بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

طراحی و مطالعه نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی N،N'-(پیرومليتوئيل)-بيس-L-آمينواسيد تقويت شده با روی اکسید، مونت‌موریلونیت آلی‌دوست و نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید اصلاح شده با دی‌اسیدهای زیست فعال

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی- پلیمر

رقیه عالی‌زاده ایسینی

استاد راهنما
پروفسور شادپور ملک‌پور

۱۳۹۱

دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی- پلیمر رقیه عالی‌زاده ایسینی

تحت عنوان

طراحی و مطالعه نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی *N*، *N*′-(پیرومیلیتوئیل)-بیس-L-آمینواسید تقویت شده با روی اکسید، مونت‌موریلونیت آلی‌دوست و نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید اصلاح شده با دی‌اسیدهای زیست فعال

در تاریخ ۱۳۹۱/۱۰/۲۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

۱- استاد راهنمای پایان‌نامه	پروفسور شادپور ملک‌پور
۲- استاد مشاور پایان‌نامه	دکتر کاظم کرمی
۳- استاد داور	دکتر امیر عبدالملکی
۴- استاد داور	دکتر علیرضا نجفی
سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده	دکتر حسین توکل

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش مر خدای را جل و جلاله که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درفشان. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای ناشناختهای علمش را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید. خدایا، داده هایت را، نداده هایت را و گرفته هایت را دوست می دارم که داده هایت نعمت، نداده هایت حکمت و گرفته هایت وسیله ای ست برای امتحان.

صمیمانه ترین سپاس ها را نثار حامیان زندگیم، پدر و مادر مهربانم می کنم و می دانم که هرگز جبران این بزرگواری را نتوانم . والاترین سرور و نیکویی را از خداوند برای آنها خواستارم . . .

از بهترین دوستان و یاران زندگیم، خواهران و برادران خوبم به خصوص برادر مهربانم منصور که در تمام مراحل زندگی مشوق و همراهم بودند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای پروفسور ملک پور که همواره در مراحل انجام پژوهش از راهنمایی های ارزنده ایشان بهره مند بودم، نهایت تشکر و سپاس را دارم. آرزومندم که ایشان در تمامی مراحل زندگی موفق و سربلند باشند. همچنین از جناب آقای دکتر کرمی که مشاوره ی این پایان نامه را بر عهده داشتند و جناب آقای دکتر عبدالملکی و دکتر علیرضا نجفی که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را بر عهده گرفتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از تمام دوستانم در آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر به خاطر کمک و هم فکری شان به خصوص، خانم ها زراعت پیشه، خانی، نیکخو و آقایان دیناری و نظری بی نهایت سپاسگزارم.

تنها راه کشف محدوده و مرز ممکن ها، وارد قلمرو ناممکن ها شدن است. ((آرتور سی کلارک))

رقیه عالی زاده ایسینی

دی ۱۳۹۱

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات ونوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان

به پاس قلب های بزرگشان

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

این مجموعه را به

به پدرم به استواری کوه و مادرم به زلالی چشمه

تقدیم می کنم اگر چه از این اوراق بی بها مستغنیند.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست مطالب ..... هشت
فهرست جدول‌ها ..... یازده
فهرست طرح‌ها و شکل‌ها ..... دوازده
چکیده ۱

فصل اول: مقدمه

۱-۱- نانومواد ۲
۱-۲- نانوذرات و خواص آن ۳
۱-۲-۱- نانوذرات اکسید فلزی ۳
۱-۲-۲- تیتانیم دی‌اکسید ۳
۱-۲-۳- نانوذرات روی اکسید ۵
۱-۲-۴- اصلاح سطح نانوذرات ۶
۱-۳- سیلیکات‌های لایه‌ای ۷
۱-۳-۱- سیلیکات‌های لایه‌ای ۷
۱-۳-۲- اصلاح آلی سیلیکات‌های لایه‌ای ۹
۱-۴- کامپوزیت‌ها ۱۰
۱-۴-۱- نانوکامپوزیت‌ها ۱۰
۱-۴-۲- مزایا و معایب نانوکامپوزیت‌ها ۱۱
۱-۴-۳- نانوکامپوزیت‌های پلیمری ۱۱
۱-۴-۴- روش‌های مختلف تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری ۱۲
۱-۴-۵- نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس ۱۲
۱-۵- پلیمرها ۱۵
۱-۶- مایعات یونی، خواص و کاربردها ۱۶
۱-۶-۱- مقایسه مایعات یونی با حلال‌های آلی ۱۶
۱-۶-۲- مزایای استفاده از مایعات یونی در واکنش‌های پلیمر شدن ۱۷
۱-۶-۳- مایعات یونی بر پایه‌ی کاتیون آمونیوم ۱۸
۱-۷- آمینواسید ۱۹
۱-۸- امواج فراصوت ۱۹
۱-۹- هدف ۲۰

فصل دوم: بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی اولیه ۲۲

۲-۲- دستگاه‌های شناسایی و تجهیزات ۲۳
۲-۳- تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی(آمید-ایمید)/نانوذرات روی اکسید اصلاح شده/خاک رس آلی‌دوست (PAI/ZnO-KH550/Organoclay) ۲۴
۲-۳-۱- تهیه *N*،*N*´-(پیروملیتوئیل)-بیس-L-فنیل‌آلانین دی‌اسید (۴) ۲۴
۲-۳-۲- واکنش پلیمرشدن تراکمی دی‌اسید (۴) با دی‌آمین آروماتیک ۴،۴´-متیلن بیس (۳-کلرو-۶،۲-دی‌اتیل-آنیلین) (۵) با درنظرگرفتن شرایط بهینه شده ۲۵
۲-۳-۳- اصلاح سطح ZnO با معرف اصلاح‌کننده KH550 (گاما-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان) ۲۶
۲-۳-۴- تهیه نانوکامپوزیت‌های PAI/ZnO-KH550 ..... ۲۶
۲-۳-۵- اصلاح خاک رس با آمینواسید L-فنیل‌آلانین ۲۶
۲-۳-۶- تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی(آمید-ایمید)/نانوذرات روی اکسید اصلاح شده/خاک رس آلی‌دوست (PAI/ZnO-KH550/Organoclay) (PZONC) ۲۷
۲-۴- اصلاح سطح نانوذرات TiO_2 با معرف اصلاح‌کننده اسیدی (دی کربوکسیلیک اسیدها) ۲۸
۲-۴-۱- سنتز دی‌اسیدهای مشتق شده از آمینواسیدهای L-والین، L-ایزولوسین، L-لوسین و L-متیونین ۲۸
۲-۴-۲- اصلاح سطح TiO_2 با دی‌کربوکسیلیک‌اسیدها ۳۰
۲-۵- تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی(آمید-ایمید)/نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید اصلاح شده با دی‌کربوکسیلیک اسید حاوی L-والین ۳۱
۲-۵-۱- تهیه *N*،*N*´-(پیروملیتوئیل)-بیس-L-والین دی‌اسید ۳۱
۲-۵-۲- تهیه پلی(آمید-ایمید) (۹) فعال نوری مشتق شده از دی‌آمین آروماتیک ۴،۴´-سولفونیل دی‌آنیلین (۷) و*N*،*N*´-(پیروملیتوئیل)-بیس-L-والین دی‌اسید (۸) از طریق پلیمرشدن تراکمی با درنظرگرفتن شرایط بهینه شده ۳۱
۲-۵-۳- TiO_2 اصلاح شده با *N*،*N*´-(پیروملیتوئیل)-بیس-L-والین دی‌اسید ($DA1-TiO_2$) ۳۲
۲-۵-۴- تهیه نانوکامپوزیت‌های $PAI/DA1-TiO_2$ ۳۲

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی(آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی‌آمین آروماتیک ۴،۴´-متیلن بیس (۳-کلرو-۶،۲-دی‌اتیل‌آنیلین)/نانوذرات روی اکسید اصلاح شده/خاک رس آلی‌دوست ۳۴
۳-۱-۱- تهیه *N*،*N*´-(پیروملیتوئیل)-بیس-L-فنیل‌آلانین دی‌اسید (۴) ۳۴
۳-۱-۲- واکنش پلیمرشدن تراکمی دی‌اسید (۴) با دی‌آمین آروماتیک ۴،۴´-متیلن بیس (۳-کلرو-۶،۲-دی‌اتیل-آنیلین) (۵) با درنظرگرفتن شرایط بهینه شده ۳۵
۳-۱-۳- اصلاح سطح ZnO با معرف اصلاح‌کننده KH550 (گاما-آمینو پروپیل تری‌اتوکسی سیلان) ۳۶
۳-۱-۴- تهیه نانوکامپوزیت PAI/ZnO-KH550 ..... ۳۸
۳-۱-۵- اصلاح کلوزایت سدیم با آمینواسید L-فنیل‌آلانین ۳۸
۳-۱-۶- تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی(آمید-ایمید)/نانوذرات روی اکسید اصلاح شده/خاک رس آلی‌دوست (PAI/ZnO-KH550/Organoclay nanocomposites) (PZONCs) ۳۹
۳-۱-۷- شناسایی و بررسی خواص نانوکامپوزیت‌های PZO ۴۰
۳-۱-۸- بررسی پراش پرتو-ایکس نانوکامپوزیت‌ها ۴۱
۳-۱-۹- بررسی مشاهدات FE-SEM نانوکامپوزیت‌ها ۴۴
۳-۱-۱۰- بررسی تصاویر TEM از نانوکامپوزیت‌ها ۴۵

۳-۱-۱۱- بررسی خواص حرارتی ۴۶
۳-۱-۱۲- بررسی خواص نوری ۴۹
۳-۲-اصلاح سطح نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید با دی‌کربوکسیلیک اسیدها ۵۰
۳-۲-۱- سنتز دی‌اسیدهای *N*،*N*´-(پیروملیتوئیل)-بیس-L-آمینواسید مشتق شده از آمینواسیدهای L-والین، L-ایزولوسین، L-لوسین و L-متیونین ۵۰
۳-۲-۲-اصلاح سطح TiO_2 با معرف اصلاح‌کننده اسیدی ۵۰
۳-۲-۳- شناسایی نانوذرات اصلاح شده با معرف‌های اصلاح‌کننده دی‌کربوکسیلیک اسید با روش طیف سنجی FT-IR ۵۱
۳-۲-۴- بررسی خواص حرارتی ۵۳
۳-۲-۵- بررسی طیف سنجی پراش پرتو-ایکس ۵۴
۳-۲-۶- بررسی مشاهدات FE-SEM و TEM ۵۵
۳-۳- تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی(آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی‌آمین آروماتیک ۴،´۴-سولفونیل دی-آنیلین/نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید اصلاح شده با دی‌کربوکسیلیک اسید حاوی آمینواسید L-والین ۵۶
۳-۳-۱- تهیه پلی(آمید-ایمید) (۹) فعال نوری مشتق شده از دی‌آمین آروماتیک ۴،´۴-سولفونیل دی‌آنیلین (۷) و *N*،*N*´-(پیروملیتوئیل)-بیس-L-والین دی‌اسید (۸) از طریق پلیمرشدن تراکمی با درنظرگرفتن شرایط بهینه شده ۵۶
۳-۳-۲-تهیه نانوکامپوزیت‌های $PAI/DA1-TiO_2$ ۵۹
۳-۳-۳- طیف سنجی FT-IR ۶۰
۳-۳-۴- بررسی طیف سنجی پراش پرتو-ایکس نانوکامپوزیت‌های $PAI/DA1-TiO_2$ ۶۱
۳-۳-۵- بررسی مورفولوژی ۶۲
۳-۳-۶- بررسی رفتار حرارتی نانوکامپوزیت‌ها ۶۳
۳-۳-۷- بررسی خواص نوری ۶۵
۳-۴-نتیجه‌گیری ۶۶
۳-۵- آینده‌نگری ۶۶
فهرست علائم اختصاری به‌کار رفته درمتن پایان‌نامه ۶۷
مراجع ۶۸
چکیده انگلیسی ۷۴

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول (۱-۱): تقسیم بندی ناحیه فرابنفش ۴

جدول (۱-۲): فرمول شیمیایی و مشخصات انواع سیلیکات‌های لایه‌ای ۹

جدول (۱-۳): مقایسه‌ی کلی مایعات یونی و حلال‌های آلی ۱۷

جدول (۳-۱): نتایج آنالیز حرارتی پلیمر، PAI/ZnO-KH550 و نانوکامپوزیت‌های PZO ۴۸

جدول (۳-۲): نتایج و برخی ویژگی‌های پلی(آمید-ایمید) تهیه شده از روش‌های مختلف ۵۷

جدول (۳-۳): نتایج آنالیز حرارتی پلی(آمید-ایمید) و نانوکامپوزیت‌های $PAI/DA1-TiO_2$ ۶۴

فهرست طرح‌ها و شکل‌ها

عنوان **صفحه**

طرح (۱-۲): ساختار تترابوتیل‌آمونیوم برماید ۱۸
طرح (۳-۱): مراحل تهیه دی‌اسید (۴) ۳۴
طرح (۳-۲): سنتز پلی(آمید-ایمید) (۶) از واکنش دی‌آمین (۵) و دی‌اسید (۴) به روش تراکمی ۳۵
طرح (۳-۳): اصلاح سطح نانوذرات روی اکسید با معرف اصلاح‌کننده سیلانی ۳۶
طرح (۳-۴): سنتز دی‌اسیدهای *N*،*N*´-(پیروملیتوئیل)-بیس-L-آمینواسید ۵۰
طرح (۳-۵): اصلاح سطح نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید توسط دی‌اسید ۵۱
طرح (۳-۶): واکنش دی‌اسید (۷) و دی‌آمین آروماتیک (۸) به روش تراکمی مستقیم ۵۸
طرح (۳-۷): تهیه نانوکامپوزیت‌های PAI/DA1-TiO_2 ..... ۶۰
شکل (۱-۱): حالت‌های ممکن اتصال گروه‌های کربوکسیلیک روی سطح نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید ۷
شکل (۱-۲): ساختار شبکه بلوری ۲:۱ سیلیکات‌های لایه‌ای ۸
شکل (۱-۳): واکنش تبادل کاتیون در لایه‌های سیلیکات ۱۰
شکل (۱-۴): ساختارهای نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس ۱۵
شکل (۳-۱): طیف دی‌اسید (۴) ۳۴
شکل (۳-۲): طیف FT-IR پلیمر (۶) ۳۶
شکل (۳-۳): طیف‌های FT-IR نانوذرات ZnO، معرف KH550 و نانوذرات ZnO اصلاح شده با KH550 ..... ۳۷
شکل (۳-۴): طیف‌های FT-IR: (a) نانوذرات ZnO اصلاح شده، (b) پلیمر خالص، (c) نانوکامپوزیت ZnO-KH550/PAI ۳۸
شکل (۳-۵): اصلاح کلوزایت سدیم با آمینواسید فنیل‌آلانین ۳۹
شکل (۳-۶): تهیه نانوکامپوزیت‌های PZO ۴۰
شکل (۳-۷): طیف‌های FT-IR، (a) خاک رس آلی‌دوست، (b) PAI/ZnO-KH550، (c-g) طیف‌های FT-IR نانوکامپوزیت‌های PZO تهیه شده با درصدهای مختلف خاک رس آلی‌دوست ۴۱
شکل (۳-۸): الگوی پراش پرتو- ایکس (a) PAI خالص، (b) نانوذرات روی اکسید، (c) نانوکامپوزیت PAI/ZnO-KH550، (d) نانوکامپوزیت PZO با ۵ درصد خاک رس ۴۲
شکل (۳-۹): الگوی پراش پرتو- ایکس، مونت‌موریلونیت آلی‌دوست (OMMT) و نانوکامپوزیت‌ها PZO تهیه شده با درصدهای مختلف خاک رس آلی‌دوست ۴۳
شکل (۳-۱۰): تصاویر FE-SEM (a و b) PAI و (c و d) PAI/ZnO-KH550 ..... ۴۴
شکل (۳-۱۱): تصاویر FE-SEM مربوط به نانوکامپوزیت‌های PZO با ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد از خاک رس ۴۵
شکل (۳-۱۲): تصاویر TEM مربوط به PAI/ZnO-KH550 (۱۲٪) ۴۶
شکل (۳-۱۳): تصاویر TEM مربوط به نانوکامپوزیت PZO با ۵ درصد خاک رس آلی‌دوست ۴۶
شکل (۳-۱۴): منحنی‌های TGA پلیمر، نانوکامپوزیت‌های PAI/ZnO-KH550 و PZO ۴۸
شکل (۳-۱۵): طیف جذبی UV-vis پلیمر (g)، PAI/ZnO-KH550 (f) و نانوکامپوزیت‌های PZO با درصدهای ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد خاک رس (a-e) ۴۹
شکل (۳-۱۶): طیف‌های FT-IR از (a) دی‌اسید (DA1)، (b) تیتانیم دی‌اکسید خالص، (c) نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید اصلاح شده با دی‌اسید (DA1) ۵۲

شکل (۳-۱۷): طیف‌های FT-IR از (a) تیتانیم دی‌اکسید و نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید اصلاح شده با دی‌اسیدهای (b) DA4، (c) DA3، (d) DA2 و (e) DA1 ..... ۵۳
شکل (۳-۱۸): طیف‌های TGA مربوط به TiO_2 اصلاح شده توسط (a) DA2 و (b) DA1 ..... ۵۴
شکل (۳-۱۹): الگوی پراش پرتو- ایکس (a) TiO_2 خالص، TiO_2 اصلاح شده توسط(b) DA2 و (c) DA1، A:آناتاز، R: روتیل ۵۵
شکل (۳-۲۰): تصاویر FE-SEM: $DA1\text{-}TiO_2$ (a)، $DA2\text{-}TiO_2$ (b)، $DA3\text{-}TiO_2$ (c) و $DA4\text{-}TiO_2$ (d) ۵۵
شکل (۳-۲۱): تصاویر TEM مربوط به تیتانیم دی‌اکسید اصلاح شده با DA1 ..... ۵۶
شکل (۳-۲۲): طیف FT-IR پلیمر (۹) ۵۹
شکل (۳-۲۳): طیف‌های FT-IR:(a) TiO_2، (b) $DA1\text{-}TiO_2$، (c) دی‌اسید، (d) پلیمر، (e-g) نانوکامپوزیت‌های PAI با درصدهای مختلف $DA1\text{-}TiO_2$ ۶۱
شکل (۳-۲۴): الگوی پراش پرتو- ایکس (a) نانوذرات TiO_2، (b) نانوذرات TiO_2 اصلاح شده، (c) PAI، (d) نانوکامپوزیت $PAI/DA1\text{-}TiO_2$ (۱۵٪) ۶۲
شکل (۳-۲۵): تصاویر FE-SEM مربوط به (a) پلیمر، (b) $PAI/DA1\text{-}TiO_2$ (۵٪)، (c) $PAI/DA1\text{-}TiO_2$ (۱۰٪)، (d) $PAI/DA1\text{-}TiO_2$ (۱۵٪) ۶۲
شکل (۳-۲۶): تصاویر TEM مربوط به $PAI/DA1\text{-}TiO_2$ (۱۵٪) ۶۳
شکل (۳-۲۷): طیف‌های TGA نانوکامپوزیت‌های $PAI/DA1\text{-}TiO_2$ با درصدهای (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) و PAI خالص ۶۴
شکل (۳-۲۸): طیف جذبی UV-vis نانوکامپوزیت‌های $PAI/DA1\text{-}TiO_2$ و PAI خالص ۶۵

چکیده

در طی این پروژه تحقیقاتی، به منظور بررسی اثر دو نانوذره روی خواص بستر پلیمری، یک‌سری نانوکامپوزیت‌های پلی(آمید-ایمید)/روی اکسید (ZnO)/مونت‌موریلونیت آلی‌دوست (PZO) جدید سنتز گردید. بدین منظور ابتدا پلی(آمید-ایمید) از طریق پلیمرشدن تراکمی یک مرحله‌ای دی‌آمین آروماتیک ۴،´۴-متیلن بیس (۳-کلرو-۶،۲-دی‌اتیل‌آنیلین) با *N*،*N*´-(پیروملیتوئیل)-بیس-L-فنیل‌آلانین دی‌اسید تهیه شد. ساختار شیمیایی پلیمر با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR، ^{1}H-NMR و آنالیز عنصری شناسایی گردید. سطح نانوذرات ZnO با معرف گاما آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان اصلاح گردید تا سازگاری بهتری با ماتریس پلیمری داشته باشد. سپس پخش نانوذرات ZnO اصلاح شده با معرف اصلاح‌کننده سیلانی دربستر پلیمر حاصل با استفاده از امواج فراصوت انجام شد. در مرحله بعد، مونت‌موریلونیت آلی‌دوست با استفاده از آمینواسید L-فنیل‌آلانین طی واکنش تبادل کاتیون تهیه شد. سپس نانوکامپوزیت‌های PZO با ۱ ، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی از مونت‌موریلونیت آلی‌دوست با روش جاگیری در محلول تهیه گردید. نانوکامپوزیت‌های PZO بدست آمده با استفاده از روش‌های مختلفی چون طیف‌سنجی FT-IR، XRD و TGA شناسایی ومورفولوژی آنها با FE-SEM و TEM بررسی شد. مقایسه نتایج TGA نانوکامپوزیت‌ها با پلیمر خالص نشان داد، در حضور نانوذرات ZnO و مونت‌موریلونیت آلی‌دوست پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌ها بهبود پیدا کرده است. نتایج XRD نیز نشان داد که لایه‌های مونت‌موریلونیت آلی‌دوست به صورت از هم گسیخته در نانوکامپوزیت‌ها وجود دارند. در بخش دوم پروژه، برای اولین بار سطح نانوذرات TiO_2 توسط دی‌کربوکسیلیک اسیدهای فعال نوری و زیست‌سازگارحاوی آمینواسیدهای مختلف والین، متیونین، ایزولوسین و لوسین اصلاح گردید. نانوذرات TiO_2 اصلاح شده با FT-IR، XRD و TGA شناسایی شدند. آنالیزهای FT-IR و TGA نشان دادند که سطح نانوذرات به خوبی اصلاح شده است. به دلیل حضور دی-اسیدهای زیست‌سازگار نانوذرات TiO_2 اصلاح شده می‌توانند دوستدار محیط زیست باشند. در پروژه آخر، برای بررسی اثر اصلاح سطح روی پخش نانوذرات TiO_2 در ماتریس پلیمری، نانوکامپوزیت‌های پلی(آمید-ایمید) فعال نوری/تیتانیم دی‌اکسید با استفاده از امواج فرا-صوت تهیه گردید. ابتدا پلی(آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی‌آمین آروماتیک ۴،´۴-سولفونیل دی‌آنیلین و *N*،*N*´-(پیروملیتوئیل)-بیس-L-والین دی‌اسید سنتز شد. سپس نانوکامپوزیت‌های پلی(آمید-ایمید) /تیتانیم دی‌اکسید حاوی ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد از TiO_2 اصلاح شده توسط دی‌اسید تحت امواج فراصوت از مخلوط TiO_2 اصلاح شده با پلی(آمید-ایمید) تهیه شدند. روش‌های مختلفی چون طیف‌سنجی FT-IR، UV-vis، XRD، TGA، FE-SEM و TEM برای بررسی نانوکامپوزیت‌ها استفاده شد. مطالعه آنالیز حرارتی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده نشان داد که افزودن نانوذرات TiO_2 اصلاح شده به بستر پلیمر دمای تخریب نانوکامپوزیت‌ها را بهبود داده است. به علت حضور زنجیره‌ی پلیمری حاوی قطعات آمینواسید و نانوذرات TiO_2 اصلاح شده در این نانوکامپوزیت‌ها، بسیار مناسب خواهد بود آنها بیونانوکامپوزیت نامیده شوند. بیونانوکامپوزیت‌ها دارای خواص زیست تخریب‌پذیری و سازگاری با محیط هستند.

کلمات کلیدی:

نانوکامپوزیت، نانوذرات ZnO، نانوذرات TiO_2 اصلاح شده، اصلاح سطح، معرف اصلاح‌کننده زیست‌فعال، مونت‌موریلونیت آلی-دوست

فصل اول

مقدمه

۱-۱-نانومواد[1]

نانومواد موادی در ابعاد نانو (nm ۱۰۰-۱) می‌باشند که به خاطر خواص بی‌نظیرشان بسیار مورد توجه بوده‌اند. شکل و اندازه نانومواد به طور گسترده‌ای خواص نوری، الکتریکی و کاتالیستی آن‌ها را کنترل می‌کند [۱،۲]. یکی از کاربردهایی که برای نانومواد می‌توان متصور شد، استفاده از این مواد در تولید نانوکامپوزیت‌هاست. با استفاده از نانومواد نسبت استحکام به وزن مواد کامپوزیتی افزایش خواهد یافت. علاوه بر افزایش استحکام، بکارگیری نانومواد در تولید مواد کامپوزیتی وزن آن‌ها را کم می‌کند، مقاومت شیمیایی و حرارتی آن‌ها را بالا می‌برد و واکنش‌پذیری آن‌ها را در برابر نور و تشعشعات دیگر تغییر می‌دهد. نانومواد را براساس بعدهایی که در گستره نانو دارند می‌توان به سه دسته تقسیم نمود:

۱) **نانوذرات:** هر سه بعد این دسته از مواد در مقیاس نانومتر بوده که شامل نانوذرات فلزی و اکسید فلزی می‌باشد.

۲) **نانولوله‌ها:** موادی در این دسته طبقه‌بندی می‌شوند که دو بعد در مقیاس نانومتر داشته باشند و بعد سوم بزرگتر از بقیه باشد به طوری که ساختار آن‌ها همچون نانولوله‌های کربنی[2] طویل گردد.

۳) **نانوصفحات:** نانوصفحات نانوساختارهای یک بعدی هستند یعنی تنها یک بعد در مقیاس نانو دارند. خاک رس[3] (سیلیکات‌های لایه‌ای)، نانومیله‌ها ونانوسیم‌ها و هیدروکسیدهای دو لایه‌ای[4] از انواع این دسته می‌باشند [۳،۴].

---

[1] Nanomaterials
[2] Carbon nanotubes (CNTs)
[3] Clay
[4] Layered double hydroxides (LDHs)

۱-۲-نانوذرات و خواص آن

نانوذرات دسته‌ای از نانومواد هستند که هر سه بعد آن در مقیاس نانومتر می‌باشد. چون نانوذرات نسبت سطح به حجم بالایی دارند، می‌توان کاتالیست‌های قدرتمندی در ابعاد نانومتری از آن‌ها تولید نمود. نانوذرات به دلیل داشتن اندازه کوچک و ناحیه سطح ویژه زیاد خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی را به نمایش می‌گذارند که ممکن است به وضوح از شکل توده ایشان متفاوت باشد. خواص فیزیکی ذرات با کاهش اندازه آن‌ها تغییر می‌کند. وقتی اندازه ذرات به نانومتر می‌رسد، یکی از خواصی که تحت تاثیر این کوچک شدن قرار می‌گیرد، تاثیرپذیری از نور و امواج الکترومغناطیسی است. با توجه به این موضوع، اخیرا چسب‌هایی از نانوذرات تولید شده‌اند که کاربردهای مهمی در اپتو الکتریک و صنایع الکترونی دارند. بیشترین زمینه‌هایی که نانوذرات در آن استفاده می‌شود، عبارتند از:

مواد کامپوزیتی، کامپوزیت‌های ساختاری، بسته بندی، روکش‌ها، افزودنی‌های سوخت و مواد منفجره، ساینده‌ها، رنگ‌ها، باتری‌ها و پیل‌های سوختی، پزشکی و داروسازی، محافظت کننده‌ها،آنالیز زیستی و تشخیص پزشکی، لوازم آرایشی و غیره.

علاوه بر این نانوذرات به طور گسترده‌ای در محصولات تجاری همچون ابزارهای میکروالکترونیک، نیمه هادی‌ها، روان کننده‌ها و منسوجات به کار برده می‌شوند [۸-۵].

۱-۲-۱- نانوذرات اکسید فلزی

امروزه نانوذرات اکسید فلزی مورد توجه فراوانی قرار گرفته‌اند که به دلیل ویژگی‌هایی نظیر نسبت سطح به حجم بالا، جذب پرتو فرابنفش، ماندگاری زیاد و کاربرد بسیار زیاد آن‌ها در وسایل ذخیره داده‌ها با چگالی بالا، تصاویر رزونانس مغناطیسی، دارو رسانی، بیو تصاویر، درمان سرطان، درمان توسط پرتو نوترونی، فتوکاتالیست‌ها، فتو و الکترو لومینست، الکترونیک، اپتیک نیمه رسانا، پیل‌های سوختی، پوشش‌های ضدخوردگی، حسگر گاز و ماده جاذب پرتو فرابنفش در کرم‌ها و لوسیون‌های بهداشتی و غیره است. در این میان تکمیل منسوجات با استفاده از این نانوذرات به منظور محافظت دربرابر پرتو فرابنفش نیز بسیار مورد توجه است [۱۲-۹].

۱-۲-۲- تیتانیم دی‌اکسید

امروزه از میان انبوه مواد نیمه رسانا، تیتانیم دی‌اکسید با خواص فتوکاتالیستی بالا، پایداری شیمیایی خوب و قیمت مناسب، جایگاه ویژه‌ای را در میان نانوذرات پیدا کرده است. نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در برابر دما و تابش پرتو فرابنفش نور خورشید پایداری مطلوبی دارند همچنین دارای قدرت پوششی بالا هستند و ضریب شکست آن‌ها حدود ۲/۵۵ است. هر قدر اندازه این نانوذرات کوچک‌تر باشد، سطح مخصوص بالاتر، انتشار پرتوهای فرابنفش بیشتر و در نتیجه عبور این پرتوها کمتر خواهد بود. بر اساس تحقیقات انجام شده، نانوذرات روی اکسید و تیتانیم دی‌اکسید به

ترتیب برای محافظت در برابر پرتوهای فرابنفش UV-A و UV-B مناسب‌اند و در صورتی که از مخلوط آن‌ها استفاده شود، راندمان حفاظتی بالاتری در برابر پرتوهای فرابنفش به دست می‌آید. به عنوان مثال، در صورت استفاده از این نانوذرات به صورت مجزا، پرتو فرابنفش کمتری در مقایسه با استفاده‌ی هم زمان آن‌ها (با نسبت ۶۷ به ۳۳) روی الیاف پنبه و نایلون جذب می‌شود [۱۳،۱۴].

اگر چه تیتانیم دی‌اکسید با ضریب شکست بالای ۲/۶ قابلیت جذب و انتشار بیش‌تری نسبت به نانوذرات روی اکسید دارد، اما طی آزمایش‌های گوناگون ثابت شده که خاصیت محافظت در برابر پرتوهای فرابنفش روی اکسید بیشتر است و در محدوده‌ی وسیع‌تری از طول موج بروز پیدا می‌کند. پرتوهای نور خورشید، ترکیبی از طول موج‌های زیرقرمز تا فرابنفش هستند. ناحیه فرابنفش این پرتوها، بر اساس طول موج از سه دسته UV-A، UV-B وUV-C تشکیل شده است [۱۵،۱۶]. هم چنین، این پرتوها بسته به ناحیه خود خواص متفاوتی دارند (جدول (۱-۱)).

جدول (۱-۱): تقسیم بندی ناحیه فرابنفش

ناحیه	طول موج (nm)	خواص
پرتوUV-A	۳۱۵-۴۰۰	تخریب پلیمرها
پرتوUV-B	۲۸۰-۳۱۵	تخریب شدید پلیمرها و قابل جذب توسط شیشه‌ی پنجره
پرتوUV-C	۱۰۰-۲۸۰	مهلک برای میکروارگانیسم‌ها

سه نوع ساختار بلوری برای تیتانیم دی‌اکسید وجود دارد: (الف) آناتاز[1]، (ب) روتیل[2]، و (ج) بروکیت[3] که از این بین ساختارهای (الف) و (ب) متداول‌ترند و هر دو دارای خاصیت فتوکاتالیستی‌اند. ساختار روتیل تیتانیم دی‌اکسید به عنوان رنگدانه سفید کاربرد بیشتری دارد، در حالی که خواص فتوکاتالیستی تیتانیم دی‌اکسید با ساختار آناتاز قوی‌تر است. از این رو در بیشتر موارد از این نوع تیتانیم دی‌اکسید برای ایجاد خواص فتوکاتالیستی استفاده می‌شود [۱۷،۱۸].

اندازه ذرات تیتانیم دی‌اکسید یکی از فاکتورهای موثر بر روی خواص فتوکاتالیستی است. اندازه ذرات فاکتور مهمی در دینامیک فرایندهای ترکیب الکترون- حفره است که این به دلیل افزایش ناحیه سطحی نانوبلورهای تیتانیم دی‌اکسید است. به طور وسیعی از این ماده در فتوکاتالیست‌ها استفاده می‌شود که یکی از بهترین فتوکاتالیست‌ها برای اندازه‌گیری آلوده‌کننده‌های محیط زیست است. همچنین تیتانیم دی‌اکسید به عنوان فتوآند در سلول‌های خورشیدی فتوالکتروشیمیایی استفاده می‌شود. تیتانیم دی‌اکسید بیشتر پخش نور را به صورت واقعی و نه به صورت جذب نشان می‌دهد. این ماده غیرسمی است و همچنین از نظر شیمیایی بی‌اثر است.

[1] Anatase
[2] Rutile
[3] Brookite

نانوفلزات و نانواکسیدهای فلزی نظیر نانونقره، روی اکسید، تیتانیم دی‌اکسید، قابلیت‌های ویژه و منحصر به فردی از جمله قدرت مهارکنندگی باکتری و قارچ دارند که همین موضوع سبب شده است تا در سال‌های اخیر، این نانومواد با پیشی گرفتن از مواد شیمیایی ضدباکتری، بی‌نظیرترین مواد ضدباکتری به شمار آیند [۲۱-۱۹].

امروزه نانوذرات روی اکسید و تیتانیم دی‌اکسید ازجمله نانومواد متداول در تکمیل[1] خودتمیزشوندگی هستند و بازار جهانی آن روز به روز در حال رشد است. به طوری که علاوه بر تکمیل‌های نساجی، در خودتمیز کردن سایر سطوح نیز به کار رفته‌اند. به عنوان مثال، پوشش دهی سطح شیشه با این نانوذرات، آن را خودتمییز شونده و ضد لک می‌کند تا در ساختمان‌های شیشه‌ای بلند یا به عنوان شیشه جلوی اتومبیل‌ها به کار گرفته شود. گفتنی است، تکمیل خودتمیزشوندگی منسوجات با استفاده از این نانوذرات علاوه بر خواص خودتمیزشوندگی، ممکن است خواص ذاتی منسوجات نظیر رنگ‌پذیری، استحکام، سختی خمشی، و نفوذپذیری هوا را نیز تحت تاثیر قرار دهد [۲۲].

۱-۲-۳- نانوذرات روی اکسید

روی اکسید یک ماده‌ی فتونیک با شکاف باند (۳/۳۷ ev) و انرژی برانگیختگی زیاد (۶۰ mev) است. شکاف باند زیاد روی اکسید، آن را ماده‌ای مناسب برای کاربردهای فتونیک با طول موج کوتاه کرده است. این در حالی است که انرژی برانگیختگی بالای آن باعث می‌شود، ترکیب شدن دوباره آن در دمای اتاق به طور مناسب انجام شود. به طور کلی روی اکسید دارای سه ساختار بلوری ۱) ورتزیت شش وجهی[2]، ۲) بلاند روی مکعبی[3] و ۳) نمک طعام مکعبی[4] است. ساختار ورتزیت پایدارترین و متداول‌ترین ساختار موجود است [۸،۲۳،۲۴].

در سال‌های اخیر نانوساختارهای روی اکسید به دلیل خواص استثنایی آن در مقایسه با مواد توده مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. برای مثال نانوذرات روی اکسید به طور موثری نور فرابنفش را جذب می‌کند و همچنین در برابر نور مرئی خیلی (نورگذران) شفاف هستند، اما ذرات روی اکسید اندازه میکرومتر و زیرمیکرومتر این خصوصیات را ندارد. بنابراین نانوذرات روی اکسید به طور گسترده‌ای در محصولاتی که حفاظت UV از یک پوشاننده شفاف مورد نیاز است به عنوان مثال در جلاها برای محافظت چوب‌ها و ضدآفتاب‌ها برای محافظت از پوست استفاده می‌شوند.

نانوساختارهای روی اکسید دارای مورفولوژی گوناگونی‌اند از جمله: نانوذرات، نانوسیم، نانومیله، نانوسیم‌های چهار لایه، نانوقرص/ریبون، فیلم، ساختارهای شبه استخوانی، نانوصفحه، نانوساختارهای شبه پروانه، نانوحلقه/مارپیچ و غیره. تهیه نانوساختارهای روی اکسید با روش‌هایی چون تکنیک هیدروترمال، رسوب فیزیکی بخار[5] و سل- ژل انجام می‌پذیرد. اخیرا در ساخت شیشه‌های ضدآفتاب از نانوذرات روی اکسید استفاده شده است. استفاده از این ماده علاوه بر افزایش کارایی این نوع شیشه‌ها، عمر آن‌ها را نیز چند برابر نموده است [۲۷-۲۴].

---

[1] Finishing
[2] Hexagonal wurtzite
[3] Cubic zincblend
[4] Cubic rocksalt
[5] Physical vapor deposition

تعدادی ازمطالعات اخیر نشان می‌دهد که نانوذرات روی اکسید می‌توانند برای انواع گسترده‌ای از سیستم‌های بیولوژیکی سمی باشند. یکی از دلایل ممکن برای سمیت مشاهده شده این است که نانوذرات روی اکسیدهای فتوکاتالیست‌های خوبی در الکترون‌های آزاد و حفره‌هایی که می‌توانند به وسیله نوری قوی‌تر از انرژی فاصله باندی آن تولید شود، هستند. مشاهده شده نانوذرات پوشانده شده با گروه‌های کربوکسیل سمیت کمتری از نانوذرات با پوشاننده‌های سطحی آمینی دارند. مشاهدات نشان می‌دهد که سمیت نانوذرات روی اکسید به وسیله تغییر در شیمی سطح آن‌ها قابل کنترل می‌باشد [۲۸،۲۹].

۱-۲-۴-اصلاح سطح نانوذرات

اخیرا نانوذرات به عنوان یک پرکننده قوی در ساخت انواع مختلفی از نانوکامپوزیت‌ها پیشنهاد شده‌اند. اما تجمع نانوذرات در بستر پلیمر مهمترین چالش در تولید این نانوکامپوزیت‌هاست. نسبت سطح به حجم بالا در نانوذرات نیرو محرکه شدیدی برای برقراری پیوند و تشکیل تجمع ایجاد می‌کند. واضح است که این عیب موجب پخش غیر یکنواخت نانوذرات در بستر پلیمر وکاهش خواص مکانیکی می‌شود، در نتیجه گستره کاربرد آن‌ها را محدود می-کند. بنابراین جستجو برای یافتن راهی برای اصلاح سطح نانوذرات موضوع بسیاری از کارهای تحقیقاتی شده است. اصلاح سطح نانوذرات با کربوکسیلیک اسیدها و آلکیل آمین‌ها از تجمع شدید نانوذرات جلوگیری می‌کند.

اصلاح سطح با دو روش انجام می‌پذیرد: درمحل[1] و پسا اصلاح[2]. در اصلاح درمحل، اتصال اصلاح‌کننده در حین رشد و سنتز نانوبلورها انجام می‌شود. در دومین روش نانوذرات بعد از سنتز اصلاح می‌شوند. مهمترین مسئله در ارتباط با روش اصلاح در محل این است که کنترل خوبی بر رشد و شیمی سطح نانوبلورها وجود ندارد.

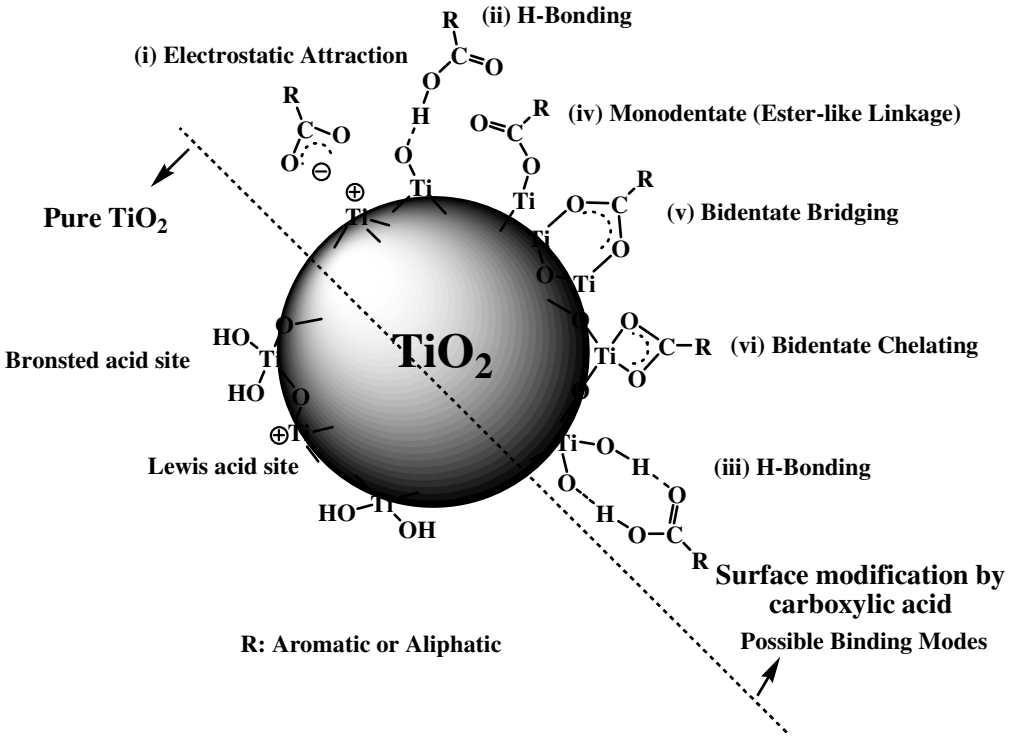
تحقیقات بسیاری روی اصلاح سطح نانوذرات انجام شده است برای مثال ون یو یی[3] و همکارانش نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید اصلاح شده با تترافلوئروبنزوئیک اسید تهیه کردند. سپس رفتار تریبولوژیکی[4] آن‌ها را بررسی نمودند و نشان دادند نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید اصلاح شده عملکرد خوبی در کاهش ضریب اصطکاک و خوردگی دارند.

تعدادی از مطالعات اصلاح سطح را به عنوان روشی موثر برای بهبود پاسخ نوری[5] نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید از ناحیه فرابنفش تا مرئی معرفی کرده‌اند. چون اصلاح سطح خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید را کاهش نمی‌دهد.

وقتی سطح نانوذرات با کربوکسیلیک اسیدها اصلاح می‌گردد، گروه‌های کربوکسیلیک در دی‌اسید می‌توانند به صورت‌های مختلف از جمله جذب ساده (مانند پیوند هیدروژنی و جذب الکترواستاتیکی[1]) و جذب شیمیایی (اتصال استری، تشکیل پل[2] و کی لیت[3]) روی سطح نانوذرات قرار گیرند [۳۳-۳۰].

---

[1] In situ
[2] Postmodification
[3] Wenyu Ye
[4] Tribological
[5] Photoresponse



شکل (۱-۱): حالت‌های ممکن اتصال گروه‌های کربوکسیلیک روی سطح نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید

۱-۳- سیلیکات‌های لایه‌ای

۱-۳-۱- سیلیکات‌های لایه‌ای

سیلیکات‌های لایه‌ای مورد استفاده در سنتز نانوکامپوزیت‌ها، مواد معدنی طبیعی یا مصنوعی متشکل از لایه‌های بسیار نازک می‌باشند که معمولا با یون‌های مخالف مجاور هم قرار می‌گیرند.

بلوک‌های اصلی ساختمان آن‌ها دارای صفحه‌های چهار وجهی[4] و صفحه‌های هشت وجهی هستند که به ترتیب در آن سیلیکون توسط چهار اتم اکسیژن و یک فلز مانند آلومینیم با هشت اتم اکسیژن، احاطه شده است. بنابراین در ساختارهای لایه‌ای ۱:۱ (به عنوان مثال در کائولینیت[5]) یک صفحه چهار وجهی با یک صفحه هشت وجهی ترکیب شده که در آن اتم‌های اکسیژن به اشتراک گذاشته می‌شوند.

از سوی دیگر، شبکه بلوری ۲:۱ سیلیکات‌های لایه‌ای (یا ۲:۱ فیلوسیلیکات[6]) متشکل از لایه‌های دو بعدی است که در آن یک صفحه هشت وجهی مرکزی آلومینا با دو صفحه چهار وجهی سیلیکا خارجی از سر ترکیب می‌شود

[1] Electrostatic attraction
[2] Bridging
[3] Chelating
[4] Tetrahedral
[5] Kaolinite
[6] Phyllosilicate