

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

خانم سیده مائده آزاده قهفرخی پایان نامه ۹ واحدی خود را با عنوان بررسی اثر نانوروتاکسن ها در ساخت ذرات MCM-۴۱ و SBA-۱۶ و دیگر پایه های مزوپور در سنتز و کینتیک پلی اتیلن در تاریخ ۱۳۸۹/۱۲/۱ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده، پذیرش آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد بلیمر پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر محمد علی سمسار زاده	استاد	
استاد ناظر	دکتر مهرداد منطقیان	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر محمد حسین نوید فامیلی	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر مهدی نکومنش حقیقی	استاد	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر محمد حسین نوید فامیلی	دانشیار	

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می‌باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجوی مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می‌باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب و یا نرم افزار و یا آثار ویژه حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده‌ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده‌ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت ریسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته مهندسی پلیمر است که در سال ۱۳۸۹ در دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر محمدعلی سمسارزاده از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب سیده مائده آزاده قهفرخی دانشجوی رشته مهندسی پلیمر مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: سیده مائده آزاده

تاریخ و امضا: 



دانشگاه فنی و مهندسی
گروه مهندسی پلیمر

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر

بررسی اثر نانورواکسن ها در ساخت ذرات *MCM41* و *SBA16* و

دیگر پایه های مزوپور در سنتز پلی وینیل استات

سیده مائده آزاده قهفرخی

استاد راهنما:

دکتر محمدعلی سمسارزاده

تقدیم بہ

آخرین نجات بخش ...

و بہ امید بر خاستن فریاد فرشتہ وحی در زمین و آسمان و آوردن مژدہ ظہورش .

قدردانی

ای خدا من افتخار تائیس را به حمد تو می‌کنم و به نعمت و احسانت راه حق و صواب را می‌جویم ...

در ابتدا بر خود لازم می‌دانم از استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمد علی سمسارزاده که از مساعدت‌های علمی ایشان در طی انجام این پایان-

نامه بهره‌برده قدردانی کنم.

از استاد محترم جناب آقای دکتر مهدی نکونش حقیقی و دانشجویان ایشان در پژوهشگاه پلیمر، به خاطر در اختیار نهادن تجربیات ارزشمندشان

و تهیه برخی مواد آزمایشگاهی کمال تشکر را دارم.

در پایان هم از زحمات اساتید محترم و دانشجویان صمیمی و مهربان گروه مهندسی پلیمر دانشگاه تربیت مدرس سپاسگزاری می‌نمایم.

حاصل این کار را به پدر، مادر، برادر و خواهر عزیزم تقدیم می‌نمایم.

چکیده

ذرات میانی منفذ سیلیکا دارای مساحت بسیار زیاد می باشند و به عنوان پایه کاتالیست های مختلف کاربرد زیادی دارند لذا بهبود ویژگی های ساختاری و همچنین یافتن ساختارهای جدید آن ها همواره مورد توجه بوده است. در این مطالعه نانوساختارهای جدید سیلیکا شامل MCM41 و SBA16 و ذره جدیدی با نام PBS ساخته و شناسایی گردیدند. همچنین اثر کمک عامل کنترل سطح نظیر سیکلودکسترین نوع بتا و بوتانول در ساخت این ذرات، مورد بررسی قرار گرفت. حضور سیکلودکسترین نوع بتا باعث افزایش قطر حفرات و کاهش سطح ویژه می شود. اما حضور بوتانول تنها باعث بهبود مورفولوژی ذرات گردید. کاتالیست های زیگلر ناتا به شکل $TiCl_4$ ، روی این پایه ها سنتز شدند. به منظور آشنایی با کاربرد این ذرات، سیستم پلیمریزاسیون وینیل استات انتخاب گردید. کاتالیست بر پایه MCM41 در مقایسه با پایه PBS، فعالیت بیشتری از خود نشان داد. ساختارهای خاص MCM41 و PBS می توانند در نوع و تشکیل و رشد زنجیرهای پلیمری نقش مؤثری داشته باشد. با استفاده از این کاتالیست ها، پلی وینیل استات جدیدی متفاوت با پلی وینیل استات ساخته شده تا کنون بدست آمد.

کلید واژه ها:

نانوساختار سیلیکا، سیکلودکسترین نوع بتا، نانو کاتالیست، پلیمریزاسیون

عنوان	صفحه
فهرست مطالب.....	أ.....
فهرست شکل ها.....	ث.....
فهرست جدول ها.....	ث.....
فصل 1- مقدمه.....	1.....
1-1- جامدات پر منفذ.....	2.....
2-1- ساخت جامدات میانی منفذ سیلیکا.....	5.....
1-2-1- پلیمریزاسیون سیلیکا.....	5.....
2-2-1- نقش قالب.....	6.....
3-1- روش های شناسایی ساختارهای بلوری پر منفذ.....	9.....
1-3-1- طیف سنجی پراش پرتو ایکس.....	9.....
2-3-1- بررسی حفرات به روش جذب گاز نیتروژن.....	10.....
1-2-3-1- ارزیابی داده های حاصل از جذب نیتروژن.....	11.....
فصل 2- مروری بر مطالعات انجام شده.....	16.....
1-2- ساختارهای جدید بلوری سیلیکا.....	17.....
1-1-2- ساختارهای مختلف سیلیکا از ساختار M41S.....	17.....
2-1-2- ساختارهای سیلیکا از ساختار SBA.....	19.....
2-2- ساز و کار تشکیل ساختارهای میانی منفذ.....	20.....
3-2- اثر عوامل مختلف در ساخت مواد پر منفذ سیلیکا.....	23.....
1-3-2- نوع عامل کنترل سطح.....	25.....
2-3-2- منبع سیلیکا.....	27.....
3-3-2- کمک عامل کنترل سطح.....	28.....
1-3-3-2- الکل ها.....	28.....
2-3-3-2- روتاکنن.....	29.....
4-3-2- شرایط سنتز.....	31.....
4-2- کاربردها.....	36.....
1-4-2- ساخت نانوالیاف پلی اتیلن با استفاده از نانو ساختارهای جدید سیلیکا.....	36.....
1-1-4-2- ساخت نانو الیاف پلی اتیلن با استفاده از نانوکاتالیست های زیگلا نانا.....	37.....
2-4-2- پلیمریزاسیون وینیل استات.....	39.....
5-2- مسئله تحقیق.....	40.....

41	فصل 3- تجربی.....
42	1-3- مواد.....
42	2-3- واکنش های شیمیایی.....
42	1-2-3- ساخت MCM41.....
42	1-1-2-3- روش اول.....
44	2-1-2-3- روش دوم (اثر β -Cyclodextrin).....
44	2-2-3- ساخت SBA16.....
44	1-2-2-3- روش اول.....
44	2-2-2-3- روش دوم (اثر بوتانول).....
45	3-2-3- ساخت PBS.....
45	1-3-2-3- روش اول.....
45	2-3-2-3- روش دوم (اثر β -Cyclodextrin).....
46	4-2-3- ساخت سامانه فعال کاتالیستی $\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4$
46	5-2-3- پلیمریزاسیون اتیلن.....
47	6-2-3- پلیمریزاسیون وینیل استات.....
47	3-3- آزمایش های شناسایی.....
47	1-3-3- شناسایی ساختارها.....
47	1-1-3-3- آنالیز پراش پرتو X.....
48	2-1-3-3- آنالیز جذب و دفع نیتروژن.....
49	3-1-3-3- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
50	2-3-3- شناسایی کاتالیست.....
50	1-2-3-3- طیف سنجی فلورسانس پرتو X.....
50	3-3-3- شناسایی پلیمر.....
50	1-3-3-3- طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته (NMR).....
51	2-3-3-3- گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC).....
51	3-3-3-3- آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR).....
52	4-3- آماده سازی تجهیزات برای انجام آزمایشها.....
52	1-4-3- خالص سازی گاز.....
52	2-4-3- گلاوباکس.....
52	3-4-3- کوره.....
53	4-4-3- راکتور ساخت کاتالیست.....
54	فصل 4- نتایج و بحث.....
55	1-4- ساختارهای سیلیکا.....
55	1-1-4- شناسایی ساختار MCM41.....

55 1-1-1-4 آنالیز پراش پرتو X (XRD)
57 2-1-1-4 آنالیز جذب و دفع نیتروژن
61 3-1-1-4 آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
62 2-1-4 شناسایی ساختار SBA16
62 1-2-1-4 آنالیز پراش پرتو X (XRD)
64 2-2-1-4 آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
65 3-1-4 شناسایی ساختار PBS
65 1-3-1-4 آنالیز پراش پرتو X (XRD)
66 2-3-1-4 آنالیز جذب و دفع گاز نیتروژن
70 3-3-1-4 آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
71 4-1-4 ساز و کار پیشنهادی تشکیل ساختارهای PBS
72 2-4 شناسایی کاتالیست ها
73 1-2-4 پلیمریزاسیون
73 2-2-4 پلیمریزاسیون وینیل استات
73 1-2-2-4 محاسبه درصد تبدیل
75 2-2-2-4 آنالیز گرما سنجی پویایی تفاضلی
76 3-2-2-4 آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز
79 فصل 5- نتیجه گیری و پیشنهادها برای تحقیقات آتی
80 1-5 نتیجه گیری
81 2-5 پیشنهادها برای تحقیقات آتی
82 فهرست مراجع

فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول 1-1 خلاصه ای از روش های مورد استفاده در سنتز ترکیبات جدید سیلیکا	7
جدول 1-2 تعدادی از ساختارهای جدید سیلیکا	27
جدول 2-2 انواع ساختارهای میانی منفذ ساخته شده تحت شرایط متفاوت	31
جدول 2-3 مروری بر مطالعات انجام شده در ساخت ذرات میانی منفذ با دید بررسی عوامل مؤثر در سنتز	34
جدول 2-4 مروری بر مطالعات انجام شده در ساخت پلی اتیلن با کاتالیست های هتروژن با پایه میانی منفذ	39
جدول 3-1 لیست مواد مورد استفاده در انجام این پایان نامه	43
جدول 1-4 مشخصات پیکهای XRD ساختار MCM41	56
جدول 2-4 مشخصات پیکهای XRD ساختار MCM41 همراه β CD	56
جدول 3-4 اندازه قطر نانوکانه های MCM41 به دست آمده از آنالیز XRD	57
جدول 4-4 مشخصات ساختار MCM41 محاسبه شده با استفاده از روش BET روی داده های جذب نیتروژن	59
جدول 4-5 مشخصات ساختار MCM41 محاسبه شده با استفاده از روش BJH روی داده های جذب نیتروژن	60
جدول 4-6 مشخصات پیکهای XRD ساختار SBA16	64
جدول 4-7 مشخصات ساختار PBS محاسبه شده با استفاده از روش BET روی داده های جذب نیتروژن	69
جدول 4-8 مشخصات ساختار MCM41 محاسبه شده با استفاده از روش BJH روی داده های جذب نیتروژن	70
جدول 4-9 مقدار Ti جذب شده روی سطح پایه ها	73

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل 1-1 محدوده اندازه حفرات مواد ریز، میانی و درشت منفذ سیلیکا.....	3
شکل 2-1 تعدادی از ساختارهای میانی منفذ تشکیل شده در محیط آبی (A- هگزاگونال، B- لایه ای، C- مکعبی معکوس D، Pn3m- شوارتز (Pm3m)، E- مکعبی معکوس میله مانند Ia3d، F- نماینده قسمتی از شکل C).....	7
شکل 3-1 ساختارهای متفاوت کopolymerهای قطعه‌ای مورد استفاده در ساخت SBA.....	9
شکل 4-1 الف) انواع ایزوترم های جذب، ب) گونه های مختلف حلقه های پسماند.....	13
شکل 1-2 تعدادی از ساختارهای میانی منفذ سیلیکا.....	17
شکل 2-2 تصویر SEM و TEM ساختار MCM-41.....	18
شکل 3-2 نمودار تفرق پرتو X ساختار MCM41.....	18
شکل 4-2 نمودار جذب و دفع نیترژن برای ساختار MCM41.....	19
شکل 5-2 تصویر SEM و TEM ساختار SBA-15.....	19
شکل 6-2 نمودار تفرق پرتو X ساختار SBA16.....	20
شکل 7-2 نمودار جذب و دفع نیترژن برای ساختار SBA16.....	20
شکل 8-2 طرح ساز و کار تشکیل دیوار سیلیکاتی دور قالب مواد فعال سطحی.....	22
شکل 9-2 نمای ساخت سیلیکای SBA15.....	23
شکل 10-2 ساختار حاصل با توجه به پارامتر بسته بندی.....	24
شکل 11-2 وابستگی تنش سطحی به لگاریتم غلظت برای کopolymer EO_{41} -b- BO_8 در سه دمای مختلف.....	25
شکل 12-2 تغییرات ساختارهای مایسلها به نسبت غلظت عامل کنترل سطح.....	26
شکل 13-2 دیاگرام فازی ساختار SBA15 سنتز شده در نسبت های مولی متفاوت منبع سیلیکا و بوتانول بدست آمده از اطلاعات حاصل از XRD.....	28
شکل 14-2 ساختار سیکلودکسترین نوع بتا.....	30
شکل 15-2 نمایی از کمپلکس های تشکیل شده بین CTAB و β CD.....	30
شکل 16-2 اثر دما بر اندازه مایسل ها و در نتیجه اندازه حفرات.....	32
شکل 17-2 مدل پیشنهادی برای مکانیسم ساخت SBA15 با گذشت زمان.....	33
شکل 18-2 نانوالیاف پلی اتیلن.....	37
شکل 19-2 تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/TiCl_4$ با بزرگنمایی 5000 برابر.....	38
شکل 20-2 تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $SBA16/TiCl_4$ با بزرگنمایی 10000 برابر.....	38
شکل 3-1 تصویری از کوره و لوله U شکل.....	53
شکل 1-4 طیف XRD ساختار MCM41.....	55
شکل 2-4 طیف XRD ساختار MCM41 همراه β CD.....	56
شکل 3-4 نمودار های جذب و دفع نیترژن برای ساختار MCM41.....	58
شکل 4-4 نمودار های جذب و دفع نیترژن برای ساختار MCM41 همراه با β CD.....	58
شکل 5-4 نمودار محاسباتی BET برای ساختار $MCM41 + \beta$ CD.....	59
شکل 6-4 نمودار توزیع اندازه حفرات محاسبه شده با روش BJH برای ساختار MCM41.....	60

- شکل 4-7 نمودار توزیع اندازه حفرات محاسبه شده با روش BJH برای ساختار β CD+MCM41..... 60
- شکل 4-8 تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از دو نمونه از ذرات MCM41 با بزرگنمایی متفاوت 62
- شکل 4-9 تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از دو نمونه از ذرات β CD+MCM41 با بزرگنمایی متفاوت 62
- شکل 4-10 طیف XRD ساختار SBA16 63
- شکل 4-11 طیف XRD ساختار SBA16+Butanol 64
- شکل 4-12 تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از ذرات SBA16 65
- شکل 4-13 تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از ذرات SBA16+Butanol 65
- شکل 4-14 طیف XRD ساختار PBS 66
- شکل 4-15 طیف XRD ساختار PBS همراه با β CD 66
- شکل 4-16 نمودار های جذب و دفع نیتروژن برای ساختار PBS 67
- شکل 4-17 نمودار های جذب و دفع نیتروژن برای ساختار PBS همراه با β CD 67
- شکل 4-18 نمودار محاسباتی BET برای ساختار PBS 68
- شکل 4-19 نمودار محاسباتی BET برای ساختار PBS همراه با β CD 68
- شکل 4-20 نمودار توزیع اندازه حفرات محاسبه شده با روش BJH برای ساختار PBS 69
- شکل 4-21 نمودار توزیع اندازه حفرات محاسبه شده با روش BJH برای ساختار PBS همراه با β CD 70
- شکل 4-22 تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از ذرات PBS 71
- شکل 4-23 تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از ذرات PBS همراه با β CD 71
- شکل 4-24 کمپلکس تشکیل شده از کوپلیمر و β CD 72
- شکل 4-25 نمودار درصد تبدیل بر حسب زمان پلی وینیل استات با استفاده از سامانه کاتالیستی $\text{PBS}+\text{TiCl}_4$ در دو مقدار کاتالیست 0/052 و 0/16 73
- شکل 4-26 نمودار درصد تبدیل بر حسب زمان پلی وینیل استات با استفاده از سامانه کاتالیستی $\text{MCM41}+\text{TiCl}_4$ در دو مقدار کاتالیست 0/052 و 0/16 74
- شکل 4-27 نمودار درصد تبدیل بر حسب زمان پلی وینیل استات با استفاده از سامانه های کاتالیستی $\text{PBS}+\text{TiCl}_4$ و $\text{MCM41}+\text{TiCl}_4$ در مقدار کاتالیست 0/052 74
- شکل 4-28 نمودار درصد تبدیل بر حسب زمان پلی وینیل استات با استفاده از سامانه های کاتالیستی $\text{PBS}+\text{TiCl}_4$ و $\text{MCM41}+\text{TiCl}_4$ در مقدار کاتالیست 0/1 75
- شکل 4-29 منحنی DSC پلی وینیل استات ساخته شده با سامانه کاتالیستی $\text{PBS}+\text{TiCl}_4$ 76
- شکل 1-1 نمودار DSC پلی وینیل استات 76
- شکل 4-31 طیف FTIR پلی وینیل استات ساخته شده با سامانه کاتالیستی $\text{PBS}+\text{TiCl}_4$ 77
- شکل 4-32 طیف FTIR پلی وینیل استات ساخته شده با سامانه کاتالیستی $\text{MCM41}+\text{TiCl}_4$ 78

فصل 1- مقدمه

1-1- جامدات پر منفذ

جامدات پر منفذ^۱ کاربردهای متنوعی دارند و به عنوان جاذب های سطحی، تبادل گرهای یونی و نگه دارنده^۲ کاتالیزورهای مختلف استفاده می شوند [۱]. لذا شناسایی و بهبود ساختار آن ها همواره موضوع مورد توجه بسیاری از تحقیقات بوده است.

سطح مواد پر منفذ به خاطر داشتن مساحت داخلی بسیار زیاد، بیشتر از مواد بدون حفره می باشد. لذا این مواد به عنوان پایه کاتالیزورهای مختلف کاربرد زیادی دارند، چراکه واکنش های کاتالیزوری هتروژن روی سطح رخ می دهند و سطح بالا، منجر به افزایش فعالیت این کاتالیزورها می شود. علاوه بر سطح بالای جامدات پر منفذ، ویژگی بارز دیگر، بلورینگی و نظم بالای این مواد است. یک جامد پر منفذ ایده آل باید سطح، نظم، توزیع اندازه حفرات و ضخامت دیواره آن، در حد قابل قبولی باشد که مواد پر منفذ براساس سیلیکا، تاحدودی این چنین خصوصیتی را برآورده می سازند و بسیار مورد توجه صنایع هستند. طبق دسته بندی آیوپاک، مواد جامد پر منفذ با توجه به اندازه حفرات به سه دسته تقسیم می شوند :

- ریز منفذ^۳، با اندازه حفرات کمتر از 2 نانومتر
- میانی منفذ^۴، با اندازه حفرات بین 2 تا 50 نانومتر
- درشت منفذ^۵، با اندازه حفرات بیشتر از 50 نانومتر

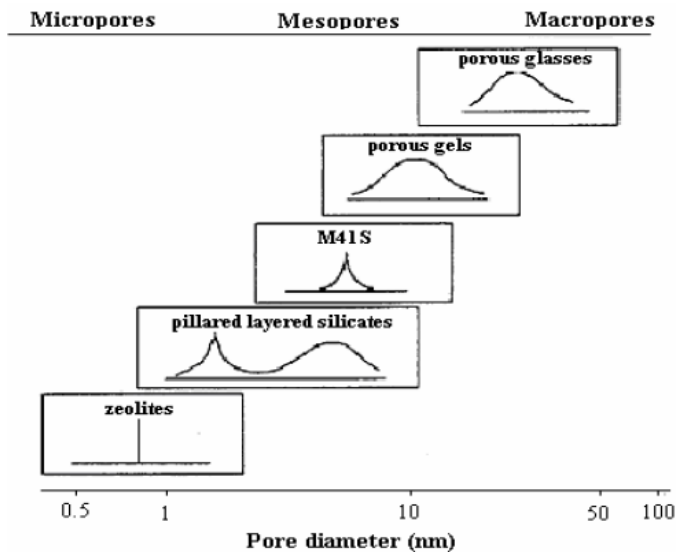
¹Porous

²Support

³Microporous

⁴Mesoporous

⁵Macroporous



شکل 1-1 محدوده اندازه حفرات مواد ریز، میانی و درشت منفذ سیلیکا [۲]

یک دسته قدیمی از مواد ریزمنفذ، زئولیت^۱ ها هستند. این مواد ریزبلور، دارای اسکلتی آلومینوسیلیکاتی^۲ می باشند که از اتصال یون های $[\text{SiO}_4]^{4-}$ و $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ، مجراها و حفراتی با اندازه های مختلف حاصل می شود و اسکلت با بار منفی بوسیله کاتیون هایی با اندازه های مناسب که در موقعیت های مختلف در شبکه جای می گیرند، از نظر الکتریکی موازنه می شود. زئولیت ها به خاطر سطح زیاد، به طور گسترده به عنوان کاتالیزور در صنایع پتروشیمی، جاذب یا غربال مولکولی مورد استفاده قرار می گیرند، اما مهمترین محدودیت آن ها از لحاظ انتقال جرم، به خاطر اندازه حفرات بسیار کوچک (کمتر از 1/2 نانومتر) می باشد و در نتیجه ضرایب انتقال بالا ندارند و مولکول های بزرگ نیز قادر به داخل شدن در این حفرات نمی باشند [۴،۳]. لذا تحقیقات گسترده ای به منظور افزایش اندازه حفرات به محدوده میانی منفذ، صورت گرفته است. اولین سنتز مواد میانی منفذ در سال 1969 گزارش شده است اما به خاطر کمبود تحلیل ها، ویژگی های اصلی این ماده قابل

¹ Zeolite

² Aluminosilicate

شناسایی نبوده است [۵،۶]. اما در سال 1992، ماده مشابهی توسط محققین شرکت Mobil Oil بدست آمد که خصوصیات قابل توجه این ساختار جدید، دریچه جدیدی به سوی تحقیقات گشود [۷]. لذا امکان ساخت مواد از دسته میانی منفذ که از نظر شیمیایی، همان ساختار سیلیکا را دارند و از نظر فیزیکی، ساختار بلوری دارند، وجود دارد. مولکول های این مواد دارای دو قسمت آبدوست^۱ و آبگریز^۲ می باشند. این مواد می توانند به صورت یونی با طول زنجیر کربنی بلند یا به صورت کوپلیمر قطعه ای^۳، که نقش قالب زایی^۴ را برای ساخت سیلیکای سنتز شده ایفا می کنند، مورد استفاده قرار گیرند. گروه مهم دیگر از جامدات پر منفذ، اما نه بر اساس سیلیکا، کربن پر منفذ می باشد [۸،۹،۱۰]. کربن پر منفذ منظم می تواند با استفاده از سیلیکا به عنوان قالب، ساخته شود [۱۱،۱۲،۱۳]. این مواد خواص جالبی نظیر سطح آبگریز و پایداری حرارتی و مکانیکی بالا نشان می دهند که از موارد استفاده این مواد در تشکیل غشاها و الیاف می باشد [۱۴]. از دیگر مواد پر منفذ می توان به جامدات پر منفذ کنوردیناسیون و یا نمک های هتروپلی آنیون پر منفذ اشاره نمود. البته هدف اصلی این پژوهش، جامدات پر منفذ براساس سیلیکا با حفرات ریز و متوسط، می باشد.

2-1- ساخت جامدات میانی منفذ سیلیکا

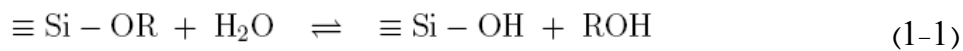
1-2-1- پلیمریزاسیون سیلیکا

روش معمول پلیمریزاسیون سیلیکا، با نام فرایند سل-ژل^۵ که اولین بار توسط آیلر^۶ در سال 1979 بررسی شد، در یک محلول آبی انجام می پذیرد [۱۵]. این واکنش اگر بدون کنترل پیش رود،

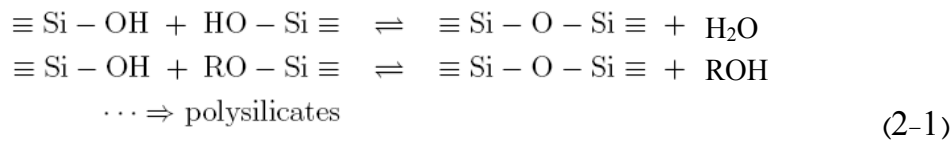
¹ Hydrophilic
² Hydrophobic
³ Block Copolymer
⁴ Template
⁵ Sol-Gel
⁶ Iler

منجر به تولید ساختارهای تقریباً نامنظم و با توزیع وزن مولکولی و اندازه حفرات پهن می شود. پلیمریزاسیون در یک محلول آبی، با افزودن کاتالیست و منبع سیلیکا صورت می گیرد. منبع سیلیکا، مانند آلکوکسی سیلان ها نظیر تترامتیل و تترا اتیل ارتوسیلیکات یا سدیم سیلیکات، عامل مهمی در شرایط پلیمریزاسیون می باشد.

اولین مرحله پلیمریزاسیون، تشکیل گروه های سیلانول بوسیله آبکافت آلکوکساید، سل، در محلول آبی می باشد.



پلیمریزاسیون، با تراکم گروه های OH با یکدیگر و تشکیل پل های Si-O-Si، ادامه می یابد.



این واکنش تراکمی، منجر به تولید پلی سیلیکاتی می شود که در طول واکنش رسوب می کند. (سل) واکنش به شدت به pH وابسته است و کاتالیست های اسیدی، منجر به تولید ژل هایی می شوند که به راحتی مجتمع می شوند و پس از خشک شدن، ساختارهای ریزمنفذ با میزان حفرات کم تشکیل می دهند اما شرایط خنثی و تا حدی بازی باعث تولید ساختارهای ریز و میانی منفذ توأم می شود [۱۷،۱۶].

1-2-2- نقش قالب

روش اصلی بدست آوردن پلی سیلیکات با ساختار مشخص، استفاده از عامل کنترل سطح^۱ به عنوان کنترل کننده ساختار^۱ می باشد. مولکول های عامل کنترل سطح که از قسمت های آبدوست و

^۱ Surfactant

آبگریز تشکیل شده اند، با تجمع در محلول آبی، ساختارهای کریستال مایع^۲ تشکیل می دهند [۱۹،۱۸]. تشکیل مناسب کریستال های مایع به شدت به شرایط واکنش وابسته است. پارامترهای مهم برای تشکیل فاز میانی، دما، غلظت و pH محلول می باشد. بسته به این شرایط، ساختار فاز میانی می تواند منظم و به شکل کروی، استوانه ای، لایه ای و مکعبی و یا نامنظم باشد. در شکل 1-1 تعدادی از این ساختارها مشاهده می شود.

تلاش های زیادی برای توسعه روش ها به منظور تغییر برهم کنش های بین فاز میانی و واکنش تراکمی سیلیکا صورت گرفته است که مشتمل بر شرایط بازی (S^{+I})، اسیدی ($S^{+X}I^{+}$)، غیر یونی (S^0I^0) و خنثی (N^0I^0) می باشند. S: عامل کنترل سطح، I: منبع سیلیکا، X⁻: هالید، N: عامل کنترل سطح غیر یونی) این تقسیم بندی بر اساس نوع نیروی محرکه می باشد که شامل برهم کنش های، یونی- یونی و یونی- فلزی در شرایط یونی و یا نیروی هیدروژنی در شرایط غیر یونی می باشد.

ساخت ذرات میانی منفذ در شرایط یونی در سال 1990 بوسیله بک^۳ و همکارانش توسعه یافت، این شرایط منجر به تولید دسته ای از مواد میانی منفذ نظیر MCM-41 شد [19]. گزارش شده است که واکنش ها در شرایط غیر یونی منجر به تولید مواد دومنفذی با منافذ بزرگتر و دیواره های ضخیم تر نسبت به مواد پر منفذ تشکیل شده در شرایط یونی می شوند. به منظور تغییر در اندازه و گستره بر هم کنش های موجود در حلال با مولکول های سیلیکا در محیط های اسیدی یا بازی، با استفاده از برخی نمک های معدنی، که منجر به تشکیل هالیدها و یا کاتیون های فلزی می شوند، محیط یونی محلول تحت تأثیر قرار می گیرد و در محیط های غیر یونی، کمک عامل کنترل سطح^۴ نظیر الکل ها مورد استفاده قرار می گیرند. خلاصه ای از این روش ها در جدول 1-1 آورده شده است.

¹ Structure-Directing

² Liquid Crystal

³ Beck

⁴ Cosurfactant