

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

اصلاح سطح نانوذرات  $\text{SiO}_2$  به وسیله ترکیبات زیست تخریب پذیر و زیست سازگار  
سیتریک اسید و پلی (وینیل الکل) و استفاده از آنها به منظور ساخت و شناسایی  
نانو کامپوزیت های جدید بر پایه پلی (آمید-ایمید) های زیست فعال

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی-پلیمر

مرضیه شاهرخ پور

استاد راهنما

پروفسور شادپور ملک پور

۱۳۹۳



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی-پلیمر مرضیه شاهرخ پور

تحت عنوان

**اصلاح سطح نانوذرات  $\text{SiO}_2$  به وسیله ترکیبات زیست تخریب پذیر و زیست سازگار  
سیتریک اسید و پلی (وینیل الکل) و استفاده از آنها به منظور ساخت و شناسایی  
نانو کامپوزیت های جدید بر پایه پلی (آمید-ایمید) های زیست فعال**

در تاریخ ۱۳۹۳/۹/۱۲ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

پروفسور شادپور ملک پور

۱-استاد راهنمای پایان نامه

دکتر کاظم کرمی

۲-استاد مشاور پایان نامه

پروفسور حسن حدادزاده

۳-استاد داور

دکتر امیر عبدالملکی

۴-استاد داور

دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

## تقدیر و شکر

خداوندا! بهترین ستایشم برای توست. تویی که بودنت راحتی با ندیدنت باور دارم. خداوندی که حس بودنش تنها پناه خستگی ام می باشد و میدانم نخواهی مرا می شنود. خداوندا! این بنده حقیر در آستان مقدست به بندگی ات افتخار می کند و پیشانیش را به خاک درگاهت می ساید.

صمیمانه ترین سپاس ها را ناچار آنان که همیشه از محبتشان برخوردار بودم و از صمیم قلب دوستشان دارم:

تکیه گاهم: پدرم

مهربان ترین فرشته زمینی: مادرم

و برادر عزیزم می کنم.

در زیر این طاق بلند آموختن و معرفت طلبی کیسایی است که در بهترین روزگار جوانیم، استاد بزرگوارم جناب آقای پروفیسور شاد پور ملک پور بر من ارزانی داشتند بنابراین هر لحظه به پاس شکر، به یاد ایشان خواهم بود. از جناب آقای دکتر کریمی که مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند، نهایت شکر و سپاس را دارم. همچنین از پروفیسور حسن حدادزاده و دکتر امیر عبدالملکی که زحمت قرائت و داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند سپاسگزارم.

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

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم که از نگاهشان  
صلابت، از رفتارشان محبت و از  
صبرشان ایستادگی را آموختم.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هشت
فهرست شکل‌ها و طرح‌ها	یازده
فهرست جدول‌ها	سیزده
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه	
۱-۱-۱- نانو تکنولوژی	۲
۱-۱-۱- مقدمه	۲
۱-۱-۲- نانومواد و طبقه بندی آنها	۳
۱-۱-۳- کاربردهای نانومواد	۳
۱-۱-۴- نانوذرات و خواص آنها	۴
۱-۱-۵- سنتز نانوذرات	۵
۱-۱-۶- سیلیس	۶
۱-۱-۷- ساختار شیمیایی نانو سیلیس	۷
۱-۱-۸- اصلاح سطح نانوذرات سیلیس	۷
۱-۱-۹- ستیریک اسید به عنوان اصلاح کننده سطح	۸
۱-۱-۱۱- پلی (وینیل الکل) به عنوان یک اصلاح کننده سطح	۹
۲-۱- آمینو اسیدها	۱۰
۲-۱-۱- مقدمه‌ای بر آمینو اسیدها	۱۰
۲-۲-۱- ساختار آمینو اسیدها	۱۰
۳-۱- پلیمر	۱۱
۳-۱-۱- مقدمه	۱۱
۳-۲-۱- طبقه بندی پلیمرها	۱۲
۳-۳-۱- پلی (آمید-ایمید)	۱۴

۱۵	۴-۳-۱- پلیمرهای زیست تخریب پذیری
۱۶	۴-۱- مایعات یونی
۱۶	۱-۴-۱- معرفی و بررسی خواص آنها
۱۷	۲-۴-۱- کاربرد مایعات یونی
۱۸	۵-۱- نانو کامپوزیت ها
۱۸	۱-۵-۱- مقدمه
۱۸	۲-۵-۱- نانو کامپوزیت های غیر پلیمری
۱۸	۳-۵-۱- نانو کامپوزیت های پلیمری
۱۸	۴-۵-۱- خواص و کاربرد نانو کامپوزیت های پلیمری
۱۹	۶-۱- هدف
۲۰	۱-۲- مواد شیمیایی
۲۰	۲-۲- دستگاه های شناسایی و تجهیزات
۲۱	۳-۲- تهیه نانو کامپوزیت های (PAI)/ نانو ذرات سیلیس اصلاح شده با سیتریک اسید
۲۱	۱-۳-۲- تهیه دی اسید <i>N</i> -تری ملیتیل ایمیدو- <i>L</i> -متیونین (DA)
۲۲	۲-۳-۲- تهیه پلی (آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی آمین آروماتیک ۴،۴'-دی آمینو دی فنیل اتر با DA از طریق پلیمر شدن تراکمی
۲۲	۳-۳-۲- اصلاح سطح نانو ذرات SiO <sub>2</sub> با CA به عنوان معرف اصلاح کننده (SiO <sub>2</sub> /CA)
۲۳	۴-۳-۲- تهیه نانو کامپوزیت های (PSCN)s PAI-SiO <sub>2</sub> /CA NCs
۲۳	۴-۲- تهیه نانو کامپوزیت های (PAI)/ نانو ذرات سیلیس اصلاح شده با PVA
۲۳	۱-۴-۲- تهیه دی اسید <i>N</i> -تری ملیتیل ایمیدو- <i>L</i> -متیونین (DA)
۲۳	۲-۴-۲- تهیه پلی (آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی آمین آروماتیک ۴،۴'-دی آمینو دی فنیل اتر با DA از طریق پلیمر شدن تراکمی
۲۳	۳-۴-۲- اصلاح سطح نانو ذرات سیلیس با PVA (SiO <sub>2</sub> -PVA)
۲۳	۴-۴-۲- تهیه نانو کامپوزیت های (PSiPN)s PAI/SiO <sub>2</sub> -PVA
۲۵	۱-۱- تهیه نانو کامپوزیت های پلی (آمید-ایمید)/ نانو ذرات سیلیسی اصلاح شده با سیتریک اسید
۲۵	۱-۱-۳- تهیه دی اسید مشتق شده از آمینو اسید <i>L</i> -متیونین
۲۵	۲-۱-۳- تهیه پلی (آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی آمین آروماتیک ۴،۴'-دی آمینو دی فنیل اتر و دی اسید <i>N</i> -تری ملیتیل ایمیدو
۲۷	<i>L</i> -متیونین



۲۸	۳-۱-۳- اصلاح سطح نانوذرات سیلیس با سیتریک اسید .....
۳۳	۳-۱-۴- تهیه PAI-SiO <sub>2</sub> /CA NCs .....
۴۰	۳-۲-۲- تهیه نانو کامپوزیت های پلی (آمید-ایمید) تقویت شده توسط نانوذرات سیلیس اصلاح شده با PVA .....
۴۰	۳-۲-۱- تهیه دی اسید مشتق شده از آمینو اسید L-متیونین .....
۴۰	۳-۲-۲- تهیه پلی (آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی آمین آروماتیک ۴،۴-دی آمینو دی فنیل اتر و دی اسید N-تری ملیتیل ایمیدو L-متیونین .....
۴۰	۳-۲-۳- اصلاح سطح نانوذرات سیلیس با پلی (وینیل الکل) .....
۴۴	۳-۲-۴- تهیه PAI-SiO <sub>2</sub> /CA NCs .....
۴۹	۳-۳- جمع بندی کلی نتایج .....
۵۰	۳-۶- آینده نگری .....
۵۱	فهرست علائم اختصاری .....
۵۲	مراجع .....
۵۷	چکیده انگلیسی .....

## فهرست طرح‌ها و شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): طبقه بندی نانومواد، (a) نانوذره‌ها، (b) نانولوله‌ها و (c) نانوصفحات	۳
طرح (۱-۱): گروه‌های سیلانولی و سیلوکسان در سطح نانوذرات	۷
طرح (۲-۱): سیتریک‌اسید	۹
طرح (۳-۱): پلی (وینیل الکل)	۱۰
طرح (۴-۱): ساختمان کلی آمینواسید	۱۱
طرح (۵-۱): نمونه‌هایی از واکنش پلیمر شدن افزایشی	۱۳
طرح (۶-۱): نمونه‌هایی از واکنش پلیمر شدن تراکمی	۱۳
طرح (۷-۱): کوپلیمرهای حاصل از مونومرهای A و B	۱۴
طرح (۸-۱): بعضی از آنیون‌ها و کاتیون‌های تشکیل دهنده‌ی مایعات یونی	۱۶
طرح (۹-۱): ساختار تترابوتیل آمونیوم برومید	۱۷
شکل (۱-۳): مراحل تهیه DA فعال نوری	۲۶
طرح (۱-۳): طیف DA FT-IR	۲۶
طرح (۲-۳): واکنش تهیه PAI فعال نوری	۲۷
شکل (۲-۳): طیف PAI FT-IR	۲۸
طرح (۳-۳): اصلاح سطح نانوذرات سیلیس توسط CA	۲۹
شکل (۳-۳): طیف‌های FT-IR مربوط به $SiO_2$ (a)، TSC (b)، $SiO_2/CA$ (c)	۳۰
شکل (۴-۳): الگوی XRD مربوط به (a) نانوذرات سیلیس، $SiO_2/CA$ (b)، CA (c) و TSC (d)	۳۱
شکل (۵-۳): تصاویر FE-SEM و هیستوگرام $SiO_2/CA$	۳۱
شکل (۶-۳): تصاویر TEM و هیستوگرام $SiO_2$ (c)، $SiO_2/CA$ (a,b)	۳۲
شکل (۷-۳): آنالیز حرارتی $SiO_2$ (a)، $SiO_2/CA$ (b)	۳۳
طرح (۴-۳): واکنش تهیه نانوکامپوزیت‌های PSCN	۳۴
شکل (۸-۳): طیف‌های FT-IR مربوط به PAI (a)، PSCN ۵٪ (b)، PSCN ۱۰٪ (c)، PSCN ۱۵٪ (d)	۳۵
شکل (۹-۳): طیف XRD مربوط به PAI (a)، $SiO_2/CA$ (b)، PSCN ۱۰٪ (c) و PSCN ۱۵٪ (d)	۳۶
شکل (۱۰-۳): تصاویر FE-SEM مربوط به PAI (a,b)، PSCN ۵٪ (c,d)، PSCN ۱۰٪ (e,f) و PSCN ۱۵٪ (g,h)	۳۷
شکل (۱۱-۳): نمودار هیستوگرام و تصاویر TEM PSCN PAI ۱۵٪	۳۸
شکل (۱۲-۳): آنالیز حرارتی PAI خالص و نانوکامپوزیت با درصدهای مختلف از نانوذرات $SiO_2/CA$	۳۹
طرح (۵-۳): اصلاح سطح نانوذرات $SiO_2$ با PVA	۴۰
شکل (۱۳-۳): طیف‌های FT-IR (KBr) مربوط به $SiO_2$ (a)، PVA (b)، $SiO_2-PVA$ (c)	۴۱

- شکل (۳-۱۴): الگوی پراکندگی XRD  $\text{SiO}_2$  (a) خالص، PVA (b) و  $\text{SiO}_2$ -PVA (c) ..... ۴۲
- شکل (۳-۱۵): تصاویر FE-SEM و هیستوگرام  $\text{SiO}_2$ -PVA ..... ۴۲
- شکل (۳-۱۶): تصاویر TEM و هیستوگرام مربوط به  $\text{SiO}_2$ -PVA (a, b)،  $\text{SiO}_2$  (c) ..... ۴۳
- شکل (۳-۱۷): آنالیز TGA  $\text{SiO}_2$  (a) خالص،  $\text{SiO}_2$ -PVA (b) ..... ۴۴
- طرح (۳-۶): واکنش تهیه PSiPN ..... ۴۵
- شکل (۳-۱۸): طیف‌های FT-IR PAI (a)، PSiPN ۳% (b)، PSiPN ۶% (c) و PSiPN ۹% (d) ..... ۴۶
- شکل (۳-۱۹): الگوی پراکندگی XRD PAI (a)، PSiPN (۶%) (b) و PSiPN (۹%) (c) ..... ۴۶
- شکل (۳-۲۰): تصاویر FE-SEM مربوط به PAI (a,b)، PSiPN (۳%) (c,d)، PSiPN (۶%) (e,f) و PSiPN (۹%) (g,h) ..... ۴۶
- ..... ۴۷
- شکل (۳-۲۱): نمودار هیستوگرام و تصاویر TEM مربوط به PSiPN ۹% ..... ۴۸
- شکل (۳-۲۲): آنالیز TGA پلی (آمید-ایمید) و نانوکامپوزیت‌های ۶ و ۹ درصد وزنی ..... ۴۸

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۳۹	جدول (۱-۳): داده‌های آنالیز حرارتی, PAI (۱۵٪/۱۰٪) PSCN
۴۹	جدول (۲-۳): داده‌های آنالیز حرارتی پلی (آمید-ایمید) و نانو کامپوزیت‌های ۶ و ۹ درصد وزنی

## چکیده

در طی پروژه تحقیقاتی اول، برای کاهش تجمع نانوذرات سیلیس، برای اولین بار سطح این نانوذرات با سیتریک اسید زیست سازگار اصلاح شد. در ادامه، پلی (آمید-ایمید) از طریق پلیمر شدن تراکمی دی آمین آروماتیک ۴،۴-دی آمینو دی فنیل اتر و دی اسید  $N$ -تری ملیتیل ایمیدول-متیونین در حضور تترابوتیل آمونیوم برمید به عنوان حلال و تری فنیل فسفیت به عنوان عامل متراکم کننده سنتز شد. سپس نانو کامپوزیت های فعال نوری جدید پلی (آمید-ایمید) / سیلیس تحت تابش فراصوت که به عنوان یک روش سریع، کم هزینه و دوستدار محیط زیست شناخته شده است، سنتز شدند. از روش های مختلفی مانند تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، طیف سنجی پراکندگی پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی نشر زمینه (FE-SEM) و آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) برای بررسی نانو سیلیس اصلاح شده و نانو کامپوزیت ها استفاده شد. با مقایسه نمودار آنالیز حرارتی نانوذرات  $\text{SiO}_2$  خالص با نانوذرات اصلاح شده، وجود سیتریک اسید بر روی نانوذرات اثبات شد. در پروژه دوم، ابتدا سطح نانوذرات سیلیس به وسیله پلی (وینیل الکل) اصلاح شد. سپس بستر پلی (آمید-ایمید) از طریق پلیمر شدن تراکمی ذکر شده در بالا سنتز شد و با وارد کردن درصدهای وزنی متفاوت از نانوذرات سیلیس اصلاح شده در این بستر پلیمری، نانو کامپوزیت های با خواص بهبود یافته سنتز گردیدند. این فرآیند نیز تحت تابش امواج فراصوت انجام گرفت. نانو کامپوزیت های به دست آمده با آنالیزهای FT-IR، XRD، TGA، FE-SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفتند. تصاویر TEM نانو کامپوزیت های به دست آمده نشان می دهند که نانوذرات اصلاح شده به طور یکنواخت در ماتریس پلیمر پراکنده شده اند. داده های TGA نشان می دهند که خواص حرارتی نانو کامپوزیت ها نسبت به پلیمر خالص افزایش یافته است.

## کلمات کلیدی:

نانوذرات سیلیس، امواج فراصوت، پلی (آمید-ایمید)، اصلاح سطح، نانو کامپوزیت

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱-نانتکنولوژی

##### ۱-۱-۱-مقدمه

در سال ۱۹۵۹ میلادی ریچارد فاینمن<sup>۱</sup> برنده جایزه نوبل فیزیک که ملقب به پدر علم نانتکنولوژی است، بیان کرد که فضای زیادی در پایین وجود دارد<sup>۲</sup> و همین جمله پایه علم نانتکنولوژی شد. او پیشنهاد کرد که می‌توان اتم‌های مجزا را دستکاری کرد و مواد و ساختارهای کوچکی را که خواص متفاوتی دارند، تولید نمود. در دهه ۱۹۸۰ با ساخت میکروسکوپ‌های تونلی روبشی<sup>۳</sup> و نیروی اتمی<sup>۴</sup> که مکمل میکروسکوپ‌های قبلی بودند رشد شگرفی در زمینه تحقیقات نانتکنولوژی ایجاد شد. پس از برپایی اولین موسسه ملی نانتکنولوژی آمریکا (NNI)<sup>۵</sup> در سال ۲۰۰۰، واژه‌های نانتکنولوژی، علم نانو و مهندسی نانو بطور گسترده مورد استفاده قرار گرفتند [۱].

نانتکنولوژی عبارت از تحقیقات و فناوری در سطوح اتم‌ها، مولکول‌ها و ابرمولکول‌هایی در محدوده یک تا ۱۰۰ نانومتر است. در حقیقت می‌توان گفت نانتکنولوژی تولید کارآمد مواد و دستگاه‌ها و سیستم‌ها با کنترل ماده در مقیاس طولی نانومتر و بهره‌برداری از خواص نوظهوری است که در مقیاس نانو توسعه یافته‌اند. نانتکنولوژی، جنبه چندرشته‌ای دارد این بدان معناست که نیروی متخصص نانتکنولوژی باید دارای بینش وسیعی از مفاهیم

<sup>1</sup> Richard Feynman

<sup>2</sup> There is a plenty of room at the bottom

<sup>3</sup> Scanning tunneling microscopy

<sup>4</sup> Atomic force microscopy

<sup>5</sup> National Nanotechnology Initiative

زیست‌شناسی، فیزیک، شیمی، اصول مهندسی طراحی و محصولات باشد زیرا این علم رشته‌ی جدیدی نیست بلکه رویکرد جدیدی در تمام رشته‌هاست که تمام عرصه‌های مختلف علم و فناوری را در برمی‌گیرد [۲].

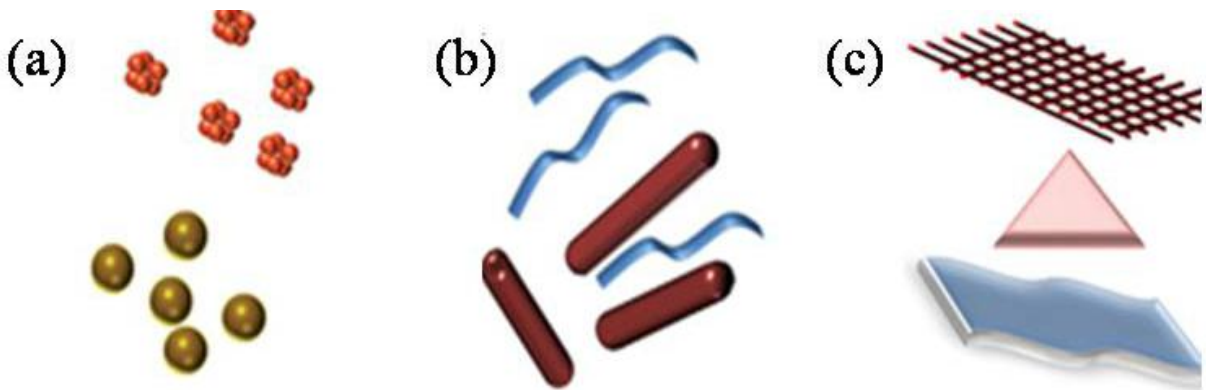
### ۱-۱-۲- نانومواد و طبقه‌بندی آنها

کلمه نانو از لغت یونانی دو آرف<sup>۱</sup> به معنی کوچک گرفته شده است و معادل یک میلیارد متر است. این مقدار حدوداً چهار برابر قطر یک اتم است. یک جسم ۱۰ نانومتری هزار برابر کوچکتر از قطر یک موی انسان است. با تولید مواد در مقیاس نانو 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. نانومواد را براساس بعدهایی که در گستره نانو دارند می‌توان به سه دسته تقسیم نمود:

۱) نانوذره‌ها: موادی که در این دسته قرار می‌گیرند هر سه بعدشان در مقیاس نانو می‌باشد نانوذرات فلزی و اکسیدهای فلزی در این گروه قرار دارند.

۲) نانولوله‌ها: هنگامی ماده جزء نانولوله‌ها دسته‌بندی می‌شود که دو بعد در مقیاس نانو داشته باشد و بعد سوم بزرگتر از بقیه باشد، که شامل نانولوله‌های کربنی<sup>۲</sup>، نانومیله‌ها و نانوسیم‌ها می‌باشد.

۳) نانوصفحات: نانوصفحات نانو ساختارهای یک بعدی هستند یعنی تنها یک بعدشان در محدوده‌ی نانومتر قرار دارد، مانند: ورقه‌های خاک رس [شکل (۱-۱)] [۳].



شکل (۱-۱): طبقه بندی نانومواد، (a) نانوذره‌ها، (b) نانولوله‌ها و (c) نانوصفحات [۳].

### ۱-۱-۳- کاربردهای نانومواد

وقتی مواد در سایز نانو سنتز می‌شوند رفتاری کاملاً متفاوت از همتای حجیم خود نشان می‌دهند و دارای ویژگی‌های شیمیایی، گرمایی، الکتریکی و مکانیکی منحصر به فردی می‌باشند که سبب ایجاد کاربردهای متنوع از آنها شده که برخی از این کاربردها به این شرح می‌باشند:

❖ جذب فلزات سنگین از پساب‌ها: حضور آلاینده‌ها و فلزات سنگین در پساب‌ها باعث ایجاد خطرات جدی برای سلامتی انسان‌ها شده است در نتیجه، محققان به فکر استفاده از نانو ساختارهای توسعه یافته‌ای که

<sup>1</sup> Dwarf

<sup>2</sup> Carbon nanotubes

ویژگی مورد نیاز را داشته باشند افتادند. این مواد به دلیل دارا بودن مساحت سطحی بالا با حفرات معمول توانایی استخراج فلزات سنگین را از پساب ها دارند. همچنین از این نانو ساختارها به عنوان حسگرهای فعال برای تشخیص فلزات استفاده می شوند.

❖ عوامل ضد ویروسی و قارچی: با توجه به مقاومت باکتری ها و قارچ ها در برابر آنتی بیوتیک های موجود استفاده از نانو مواد با خاصیت ضد میکروبی افزایش چشم گیری یافته است. به عنوان مثال، خواص آنتی-بیوتیک نقره از مدت ها قبل شناخته شده است اما اخیراً به دلیل ساخته شدن به صورت نانو ذرات و در نتیجه افزایش خاصیت آنتی بیوتیکی آنها، استفاده از این نانو ذرات افزایش یافته است [۴،۵].

❖ علوم پزشکی: امروزه از نانو تکنولوژی در دارورسانی به بافت ها، ساخت اعضای مصنوعی و کلاً در تشخیص و درمان بیماری ها استفاده می شود. به عنوان مثال، نانو لوله ها و نانوالیاف می توانند وارد چرخه عملکردی سلول شوند تا نقش تعیین کننده در تشخیص رفتار سلول داشته باشند یا جایگزین بعضی فعالیت های اجزا سلول شوند تا درمان موثر صورت گیرد.

❖ صنعت ساختمان: صنعت ساختمان به علت نیاز خود به مواد مقاوم و مستحکم از مصرف کنندگان مهم نانو مواد می باشد. استفاده از نانو مواد در سیمان و بتن باعث بهبود خواص مکانیکی آنها شده و همچنین از نفوذ عوامل مخرب خارجی به داخل بتن و تخریب آنها جلوگیری می کنند [۶،۷].

#### ۱-۱-۴- نانو ذرات و خواص آنها

همانگونه که در قبل اشاره شد نانو ذرات دسته ای از نانو مواد هستند که هر سه بعد آنها در مقیاس نانومتری می باشد. زمانی که اندازه ی ذرات از میکرومتر به نانومتر کاهش یابد، برخی خواص فیزیکی، شیمیایی و ساختاری آنها مانند هدایت الکتریکی<sup>۱</sup>، سختی<sup>۲</sup>، مساحت سطح فعال، واکنش پذیری شیمیایی و فعالیت بیولوژیکی تغییر می کند. یکی از مهمترین خواص نانو ذرات، نسبت سطح به حجم بالا در آنهاست یعنی اتم های موجود در سطح، کسر بالایی از اتم های یک ذره نانومتری را تشکیل می دهند. با توجه به تعریف نانو ذرات 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 می دهد. نانو ذرات دارای شکل هندسی تقریباً یکنواختی می باشند که متأثر از پارامترهایی مانند ترکیب شیمیایی، خواص و روش تولید است. در نتیجه، این شکل هندسی به همراه اندازه کوچک و نسبت سطح به حجم بالا باعث شده که نانو ذرات خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی را به نمایش گذارند که به وضوح از شکل توده<sup>۳</sup> آنها متفاوت می باشد. در سال های اخیر، استفاده از نانو ذرات بسیار مورد توجه قرار گرفته است که علت این امر، ویژگی های مقاومتی آنهاست. نانو ذرات بیشترین کاربرد را به عنوان ماده تقویت کننده در

<sup>1</sup> Electrical conductivity

<sup>2</sup> Hardness

<sup>3</sup> Bulk



نانوکامپوزیت‌ها دارند و باعث افزایش و بهبود استحکام کششی ماتریس می‌شوند. همچنین این ذرات در زمینه‌های گوناگون دیگر مانند انواع ساینده‌ها، رنگ‌ها، لایه‌های محافظتی جدید و بسیار مقاوم برای شیشه‌ها و عینک‌ها (ضدجوش و نشکن)، کاشی‌ها و در حفاظ‌های الکترومغناطیسی شیشه‌های اتومبیل، پوشش‌های ضد نوشته برای دیوارها، پوشش‌های سرامیکی برای افزایش استحکام سلول‌های خورشیدی، روان‌کننده‌ها، ترکیبات کاتالیستی، میکروالکترونیک‌ها، رنگدانه‌ها، پزشکی و داروسازی، چسب‌ها، روکش‌ها و جاذب‌های فرابنفش نیز استفاده‌های فراوانی دارند. نانوذرات در حال حاضر از طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند، معمول‌ترین آنها نانوذرات سرامیکی، فلزی، پلیمری و نانو ذرات نیمه رسانا هستند. نانوذرات نیمه رسانا که به آنها نقاط کوانتومی هم می‌گویند، می‌توانند بر حسب ولتاژ اعمال شده، به انعکاس، انکسار یا جذب نور پردازند. این دسته از نانوذرات در مصارف اپتیکی کاربرد زیادی دارند به عنوان مثال، در لیزرهای دارای طول موج‌های بسیار دقیق استفاده می‌شوند. نانوذرات سرامیکی، متداول‌ترین نانوذرات هستند که به سرامیک‌های اکسید فلزی، مانند اکسیدهای تیتانیوم، روی، آلومینیوم، آهن و نانوذرات سیلیستی 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. یکی از خواص کامپوزیت-های 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 به دلیل ممانعت خوبی که در مقابل تداخل الکترومغناطیسی به وجود می‌آورند، می‌توانند در رایانه‌ها و تجهیزات الکترونیکی به کار روند [۸].

#### ۱-۱-۵- سنتز نانوذرات

روش‌های تولید نانوذرات بسیار متنوع می‌باشند که این روش‌ها اساساً به سه دسته سنتز شیمیایی، چگالش از یک بخار و فرآیندهای حالت جامد مانند آسیاب کردن تقسیم می‌شوند:

##### (۱) سنتز شیمیایی

روش سنتز شیمیایی شامل رشد نانوذرات در محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها 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 پر حجم هستند، اما آلودگی حاصل از آنها می‌تواند یک مشکل باشد. روش سل-ژل<sup>۱</sup> نمونه‌ای از این روش است که یک فرایند شیمیایی مرطوب می‌باشد که به دلیل آسانی یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای تولید نانوذرات است. سل-ژل شامل

<sup>۱</sup> Sol-gel

انتقال از یک سل (ذرات بسیار ریز جامد پخش شده در یک مایع که ته‌نشین نمی‌شوند) به یک ژل (یک مایع پراکنده در بین یک زمینه جامد) می‌باشد. از مزایای ویژه‌ی این فرایند می‌توان به دمای پایین، خلوص و همگن بودن بالای محصول اشاره کرد [۹،۱۰].

## ۲) روش چگالش از بخار

این روش برای تولید نانوذرات سرامیکی فلزی و اکسید فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد 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<sup>۱</sup> (VERL)، ذوب در محیط سرماپا<sup>۲</sup> و روش سیم انفجاری جزء روش‌های چگالش از بخار محسوب می‌شوند. مهمترین مزیت این روش میزان کم آلودگی و تهیه اکسیدهای فلزی شفاف و مقاوم به خش و عیب آن هزینه‌بر بودن آن است.

## ۳) فرآیندهای حالت جامد

از روش فرآیندهای جامد (آسیاب یا پودر کردن) برای تولید نانوذراتی استفاده می‌شود که در دو روش قبلی به آسانی تولید نمی‌شوند. در این روش خواص نانوذرات حاصل، تحت تأثیر نوع ماده آسیاب‌کننده، زمان آسیاب و محیط اتمسفری آن قرار می‌گیرد [۳].

### ۱-۱-۶- سیلیس

نام سیلیس دسته‌ای از مواد با فرمول کلی  $\text{SiO}_2$  و یا  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  را در برمی‌گیرد که در دو حالت بی‌شکل و بلوری وجود دارد. با توجه به این که اکسیژن اولین عنصر و سیلیکون نیز دومین عنصر فراوان موجود در پوسته زمین هستند، شکل‌گیری سیلیس در طبیعت بسیار رایج است. سیلیس به طور طبیعی در کانی‌هایی مانند کوارتز و سنگ آتش‌زنه و در گیاهی مانند برنج وجود دارد. شکل طبیعی سیلیس بیشتر در فاز بلوری است که در آن اتم‌های اکسیژن و سیلیکون در یک الگوی تکرار شونده سه بعدی آرایش یافته‌اند. بسته به شرایط دما، فشار و درجه آبیوشی، فازهای مختلفی از سیلیسی بلوری ممکن است تشکیل شوند بنابراین، سیلیس در بیش از یک شکل یافت می‌شود. شکل بلوری سیلیس دارای نظم بالایی می‌باشد که باعث شده سطح فعالی که می‌تواند در برهمکنش‌های فیزیکی و شیمیایی شرکت کند، منحصر به سطح خارجی این ذرات بلوری باشد. بیشتر سیلیسی مصرفی در کاربردهای شیمیایی منشأ سنتزی دارد. سیلیسی سنتزی بیشتر بی‌شکل است و عواملی مانند اندازه ذرات، حجم حفره‌ها و سطح مخصوص به طور مستقل از هم قابل کنترل می‌باشند که از لحاظ تجاری مطلوب است. یکی از خواص مهم سیلیسی بی‌شکل درجه تخلخل آن می‌باشد که با افزایش تخلخل مساحت سطح در داخل ذرات آن افزایش می‌یابد. سیلیسی بی‌شکل بنا به کاربرد می‌تواند در شکل‌های مختلفی مانند الیاف، ورقه، ژل و پودر وجود داشته باشد. نانوذرات سیلیس در طبیعت اغلب به فرم کوارتز، شیشه، شن و ماسه، و غیره وجود دارند. از این نانوذرات به طور گسترده به عنوان جاذب،

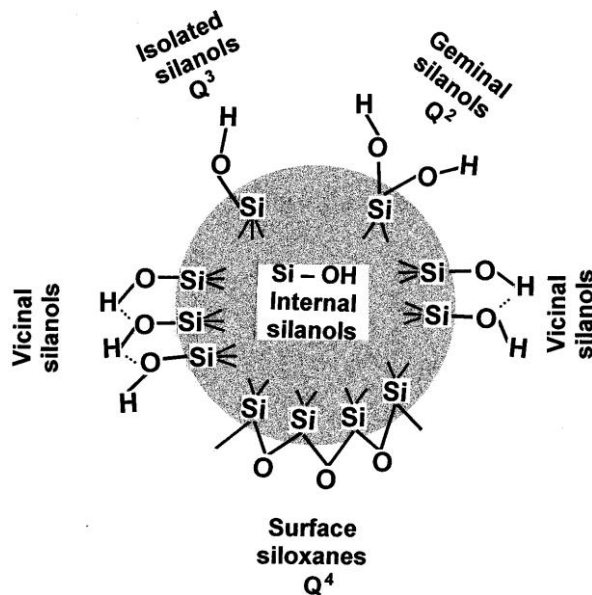
<sup>1</sup> Vacuum evaporation on running liquid

<sup>2</sup> Cryogenic melting

پرکننده برای سیستم‌های پلیمری، حامل فازی فعال در کاتالیست‌ها، صنایع غذایی، مواد آرایشی، صنایع الکترونیک، سرامیک‌ها و بسیاری از کاربردهای دیگر استفاده می‌شود.

#### ۷-۱-۱- ساختار شیمیایی نانو سیلیس

به طور کلی ساختار نانو سیلیس یک شبکه سه بعدی را نشان می‌دهد که وفور گروه‌های سیلانول و سیلوکسان تولید شده بر روی سطح، باعث ایجاد ماهیت آب‌دوست ذرات می‌شود. بر روی سطح هر ذره سیلیس سه نوع گروه سیلانول وجود دارد: گروه‌های سیلانول آزاد، گروه‌های سیلانولی که در مجاورت هم قرار دارند و درگیر پیوندهای هیدروژنی هستند و گروه‌های سیلانولی که در آنها هر اتم سیلیکون به دو گروه اکسیژن متصل است ( $\text{Si}(\text{OH})_2$ ). همانگونه که در طرح (۱-۱) مشاهده می‌شود، بر روی سطح نانوذرات، گروه‌های سیلوکسان ( $\text{Si-O-Si}$ ) نیز وجود دارند [۱۱-۱۳].



طرح ۱-۱: گروه‌های سیلانولی و سیلوکسان در سطح نانوذرات [۱۱].

#### ۸-۱-۱- اصلاح سطح<sup>۱</sup> نانوذرات سیلیس

نانوذرات سیلیس به دلیل داشتن خواص ویژه و منحصر به فردی از جمله مقاومت الکتریکی و حرارتی خوب، پایداری مکانیکی، سمیت کم و هزینه نسبتاً پایین به طور وسیعی به عنوان فاز پرکننده‌ی نانومتری در پلیمرها استفاده می‌شوند، به طوری که شاید بتوان گفت در بین فازهای پرکننده‌ی نانومتری غیر آلی که برای پلیمرها استفاده می‌شود، نانوذرات سیلیس و نیز سیلیست‌های لایه‌ای بیشترین استفاده را دارند. از خواص سیلیس می‌توان به سختی بالا، مقاومت در برابر خراش و سایش، سطح ویژه‌ی بسیار بالا و ثبات حرارتی اشاره کرد که اضافه شدن مناسب آن به زمینه‌ی پلیمری باعث بهبود قابل ملاحظه‌ی خواص پلیمر می‌شود. با این وجود، استفاده از نانوذرات سیلیس به دلیل ویژگی سطحی خاص آن در نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری با مشکلاتی همراه است [۱۴]. در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری دو پارامتر مهمی که در خواص مکانیکی و فیزیکی آنها نقش بسیار تعیین کننده‌ای دارند عبارتند از: توزیع و

<sup>۱</sup> Surface modification

پخش یکنواخت ذرات تقویت کننده در زمینه، نوع فصل مشترک بین زمینه پلیمری و ذرات تقویت کننده و نحوه اتصال آنها. به طور کلی قابلیت پخش شوندگی ارتباط معکوس با درجه توده‌ای شدن دارد به طوری که هر چه میزان توده‌ای شدن ذرات به یکدیگر کمتر باشد می‌توان قابلیت پخش شوندگی بهتری را انتظار داشت. فاکتور مهم دیگر، نوع فصل مشترک و نحوه اتصال بین زمینه پلیمری و ذرات تقویت کننده است. تفاوت‌های زیادی که در خواص پلیمر زمینه و تقویت کننده‌ی سیلیس وجود دارد می‌تواند اغلب سبب جدایش بین این دو فاز گردد. گروه‌های هیدروکسی موجود بر روی ذرات مجاور با یکدیگر پیوند هیدروژنی برقرار می‌کنند که منجر به تجمع<sup>۱</sup> نانوذرات یا کلوخه‌ای شدن آنها می‌گردد. کلوخه‌ای شدن به حالتی گفته می‌شود که ذرات دارای صفحه مشترک با یکدیگر باشند در حالی که تجمع حالتی است که ذرات و یا کلوخه‌ها تنها در یک نقطه مشترک باشند. ذرات سیلیس نیز 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 [۱۵-۱۸]. بنابراین حصول یک تفکیک خوب از نانوذرات از طریق اصلاح سطح آنها امکان پذیر خواهد بود. اصلاح سطح به دو صورت در محل<sup>۲</sup> و پسا اصلاح<sup>۳</sup> انجام می‌شود. اصلاح سطح در محل به حالتی گفته می‌شود که اتصال اصلاح کننده روی نانوذرات در حین رشد نانوکریستال‌ها کامل می‌شود. معایب این روش این است که کنترل روی رشد و شیمی سطح نانوکریستال‌ها با مشکل مواجه است. در روش پسا اصلاح، اصلاح سطح نانوذرات بعد از تشکیل آنها انجام می‌گیرد [۱۹-۲۴].

استفاده از عوامل اتصال دهنده<sup>۴</sup> متفاوت یا سورفکتانت<sup>۵</sup> های حاوی گروه‌های هیدروکسیل، سیلان<sup>۶</sup> [۲۵] و دی-اسیدها<sup>۷</sup> [۲۲] و یا حتی استفاده از ماکرومولکول‌ها، راهی برای اصلاح سطح نانوذرات می‌باشد. تا به حال در گروه تحقیقاتی ملک‌پور از اصلاح کننده‌های متفاوتی مانند دی‌کربوکسیلیک اسیدهای زیست‌سازگار حاوی آمینواسیدهای مختلف لوسین، فنیل‌آلانین، متیونین و والین برای بالا بردن خواص نانوذرات استفاده شده است. اما برای اولین بار در این گروه از سیتریک‌اسید (CA) و پلی(وینیل الکل) (PVA) به عنوان اصلاح کننده‌های سطح نانوذرات سیلیس استفاده شد.

#### ۱-۹-۱- سیتریک‌اسید به عنوان اصلاح کننده سطح

در اواخر قرن نوزدهم برای نخستین بار از محیط کشت پنی‌سیلیوم، CA ناچیزی به دست آورده شد. با وجود این که این کار در مقیاس صنعتی انجام نشد ولی زمینه تحقیقات بعدی شد. اولین فرآیند صنعتی تولید CA با آسپرژیلوس نایجر<sup>۸</sup> در سال ۱۹۱۹ در کشور بلژیک آغاز شد. در سال ۱۹۴۰ کاربرد روش کشت غوطه وری و استفاده از ملاس<sup>۹</sup> بیشتر مورد توجه قرار گرفت.

<sup>1</sup> Aggregation

<sup>2</sup> In situ

<sup>3</sup> Post modification

<sup>4</sup> Coupling agent

<sup>5</sup> Surfactant

<sup>6</sup> Silane

<sup>7</sup> Diacid

<sup>8</sup> *Aspergillus niger*

<sup>9</sup> Molasses