

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

عامل دار کردن سطح نانوذرات زیر کونیوم اکسید با سیتریک اسید و پلی (وینیل الکل) به عنوان اصلاح کننده های زیست ایمن و کاربرد آنها برای سنتز نانو کامپوزیت های جدید زیست سازگار بر پایه پلی (آمید-ایمید) حاوی قطعات L-لوسین

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی-پلیمر

شکوفه نعمانی

اساتید راهنما

پروفسور شادپور ملک پور

دکتر محمد دیناری

۱۳۹۳



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی- پلیمر شکوفه نعمانی

تحت عنوان

عامل دار کردن سطح نانوذرات زیر کونیوم اکسید با سیتریک اسید و پلی (وینیل الکل) به عنوان اصلاح کننده-  
های زیست ایمن و کاربرد آنها برای سنتز نانو کامپوزیت های جدید زیست سازگار بر پایه پلی (آمید-ایمید)  
حاوی قطعات L-لوسین

در تاریخ ۱۳۹۳/۹/۱۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

- |                                 |                        |
|---------------------------------|------------------------|
| ۱- استاد راهنمای اول پایان نامه | پروفسور شادپور ملک پور |
| ۲- استاد راهنمای دوم پایان نامه | دکتر محمد دیناری       |
| ۳- استاد مشاور پایان نامه       | پروفسور حسن حدادزاده   |
| ۴- استاد داور                   | دکتر فاطمه داور        |
| ۵- استاد داور                   | دکتر صدیقه برهانی      |
| سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده   | دکتر علیرضا نجفی       |

سپاس بی کران پروردگار کیتاراکه هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونان شد و به بنشین رحروان علم و دانش متفکرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزی مان ساخت .

صمیمانه ترین سپاس ها را انار حامیان زندگیم، پدر و مادر مهربانم می کنم و از پروردگاری می خواهم در برابر ایشان صدایم را آهسته و کلامم را خوشایندشان و خویم را نسبت به ایشان نرم و قلبم را نسبت به آنها عطف و مهربانست به آنها دوستی مهربان و دلسوز گرداند.

از بهترین دوستان و یاران زندگیم، خواهران عزیزم، شبنم و شهره که در تمامی مراحل زندگی مشوق و بهرامم بودند کمال تشکر و قدردانی را دارم.  
از استاد راهنمای عزیزم، جناب آقای پروفورر ملک پور که همواره وجودشان باعث دلگرمی من بود نهایت تشکر و سپاس را دارم. از خداوند منان برای ایشان سلامتی و عمر باعزت را خواستارم.

از استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر دیناری، به خاطر راهنمایی های ارزنده و حمایت های بی دریغ در انجام این پروژه صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم.  
همچنین از جناب آقای پروفورر حدادزاده که مشاوره های این پایان نامه را بر عهده داشتند و سرکار خانم دکتر داور و سرکار خانم دکتر برهانی که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را بر عهده گرفتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

در اینجا جادار از لطف و کمک های بی دریغ دوستان خوبم در آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر نیات تشکر و سپاس را داشته باشم. همچنین از دوستان بسیار خوبم در رودی ۹۱ آلی کمال تشکر و اتنان را دارم.

و در پایان از هم اتقی های عزیزم خانم هارینسی و دهباقی به خاطر تمامی محضات شیرینان، صمیمانه سپاسگزارم و برای آنها آرزوی موفقیت و سربلندی می نمایم.

خدا یادسانم خالی ست و دلم غرق آرزو هست،

یابا قدرت بی کرانت دستانم را توانا گردان، یادلم را از آرزوهای دست نیافتنی خالی گردان!

شکوفه نعمانی

آذر ۱۳۹۳

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

ماحصل آموخته بايم را تقدیم می کنم به آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام

زمینی ام است

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان پر مهر مادرم...

## فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب
یازده	فهرست جدول‌ها
دوازده	فهرست طرح‌ها
سیزده	فهرست شکل‌ها
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- نگرشی بر نانو فناوری
۲	۱-۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱-۱- تاریخچه نانو فناوری
۳	۳-۱-۱- نانو مواد
۴	۴-۱-۱- سنتز نانوذرات
۶	۵-۱-۱- نانوذرات اکسید فلزی
۶	۶-۱-۱- نانو ذره زیر کونیا (زیر کونیوم اکسید)
۷	۲-۱- اصلاح سطحی نانو ذرات
۸	۱-۲-۱- اصلاح شیمیایی
۹	۲-۲-۱- پیوند زدن پلیمرهای سنتز شده
۱۰	۳-۱- کاربرد نانوذرات اصلاح شده
۱۰	۱-۳-۱- پراکندگی نانوذرات اصلاح شده در حلال‌های آلی
۱۰	۲-۳-۱- کاربردهای فوتوکاتالیتیکی و آنتی‌باکتریال
۱۰	۳-۳-۱- کاربردهای زیست دارویی
۱۱	۴-۱- پلی (وینیل الکل)
۱۲	۱-۴-۱- ویژگی‌ها و کاربردهای پلی (وینیل الکل)
۱۲	۵-۱- سیتریک اسید
۱۳	۱-۵-۱- ویژگی‌های سیتریک اسید
۱۳	۲-۵-۱- کاربردهای سیتریک اسید
۱۳	۶-۱- نانو کامپوزیت
۱۴	۱-۶-۱- فرایندسل-ژل
۱۵	۲-۶-۱- پلیمر شدن درجا
۱۶	۳-۶-۱- مخلوط کردن
۱۶	۴-۶-۱- رشد درجا نانوذرات در بستر پلیمر

۱۶	۵-۶-۱- خواص و کاربردهای نانوکامپوزیت‌های پلیمری .....
۱۷	۷-۱- پلی (آمید-ایمید) .....
۱۸	۱-۷-۱- روش‌های سنتز پلی (آمید-ایمید)ها .....
۱۸	۸-۱- زیست‌سازگاری پلیمرها .....
۱۹	۹-۱- مایعات یونی .....
۲۰	۱-۹-۱- ویژگی‌ها و کاربردهای مایعات یونی .....
۲۰	۱۰-۱- هدف .....

### فصل دوم: بخش تجربی

۲۲	۱-۲- مواد شیمیایی اولیه (تهیه و خالص‌سازی) .....
۲۳	۲-۲- دستگاه‌های شناسایی و تجهیزات .....
۲۴	۳-۲- سنتز نانوکامپوزیت‌ها بر پایه پلی (آمید-ایمید) و نانوذرات اصلاح‌شده با سیتریک‌اسید .....
۲۴	۱-۳-۲- تهیه دی‌کربوکسیلیک‌اسید <i>N</i> -تری‌ملیتیل‌ایمیدو- <i>L</i> -لوسین (TMA-L) .....
۲۴	۲-۳-۲- تهیه پلی (آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی‌اسید فعال نوری و دی‌آمین آروماتیک ۴،۴-سولفونیل دی آنیلین از طریق پلیمرشدن تراکمی با در نظر گرفتن شرایط بهینه شده در محیط مایع یونی .....
۲۵	۳-۳-۲- اصلاح سطحی نانوذرات زیرکونیا با سیتریک‌اسید .....
۲۵	۴-۳-۲- تهیه نانوکامپوزیت‌های PAI/ZrO <sub>2</sub> -CA .....
۲۶	۴-۲- سنتز نانوکامپوزیت‌ها بر پایه پلی (آمید-ایمید) و نانوذرات اصلاح‌شده با پلی (وینیل الکل) .....
۲۶	۱-۴-۲- تهیه دی‌کربوکسیلیک‌اسید <i>N</i> -تری‌ملیتیل‌ایمیدو- <i>L</i> -لوسین (TMA-L) .....
۲۶	۲-۴-۲- تهیه پلی (آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی‌اسید فعال نوری و دی‌آمین آروماتیک ۴،۴-سولفونیل دی آنیلین از طریق پلیمرشدن تراکمی با در نظر گرفتن شرایط بهینه شده در محیط مایع یونی .....
۲۶	۳-۴-۲- اصلاح سطحی نانوذرات زیرکونیا با پلی (وینیل الکل) .....
۲۷	۴-۴-۲- تهیه نانوکامپوزیت‌های PAI/ZrO <sub>2</sub> -PVA .....

### فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۲۸	۱-۳- سنتز نانوکامپوزیت‌های پلی (آمید-ایمید)/ زیرکونیا- سیتریک‌اسید .....
۲۸	۱-۱-۳- بررسی دی‌اسید <i>N</i> -تری‌ملیتیل‌ایمیدو- <i>L</i> -لوسین مشتق شده از آمینو اسید <i>L</i> -لوسین .....
۳۱	۲-۱-۳- بررسی پلی (آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی‌اسید فعال نوری و دی‌آمین آروماتیک ۴،۴-سولفونیل دی آنیلین از طریق پلیمرشدن تراکمی در شرایط شیمی سبز .....
۳۲	۳-۱-۳- بررسی نانوذرات زیرکونیوم اکسید اصلاح‌شده با سیتریک‌اسید .....
۳۳	۳-۱-۳- الف- شناسایی نانوذرات اصلاح‌شده با روش FT-IR .....
۳۴	۳-۱-۳- ب- بررسی الگوی پراش پرتو ایکس .....
۳۵	۳-۱-۳- ج- بررسی مشاهدات FE-SEM و TEM .....
۳۶	۳-۱-۳- د- بررسی خواص حرارتی .....



۳۷	..... AFM آنالیز ۱-۳-هـ
۳۸	..... سنتز PAI/ZrO <sub>2</sub> -CA NCs ۱-۳-۴
۳۹	..... طیف سنجی FT-IR ۱-۳-۴-الف
۳۹	..... بررسی الگوی پراش پرتو ایکس ۱-۳-۴-ب
۴۰	..... مشاهدات FE-SEM و TEM نانو کامپوزیت‌ها ۱-۳-۴-ج
۴۲	..... AFM آنالیز ۱-۳-۴-د
۴۳	..... بررسی رفتار حرارتی نانو کامپوزیت‌ها در مقایسه با پلی (آمید-ایمید) ۱-۳-۴-هـ
۴۵	..... سنتز نانو کامپوزیت‌های پلی (آمید-ایمید) / زیرکونیا-پلی (وینیل الکل) ۳-۲-۲
۴۵	..... تهیه دی اسید N- تری ملیتیل ایمید و L-لوسین مشتق شده از آمینو اسید L-لوسین ۳-۲-۱
۴۵	..... سنتز پلی (آمید-ایمید) ۳-۲-۲
۴۵	..... اصلاح سطحی نانوذرات زیرکونیا با پلی (وینیل الکل) ۳-۲-۳
۴۶	..... شناسایی نانوذرات اصلاح شده با روش FT-IR ۳-۲-۳-الف
۴۷	..... بررسی الگوی پراش پرتو ایکس ۳-۲-۳-ب
۴۷	..... بررسی مشاهدات FE-SEM و TEM ۳-۲-۳-ج
۴۹	..... بررسی خواص حرارتی ۳-۲-۳-د
۵۰	..... سنتز نانو کامپوزیت‌های PAI/ZrO <sub>2</sub> -PVA ۳-۲-۴
۵۱	..... طیف سنجی FT-IR ۳-۲-۴-الف
۵۱	..... بررسی الگوی پراش پرتو ایکس ۳-۲-۴-ب
۵۲	..... بررسی مشاهدات FE-SEM و TEM ۳-۲-۴-ج
۵۴	..... بررسی رفتار حرارتی نانو کامپوزیت‌ها در مقایسه با پلی (آمید-ایمید) ۳-۲-۴-د
۵۶	..... جمع بندی کلی نتایج ۳-۳
۵۶	..... آینده نگری ۳-۴
۵۷	..... فهرست علائم اختصاری
۵۸	..... مراجع
۶۴	..... چکیده انگلیسی

فهرست جدول‌ها

<u>صفحه</u>	<u>جدول</u>
۴۴ .....	جدول ۱-۳: داده‌های آنالیز حرارتی پلی(آمید-ایمید) و نانو کامپوزیت‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی .....
۵۵ .....	جدول ۲-۳: داده‌های آنالیز حرارتی پلی(آمید-ایمید) و نانو کامپوزیت‌های ۴، ۸ و ۱۲ درصد وزنی .....

## فهرست طرح‌ها

طرح	صفحه
طرح ۱-۱: نمای کلی مراحل مختلف واکنش سل-ژل.....	۶
طرح ۲-۱: اصلاح سطحی نانوذرات با ۳-متاکریل اکسی پروپیل تری متوکسی سیلان.....	۸
طرح ۳-۱: روش‌های پیوندزدن پلیمرهای سنتز شده بر سطح نانوذرات.....	۱۰
طرح ۴-۱: سنتز PVA.....	۱۱
طرح ۵-۱: ساختار سیتریک اسید.....	۱۲
طرح ۶-۱: روش سل-ژل.....	۱۵
طرح ۱-۳: سنتز دی اسید فعال نوری.....	۲۹
طرح ۲-۳: سنتز تهیه پلی (آمید-ایمید) فعال نوری.....	۳۱
طرح ۳-۳: اصلاح سطحی نانوذرات زیر کونیا توسط سیتریک اسید.....	۳۳
طرح ۴-۳: سنتز نانو کامپوزیت‌های PAI/ZrO <sub>2</sub> -CA.....	۳۸
طرح ۵-۳: اصلاح سطحی نانوذرات زیر کونیا توسط پلی (وینیل الکل).....	۴۵
طرح ۶-۳: سنتز نانو کامپوزیت‌های PAI/ZrO <sub>2</sub> -PVA.....	۵۰

## فهرست شکل‌ها

شکل	صفحه
شکل ۱-۱: نمای کلی از دو روش بالا به پایین و پایین به بالا	۴
شکل ۲-۱: ساختارهای بلوری نانو زیر کونیا	۷
شکل ۳-۱ (الف): نانوذرات تجمع یافته در بستر پلیمر در صورت عدم پیوند پلیمر و (ب) جدایی ذرات به دلیل پیوند پلیمر بر روی سطح نانوذرات	۹
شکل ۴-۱: کاربردهای زیست‌دارویی مختلف نانوذرات فلزی برای درمان سرطان	۱۱
شکل ۱-۳: طیف FT-IR (KBr) دی‌اسید سنتز شده	۳۰
شکل ۲-۳: تصاویری از رشد قارچ‌های ساپروفیت بر روی دی‌اسیدهای حاوی آمینواسیدهای (a) والین، (b) لوسین، (c) متیونین و (d) ایزولوسین	۳۰
شکل ۳-۳: طیف FT-IR (KBr) پلی (آمید-ایمید) سنتز شده	۳۲
شکل ۴-۳: طیف FT-IR (KBr) از (a) تری‌سدیم سیترات، (b) نانوذرات اصلاح شده با سیتریک‌اسید و (c) نانو ذرات خالص	۳۴
شکل ۵-۳: الگوی XRD از (a) نانوذرات اصلاح نشده، (b) نانوذرات اصلاح شده با سیتریک‌اسید، (c) تری‌سدیم سیترات و (d) سیتریک‌اسید	۳۵
شکل ۶-۳: تصاویر FE-SEM و هیستوگرام مربوط به نانوذرات اصلاح شده با سیتریک‌اسید	۳۵
شکل ۷-۳: تصاویر TEM و هیستوگرام مربوط به نانوذرات اصلاح شده با سیتریک‌اسید	۳۶
شکل ۸-۳: منحنی TGA مربوط به نانوذرات زیر کونیا خالص و نانوذرات زیر کونیا اصلاح شده توسط سیتریک‌اسید	۳۷
شکل ۹-۳: تصاویر AFM (a) دوبعدی، (b) سه بعدی و (c) پروفایل خطی نانوذرات زیر کونیا اصلاح شده توسط سیتریک‌اسید	۳۷
شکل ۱۰-۳: طیف FT-IR (KBr) مربوط به (a) پلی (آمید-ایمید)، (b) نانو کامپوزیت ۵٪، (c) نانو کامپوزیت ۱۰ wt.٪ و (d) نانو کامپوزیت ۱۵ wt.٪	۳۹
شکل ۱۱-۳: الگوی XRD مربوط به (a) نانوذرات اصلاح شده با سیتریک‌اسید، (b) پلی (آمید-ایمید)، (c) نانو کامپوزیت ۵٪ و (d) نانو کامپوزیت ۱۰٪	۴۰
شکل ۱۲-۳: تصاویر FE-SEM و هیستوگرام‌های مربوط به (a, b) نانو کامپوزیت ۵ wt.٪، (c, d) نانو کامپوزیت ۱۰ wt.٪، (e, f) نانو کامپوزیت ۱۵ wt.٪ و (g, h) پلی (آمید-ایمید)	۴۱
شکل ۱۳-۳: تصاویر TEM و هیستوگرام مربوط به نانو کامپوزیت PAI/ZrO <sub>2</sub> -CA (۱۰ wt.٪)	۴۲
شکل ۱۴-۳: تصاویر AFM (a) دوبعدی، (b) سه بعدی و (c) پروفایل خطی نانو کامپوزیت (۱۰ wt.٪) PAI/ZrO <sub>2</sub> -CA	۴۲
شکل ۱۵-۳: آنالیز TGA پلی (آمید-ایمید) و نانو کامپوزیت‌های با ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی از نانوذرات اصلاح شده	۴۴

- شکل ۳-۱۶: طیف FT-IR (KBr) از (a) نانوذره خالص، (b) پلی (وینیل الکل) خالص و (c) نانوذرات اصلاح شده با پلی (وینیل الکل) ..... ۴۶
- شکل ۳-۱۷: الگوی XRD مربوط به (a) نانوذره خالص، (b) پلی (وینیل الکل) و (c) نانوذره اصلاح شده ..... ۴۷
- شکل ۳-۱۸: تصاویر FE-SEM و هیستوگرام مربوط به نانوذره اصلاح شده توسط پلی (وینیل الکل) ..... ۴۸
- شکل ۳-۱۹: تصاویر TEM مربوط به نانوذرات اصلاح شده توسط پلی (وینیل الکل) ..... ۴۸
- شکل ۳-۲۰: منحنی TGA مربوط به نانوذرات زیر کونیا خالص و نانوذرات زیر کونیا اصلاح شده توسط پلی (وینیل الکل) ..... ۴۹
- شکل ۳-۲۱: طیف FT-IR (a) پلی (آمید-ایمید)، (b) نانوکامپوزیت ۴ wt.٪، (c) نانوکامپوزیت ۸ wt.٪ و (d) نانوکامپوزیت ۱۲ wt.٪ ..... ۵۱
- شکل ۳-۲۲: الگوی XRD مربوط به (a) نانوذره اصلاح شده با پلی (وینیل الکل)، (b) پلی (آمید-ایمید)، (c) نانوکامپوزیت ۴ wt.٪ و (d) نانوکامپوزیت ۸ wt.٪ ..... ۵۲
- شکل ۳-۲۳: تصاویر FE-SEM و هیستوگرام‌های مربوط به (a,b) نانوکامپوزیت ۴ wt.٪، (c,d) نانوکامپوزیت ۸ wt.٪، (e,f) نانوکامپوزیت ۱۲ wt.٪ و (g,h) پلی (آمید-ایمید) ..... ۵۳
- شکل ۳-۲۴: تصویر TEM مربوط به نانوکامپوزیت PAI/ZrO<sub>2</sub>-PVA ۴ wt.٪ ..... ۵۴
- شکل ۳-۲۵: آنالیز TGA پلی (آمید-ایمید) و نانوکامپوزیت های با ۴، ۸ و ۱۲ درصد وزنی از نانوذرات اصلاح شده ..... ۵۵

## چکیده

در این پروژه تحقیقاتی، نانو کامپوزیت‌های فعال نوری و زیست‌سازگار از پلی (آمید-ایمید) و نانوذرات معدنی زیر کونیا ( $ZrO_2$ ) به کمک امواج فراصوت تهیه شدند. در بخش اول پروژه به منظور جلوگیری از تجمع نانوذرات در بستر پلیمر، سطح نانوذرات توسط سیتریک اسید به‌عنوان یک اصلاح‌کننده زیست‌سازگار، در محیط بازی اصلاح شد. سپس پلی (آمید-ایمید) سنتز شده از طریق پلیمر شدن تراکمی دی‌کربو کسلیک اسید فعال نوری  $N$ -تری ملیتیل ایمیدو  $L$ -لوسین  $4,4'$ -سولفونیل دی‌آنیلین در حضور تترابوتیل آمونیوم برومید به‌عنوان محیطی منطبق بر شیمی سبز، توسط نانوذرات اصلاح‌شده  $ZrO_2$  تقویت شد و نانو کامپوزیت‌های مورد نظر به کمک امواج فراصوت تهیه گردید. نانوذرات اصلاح‌شده و نانو کامپوزیت‌های حاصل توسط آنالیزهای FT-IR، FE-SEM، TEM، XRD، TGA و AFM بررسی شدند. آنالیزهای FE-SEM و TEM نشان دادند که نانوذرات اصلاح‌شده به صورت نسبتاً یکنواخت پراکنده شده‌اند. همچنین داده‌های حاصل از TGA نشان داد که نانو کامپوزیت‌های حاصل دارای پایداری حرارتی بالاتری نسبت به پلیمر خالص می‌باشند. در بخش دوم، ابتدا سطح نانوذرات توسط پلی (وینیل الکل) به‌عنوان یک اصلاح‌کننده زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار اصلاح گردید، سپس نانوذرات اصلاح‌شده به کمک امواج فراصوت در بستر پلی (آمید-ایمید) جاسازی و نانو کامپوزیت‌های زیست‌سازگار سنتز شدند. آنالیزهای FT-IR، FE-SEM، TEM، XRD، TGA و AFM برای بررسی نانوذرات اصلاح‌شده و نانو کامپوزیت‌های حاصل به کار گرفته شد. آنالیزهای FT-IR و TGA اتصال اصلاح‌کننده به سطح نانوذرات را تأیید کردند. تصاویر TEM نشان داد که نانوذرات اصلاح‌شده به شکل هسته-پوسته درآمده و لایه‌ای به ضخامت حدود ۱۰ نانومتر از پلی (وینیل الکل) سطح نانوذرات را پوشانده است. همچنین آنالیز TGA نشان داد که نانو کامپوزیت‌های حاصل پایداری حرارتی بالاتری نسبت به پلی (آمید-ایمید) اولیه دارند.

## کلمات کلیدی

نانوذرات زیر کونیا، اصلاح سطحی، سیتریک اسید، پلی (وینیل الکل)، زیست‌سازگار، زیست‌ایمن، پلی (آمید-ایمید)، نانو کامپوزیت

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- نگرشی بر نانو فناوری

##### ۱-۱-۱- مقدمه

فناوری نانو واژه‌ای کلی است که به تمام فناوری‌های پیشرفته در عرصه کار در مقیاس نانو اطلاق می‌شود. معمولاً منظور از مقیاس نانو ابعادی حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. از نانو مواد می‌توان به نانوذرات، نانوسیم‌ها، نانوکپسول‌ها، نانولایه‌ها، نانوپوشش‌ها، آلیاژهای نانوساختار، پلیمرهای نانوساختار، مواد نانومتخلخل<sup>۱</sup> و نانوکامپوزیت‌ها اشاره کرد. با تولید ساختارهایی در مقیاس نانومتر، امکان کنترل خواص ذاتی مواد از جمله دمای ذوب، خواص مغناطیسی، ظرفیت بار و حتی رنگ مواد بدون تغییر در ترکیب شیمیایی به وجود می‌آید. استفاده از این پتانسیل به محصولات و تکنولوژی‌های جدیدی با کارایی بالا منتهی می‌شود که پیش از این میسر نبود. با پیشرفت و گسترشی که علم و فناوری نانو طی چند سال اخیر داشته است انتظار می‌رود که به زودی تمامی زمینه‌های علم و فناوری را تحت تأثیر خود قرار دهد [۱-۳].

---

<sup>۱</sup> Nanoporous

## ۱-۲- تاریخچه نانو فناوری

فناوری نانو حدود نیم قرن پیش، در دهه‌های آخر قرن بیستم همراه با توسعه فناوری‌های نوین تصویربرداری، دستکاری و شبیه‌سازی ماده در مقیاس اتمی پدید آمده است. نانو در گذشته فیزیک اتمی نامیده می‌شد که پس از کاربردی شدن، نام آن نانو شد. به همین دلیل نانو یک علم جدید نیست، اما کاربردی شدن آن زندگی انسان را دگرگون ساخت. اولین بار ریچارد فیمن<sup>۱</sup>، متخصص کوانتوم نظری و دارنده‌ی جایزه‌ی نوبل، در سخنرانی معروف خود در سال ۱۹۵۹ با عنوان "آن پایین فضای بسیاری هست" به بررسی بعد رشد نیافته‌ی علم مواد پرداخت. وی این نظریه را ارائه داد که در آینده‌ای نزدیک می‌توانیم مولکول‌ها و اتم‌ها را به صورت مسقیم دستکاری کنیم. واژه‌ی فناوری نانو اولین بار توسط پروفیسور نوریو تانیگوشی<sup>۲</sup>، استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبان‌ها جاری شد. او این واژه را برای توصیف ساخت مواد (وسایل) دقیقی که تغییر در ابعاد آنها در حد نانومتر می‌باشد، به کار برد. در اواسط دهه‌ی ۷۰، اریک درکسلر<sup>۳</sup>، که یک دانشجوی فارغ التحصیل بود، در مورد توانایی‌های وسایل بسیار کوچک به کاوش پرداخت. درکسلر اولین مقاله‌ی علمی خود را در مورد فناوری نانومولکولی<sup>۴</sup> در سال ۱۹۸۱ ارائه داد. در سال ۱۹۸۶ این واژه توسط درکسلر در کتابی تحت عنوان: "موتور آفرینش: آغاز دوران فناوری نانو"<sup>۵</sup> بازآفرینی و تعریف مجدد شد. این اولین کتابی بود که طرحی از پتانسیل‌های فناوری نانومولکولی را ارائه می‌داد. بدین ترتیب نانوفناوری در اوایل دهه‌ی ۱۹۸۰ با تولد علم خوشه<sup>۶</sup> و اختراع میکروسکوپ تونلی پیمایشی<sup>۷</sup> (STM) آغاز به کار کرد [۴].

## ۱-۳- نانو مواد

در سال‌های اخیر با پیشرفت‌های سریع در علم نانو و نانوفناوری، نانوذرات به دلیل دامنه وسیع کاربردهایشان توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده‌اند. ویژگی‌های مواد، در ابعاد نانو، نسبت به گونه‌های مشابه حجیم ممکن است به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر کند. با کاهش اندازه مواد، نسبت سطح به حجم اتم‌ها افزایش می‌یابد که منجر به افزایش فعالیت شیمیایی می‌شود و آنها را به کاتالیست‌های بسیار فعال برای فرآیندهای کاتالیتیکی مقدماتی تبدیل می‌کند. بنابراین، نانوذرات دارای ویژگی‌های منحصر به فرد مکانیکی، مغناطیسی، نوری، حرارتی و الکترونیکی هستند که به علت اندازه در مقیاس نانومتری بوجود می‌آیند. به خاطر همین ویژگی‌های منحصر به فرد، نانوذرات می‌توانند در بسترهای مختلف مانند فرآیندهای کاتالیست‌شده، میکروالکترونیک‌ها، پارچه‌بافی، رنگدانه‌ها، دارورسانی، تصویربرداری رزونانسی مغناطیسی (MRI)<sup>۸</sup>، درمان سرطان و همچنین در تهیه پوشش‌های آلی، به کار گرفته شوند [۵،۶].

<sup>1</sup> Richard Feynman

<sup>2</sup> Norio Taniguchi

<sup>3</sup> Eric Drexler

<sup>4</sup> Molecular nanotechnology

<sup>5</sup> Engin of creation: The coming era of nanotechnology

<sup>6</sup> Cluster

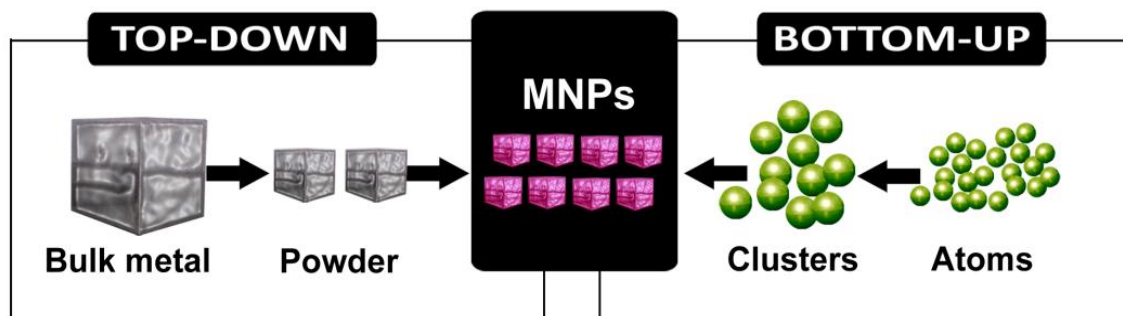
<sup>7</sup> Scanning tunnelling microscopy

<sup>8</sup> Magnetic resonance imaging



۱-۱-۴- سنتز نانوذرات

نانوذرات ممکن است از بسیاری از مواد با روش‌های شیمیایی و فیزیکی مختلف سنتز شوند که برخی از آنها عبارتند از روش سل-ژل، مکانیسم‌های تبخیر-چگالش، واکنش‌های فاز گازی ایجاد شده به وسیله لیزر یا پلاسما و یا روش‌هایی که در گروه شیمیایی مرطوب قرار می‌گیرند. اما به‌طور کلی روش‌های ساخت نانوذرات را می‌توان به دو صورت بالا به پایین<sup>۱</sup> و پایین به بالا<sup>۲</sup> خلاصه کرد (شکل ۱-۱) [۷].



شکل (۱-۱): نمای کلی از دو روش بالا به پایین و پایین به بالا [۷].

الف- روش بالا به پایین

در رویکرد بالا به پایین، برای تولید محصول یک ماده توده‌ای را شکل‌دهی و اصلاح می‌کنند. در حقیقت در این روش، یک ماده بزرگ با کاهش ابعاد و شکل‌دهی، به یک محصول با ابعاد نانو تبدیل می‌شود. این کار اغلب شامل حذف بعضی از مواد به شکل ضایعات است، مانند نانو ساختاری کردن فلزات به طریق شکل‌دهی (که شامل ضایعات نیست). در ادامه بعضی از روش‌های بالا به پایین معرفی می‌شوند [۸].

• فرآوری مکانیکی

به دلیل سهولت و تجهیزات نسبتاً ارزان قیمت در مقیاس آزمایشگاهی و قابلیت سنتز اکثر مواد، روش فرآوری مکانیکی یک روش مرسوم در رویکرد بالا به پایین در سنتز مواد نانو ساختار است. در این روش برخلاف روش پایین به بالا، مواد از خوشه‌های اتمی اولیه تشکیل نشده و تنها از طریق خرد شدن و تغییر شکل پلاستیکی شدید، تهیه می‌شوند. عمده محدودیت‌های این روش، آلودگی ناشی از محیط و اتمسفر آسیاب، و نیز متراکم شدن و تجمع ذرات در حین آسیاب شدن است. در عین حال می‌توان این روش را به سادگی برای تولید در مقیاس صنعتی به کار گرفت [۹].

• فرآوری حرارتی

فرآوری حرارتی شامل روش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات است که از مهمترین آن‌ها می‌توان به دو روش زینتر کردن و آنیلینگ<sup>۳</sup> اشاره کرد. در روش زینتر کردن، ذرات ماکروسکوپی در حالت‌های پودری یا سوسپانسیون از طریق برهم‌کنش‌های مولکولی با یکدیگر پیوند برقرار کرده و یک شبکه، یا یک تکه جامد را تشکیل می‌دهند.

<sup>1</sup> Top- Down

<sup>2</sup> Bottom- up

<sup>3</sup> Annealing

این روش در اتمسفرهای مختلف یا مایعات گوناگون انجام می‌شود. آنیلینگ یا متبلورسازی مواد آمورف، یک فرایند گرمایی است که طی آن ساختار مواد در ابعاد میکرو دگرگون می‌شود و خواصی نظیر سختی و استحکام تغییر می‌کنند [۱۰].

#### ب- روش پایین به بالا

در روش‌های پایین به بالا محصول از مواد ساده‌تر به وجود می‌آید، مانند ساخت یک قطعه موتور از قطعات آن. در واقع در این روش اتم‌ها و مولکول‌هایی که ابعاد کمتر از مقیاس نانو دارند، کنار هم قرار گرفته و یک محصول نانومتری ایجاد می‌شود. معمولاً روش‌های پایین به بالا ضایعاتی ندارند، هرچند الزاماً این مسأله صادق نیست. در ادامه چند نمونه از روش‌های پایین به بالا معرفی می‌گردد [۸].

#### • رسوب‌دهی فاز گاز<sup>۱</sup>

این روش، شامل فرایندی است که طی آن مواد در حالت بخار از طریق تراکم و واکنش شیمیایی به حالت جامد بر می‌گردند. این روش برای پوشش‌دهی قطعات مختلف و رسیدن به خواص نوری، الکتریکی، گرمایی، مکانیکی و مقاومت خوردگی ماده به کار می‌رود. فرایندهای رسوب‌دهی گازی به‌طور معمول در محفظه خلأ به‌دست می‌آید. رسوب‌دهی شیمیایی و فیزیکی بخار از مهم‌ترین روش‌های رسوب‌دهی فاز گاز هستند [۱۱].

#### • سنتز بر پایه آئروسول

یکی از روش‌های رایج برای تولید صنعتی نانوذرات فرایندهای بر پایه آئروسول می‌باشند. آئروسول، سوسپانسیون ذرات جامد یا قطره‌های مایع در هوا یا گاز دیگر می‌باشد که اندازه این ذرات تا ۱۰۰ میکرومتر می‌رسد. اسپری ترکیبات شیمیایی بر روی سطح گرم یا داخل اتمسفر گرم باعث پیرولیز ترکیب شیمیایی و تشکیل نانوذرات می‌شود. فرایند اسپری (برای ایجاد آئروسول) در دمای اتاق جهت تولید نانوذرات نیمه هادی و فلزات دیگر انجام شده است [۱۲].

#### • سل-ژل<sup>۲</sup>

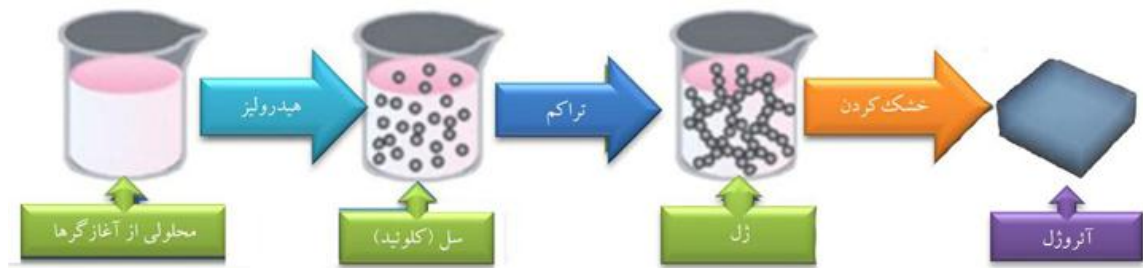
فرآیند سل-ژل یک روش شیمیایی مرطوب<sup>۳</sup> برای سنتز انواع نانوساختارها به ویژه نانوذرات اکسید فلزی می‌باشد. به‌طور کلی فرایند سل-ژل انتقال سیستمی از یک فاز "سل" مایع به یک فاز "ژل" جامد می‌باشد. مواد آغازین برای تهیه سل معمولاً نمک‌های فلزات معدنی یا ترکیبات آلی فلزی مانند آلکوکسیدهای فلزی می‌باشند. در این روش پیش ماده مولکولی (معمولاً آلکوکسید فلزی) در معرض یک سری واکنش‌های هیدرولیز و پلیمری شدن قرار می‌گیرد تا یک سوسپانسیون کلوییدی یا یک سل را تشکیل دهد. سپس سل ایجاد شده در یک قالب ریخته شده و ژل مرطوبی شکل می‌گیرد. ژل ایجاد شده با خشک کردن و فراورش حرارتی به ذرات شیشه‌ای یا سرامیکی متراکم تبدیل می‌شود. اگر در شرایط فوق بحرانی مایع موجود در یک ژل مرطوب خارج شود، ماده‌ای به سرعت متخلخل و با دانسیته فوق‌العاده اندک موسوم به آئروژل<sup>۴</sup> به‌دست می‌آید (طرح ۱-۱). فراوری نانوذرات به روش سل-ژل قابلیت ایجاد قطعات ارزان قیمت را دارا می‌باشد [۱۳].

<sup>1</sup> Vapor deposition

<sup>2</sup> Sol-gel

<sup>3</sup> Wet chemical method

<sup>4</sup> Aerogel



طرح (۱-۱): نمای کلی مراحل مختلف واکنش سل-ژل [۱۳].

### ۱-۱-۵- نانوذرات اکسید فلزی

اکسیدهای فلزی نقش بسیار ضروری در بسیاری از زمینه‌های علم شیمی، فیزیک و مواد بازی می‌کنند. اکسیدهای فلزی کاربردهای صنعتی مختلفی دارند. به عنوان مثال در مدارهای میکروالکترونیک، حسگرها، وسیله‌های پیزوالکتریک، پیل‌های سوختی، پوشش‌ها برای محافظت سطوح از خوردگی و به عنوان کاتالیست به کار گرفته می‌شوند. نانوذرات اکسید فلزی مختلفی مانند  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  به عنوان پرکننده‌های معدنی درون بسترهای پلیمری به کار گرفته شده‌اند [۱۴].

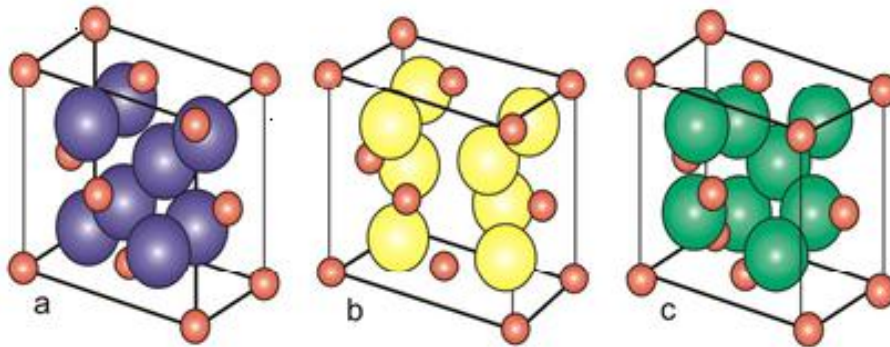
### ۱-۱-۶- نانو ذره زیرکونیا (زیرکونیوم اکسید)

زیرکونیا، یک اکسید فلزی سفید و شفاف می‌باشد که دارای ویژگی‌هایی مانند سختی بالا، هدایت گرمایی پایین، مقاومت خوردگی و قدرت کششی بالا می‌باشد. زیرکونیای خالص در دمای تعادل دارای سه فاز بلوری است. در دماهای حدوداً کمتر از  $1170^\circ\text{C}$  به فرم مونوکلینیک، در محدوده دمایی  $1170^\circ\text{C}$  -  $2370^\circ\text{C}$  به فرم چهاروجهی و در دماهای بالاتر از  $2370^\circ\text{C}$  به فرم مکعبی می‌باشد (شکل ۱-۲). فازهای چهاروجهی و مکعبی در زیرکونیای درشت دانه خالص ناپایدار می‌باشند، این امر مایه تاسف است زیرا فازهای چهاروجهی و مکعبی نسبت به مونوکلینیک برای کاربردهای صنعتی باارزش‌تر هستند. در نتیجه برای افزایش پایداری آن‌ها، بعضی از کاتیون‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی (مانند  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  و یون‌های فلزات کمیاب مانند  $\text{Y}^{3+}$  و  $\text{Sc}^{3+}$ ) به درون زیرکونیا دوپه شده‌اند. از میان سه فاز بلوری زیرکونیا، فاز مکعبی، رسانایی یونی اکسیژن و پایداری شیمیایی بیشتری، در گستره وسیعی از دما و فشار جزیی اکسیژن، نسبت به دو فاز دیگر دارد. به همین دلیل انتخاب مناسبی برای کاربردهایی مانند تولید حسگرهای اکسیژنی، پیل‌های سوختی و ساخت غشا برای جداسازی اکسیژن می‌باشد. همچنین زیرکونیا به دلیل داشتن سطحی با ماهیت هم اسیدی و هم بازی و عملکردی کاهشی، به طور گسترده در بسیاری از واکنش‌ها به عنوان کاتالیست بکار گرفته می‌شود. از سویی دیگر، سرامیک‌های پلی کریستال زیرکونیوم اکسید چهار وجهی به خاطر ویژگی‌های خوب مکانیکی و الکتریکی توجه ویژه‌ای را جلب کرده است. بنابراین فازهای دما بالای زیرکونیوم اکسید (چهاروجهی و مکعبی)، به خاطر داشتن رسانایی یونی اکسیژن بالا، برای کاربردهای مهندسی شیمی در دماهای پایین، در حسگرهای اکسیژن، الکترولیت‌های جامد و الکترودهای سلول سوختی مفید می‌باشند. همچنین نانوذرات زیرکونیا به دلیل

هدایت گرمایی پایین، در موتورهای دیزلی و موشک‌ها به کار می‌روند. کاهش اندازه ذرات به زیر ۱۰۰ نانومتر باعث ایجاد نانوذرات با ویژگی‌های برتر الکتریکی، حرارتی، نوری و مکانیکی می‌شود.

هر یک از فازهای دمایی بالای زیرکونیا نیز به روش‌های گوناگونی می‌تواند سنتز شود. فاز مکعبی زیرکونیا بسیار سخت سنتز می‌شود زیرا واکنش‌هایی که برای تولید آن استفاده می‌شود مخلوطی از فازهای زیرکونیا را ایجاد می‌کند. با این وجود از روش‌های تخریب گرمایی، تبخیر شیمیایی و سل-ژل برای سنتز آن استفاده می‌شود.

از نظر ساختاری زیرکونیا شامل مراکز زیرکونیوم با عدد کوئوردیناسیون ۷ می‌باشد. به سبب خصلت‌های خوب فیلم زیرکونیا مانند ضریب شکست بالا، انرژی شکاف نوری بزرگ و شفافیت بالا در ناحیه مرئی و مادون قرمز نزدیک، به‌طور گسترده در زمینه‌های نوری از جمله آینه‌های با بازتاب بالا و دستگاه‌های الکترونوری فعال استفاده می‌شوند. زیرکونیا یکی از اکسیدهای فلزات واسطه پر کاربرد در زمینه‌های نوری می‌باشد [۲۲-۱۵].



شکل (۱-۲): ساختارهای بلوری (a) مونوکلینیک، (b) چهاروجهی و (c) مکعبی [۲۲].

## ۲-۱- اصلاح سطحی نانوذرات

امروزه نانوذرات به‌عنوان عامل تقویت کننده در ساختار بسیاری از نانوکامپوزیت‌ها به کار می‌روند، اما مشکلی که با اضافه شدن نانوذرات به بستر پلیمرها ایجاد می‌شود این است که به دلیل عدم تطابق با پلیمر و بزرگ بودن نسبت سطح به حجم، تمایل زیادی دارند که از طریق پیوندهای شیمیایی یا نیروهای فیزیکی یکدیگر را جذب کنند و ذرات بزرگتری را ایجاد نمایند تا انرژی سطحی بالای خود را کاهش دهند که این امر منجر به تجمع و انباشتگی می‌شود. برای مثال، مخلوط فیزیکی پلیمرهای آب‌گریز (مانند پلی‌استایرن یا پلی‌پروپیلن) با ذرات معدنی آب‌دوست باعث جدایی فاز و تجمع ذرات می‌شود که نهایتاً منجر به کاهش ویژگی‌های مکانیکی، نوری، الکتریکی و سایر ویژگی‌های نانوکامپوزیت حاصل می‌شود. به همین دلیل اصلاح سطحی نانوذرات توجه زیادی از دانشمندان را به خود جلب کرده است. پس برای بهبود پراکندگی نانوذرات در بستر پلیمری، ضروری است که اصلاح سطحی ذرات شامل مولکول‌های سورفکتانت پلیمر یا دیگر اصلاح کننده‌ها یک دافعه شدید بین نانوذرات ایجاد کند. اصلاح سطحی به روش‌های مختلفی صورت می‌گیرد که در ادامه بررسی می‌شوند [۲۳-۲۵].