارند. شاهد این مدعا کتاب‌ها و مقالات مروری متعددی هستند که تاکنون در مورد کامپوزیت‌های پلیمر-سیلیکا منتشر شده‌اند [۳۳]. از جمله خواص سیلیکا که اضافه شدن مناسب آن به زمینه‌ی پلیمری باعث بهبود قابل ملاحظه‌ی خواص پلیمر می‌شود، می‌توان به سختی بالا، سطح ویژه‌ی بسیار بالای نانو ذرات آن و خواص شیمیایی آن اشاره کرد. با این وجود، استفاده از نانوذرات سیلیکا به دلیل ویژگی سطحی خاص آن در نانو کامپوزیت‌های زمینه پلیمری با مشکلاتی همراه است [۳۴]. همان‌طور که اشاره شد، در ساخت نانو کامپوزیت‌های زمینه پلیمری (به خصوص حاوی نانو ذرات غیرآلی)، دو پارامتر مهمی که در خواص مکانیکی و فیزیکی آنها نقش بسیار تعیین کننده‌ای دارند عبارتند از ۱- توزیع و پخش یکنواخت ذرات تقویت کننده در زمینه، ۲- نوع فصل مشترک بین زمینه پلیمری و ذرات تقویت کننده و نحوه‌ی اتصال آن‌ها [۳۵].

به طور کلی قابلیت پخش شونده‌گی ارتباط معکوس با درجه توده‌ای شدن دارد به طوری که هر چه میزان توده‌ای شدن ذرات به یکدیگر کمتر باشد می‌توان قابلیت پخش شونده‌گی بهتری را انتظار داشت. اما توزیع ذرات، عموماً در ارتباط با چگونگی یکنواختی توزیع ذرات اولیه در یک زمینه است [۳۶]. فاکتور مهم دیگر نوع فصل مشترک و نحوه‌ی اتصال بین زمینه پلیمری و ذرات تقویت‌کننده است. تفاوت‌های زیادی که در خواص پلیمر زمینه و تقویت‌کننده‌ی سیلیکا وجود دارد می‌تواند اغلب سبب جدایش بین این دو فاز گردد. ذرات سیلیکا به دلیل حضور گروه‌های سیلانول (Si-OH) بر روی سطح خود تمایل شدیدی به توده‌ای شدن دارند که در این ارتباط سطح ویژه‌ی بسیار زیاد آن‌ها در حالت نانومتری این تمایل را تشدید می‌کند [۳۷]. برای ساخت نانو کامپوزیت‌های پلیمری با استفاده از نانوسیلیکا، عمدتاً از فیوم سیلیکا^۱ استفاده می‌شود و به ندرت از سیلیکای رسوبی استفاده می‌گردد. چراکه، نوع رسوبی نسبت به فیوم سیلیکا دارای گروه‌های سیلانول بیشتری بر روی سطح خود است و در نتیجه تمایل آن‌ها به توده‌ای شدن نسبت به فیوم سیلیکا بیشتر است. اما فیوم سیلیکا معمولاً از روش‌های گران قیمت‌تری نسبت به نوع رسوبی تهیه می‌شود [۳۸]. تاکنون طیف وسیعی از روش‌ها برای افزایش قابلیت تطابق بین زمینه پلیمری و نانوذرات تقویت‌کننده معدنی، (به ویژه سیلیکا)، توسعه یافته و مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. با این وجود، رایج‌ترین روش مورد استفاده، اصلاح سطح نانوذرات است که می‌تواند علاوه بر افزایش استحکام فصل مشترک، سبب بهبود قابلیت پخش شونده‌گی نانوذرات در زمینه پلیمری شوند.

۱-۲- پلیمرها

۱-۲-۱- مقدمه

زندگی در عصر پلیمر و آشنایی با پلاستیک‌ها و لاستیک‌ها، پوشاک و چسب‌ها، کائوچو، پروتئین و سلولز ما را به گوشه‌ای از دنیای جالب و پرجاذبه شیمی پلیمر رهنمون می‌سازد. نمونه‌های بی‌شماری از پلیمرهای مصنوعی را می‌توان ذکر کرد. برخی از آن‌ها روزانه به مرحله ظهور می‌رسند، و برخی دیگر شناخته شده‌اند: پلی‌استرها و الیاف پارچه‌های نایلونی و الیاف محکم و بادوام پلی‌آمید برای لباس‌های ضد گلوله کم‌وزن، پلی‌اتیلن که در تولید بطری-های شیر به کار می‌رود، پلاستیک پلی‌اورتان که در ساخت قلب مصنوعی به کار رفته است، لاستیک که برای تایرهای اتومبیل قابل استفاده است، همگی در این دسته قرار دارند.

اولین تقسیم‌بندی واکنش‌های پلیمری در سال ۱۹۲۹ میلادی توسط کاروترز^۲ بیان شد که این واکنش‌ها را به دو دسته پلیمرشدن افزایشی^۳ و پلیمرشدن تراکمی^۴ تقسیم کرد. مبنای این تقسیم‌بندی اساساً ترکیب و ساختار پلیمر بود. سپس در سال ۱۹۵۰ میلادی این تقسیم‌بندی بر اساس مکانیسم واکنش پلیمرشدن توسط مارک^۵ اصلاح شد و به دو دسته پلیمرشدن زنجیره‌ای و مرحله‌ای تقسیم شد. پلیمرهای مصنوعی از ترکیب‌های با وزن مولکولی پایین، در اثر

^۱ Fumed silica

^۲ Carothers

^۳ Polyaddition

^۴ Polycondensation

^۵ Mark