

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



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

آقای میلاد فردی پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان سنتز نانو ذرات جدید مزوپور بر پایه سیلیکا و استفاده از آنها به عنوان پایه کاتالیست در سامانه پلیمریزاسیون رادیکالی زنده/ کنترل شده وینیل استات با کاتالیزور تیتانیوم در تاریخ ۱۳۹۱/۱۲/۲۲ 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 پلیمر پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر محمد علی سمسار زاده	استاد	
استاد ناظر	دکتر علیرضا شریف	استادیار	
استاد ناظر	دکتر مهدی عبداللهی	استادیار	
استاد ناظر	دکتر امیر ارشاد لنگرودی	دانشیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر مهدی عبداللهی	استادیار	

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 می باشد 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 دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.


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، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها 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 رئیسه 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.

«اینجانب. میلاد فردی دانشجوی رشته مهندسی پلیمر ورودی سال تحصیلی ۱۳۸۹ مقطع کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آئین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان‌نامه تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا: 
تاریخ: ۸۷/۴/۲۳

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 ۱۳۹۱ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر محمدعلی سمسار زاده 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 را به 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 میلاد فردی 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:

میلاد فردی

تاریخ و امضا:



۹۱، ۱۲، ۲۲



پایان نامه دوره‌ی کارشناسی ارشد
رشته مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون

سنتز نانوذرات جدید مزوپور بر پایه سیلیکا و استفاده از آن‌ها به عنوان پایه
کاتالیزور در سامانه پلیمریزاسیون رادیکالی زنده/کنترل‌شده وینیل استات
توسط کاتالیزور تیتانیوم

نگارنده:

میلاذ فردی

استاد راهنما:

دکتر محمد علی سمسارزاده

اسفند ۱۳۹۱

تقدیم به:

پدر و مادر مهربانم

برادران عزیزم

و خواهر دلسوزم مریم

مشکر و قدردانی:

منت خدای را عزوجل که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش فرید نعمت

مراتب پاس و قدردانی خود را از استاد کراتقدر و دلسوزم جناب آقای دکتر محمد علی سمسارزاده ابراز می‌دارم. بی‌شک این پایان نامه

مربون زحمات و راهنمایی‌های بی‌دین ایشان است. با سپاس فراوان از مدیر گروه محترم دکتر مهدی رزاقی کاشانی و اساتید محترم گروه

پلیمریزاسیون دکتر مهدی عبداللہی و دکتر علیرضا شریف که بنده را در پربارتر شدن این اثر یاری نمودند.

و با تشکر از دانشگاه تربیت مدرس، ستاد ویژه توسعه فناوری نانو (INIC) و دوستان عزیزم: دکتر بهنام قلعی، مهندس حامد خلیلیان،

مهندس سیده مانده آزاده قهرخانی، مهندس رضا کتال، مهندس اسحاق وکیلی، مهندس پریسا علداری، مهندس مجتبی فرخی و تمام عزیزانی که مراد

این راه حمایت کردند.

چکیده

در سال‌های اخیر، استفاده از کopolymerهای قطعه‌ای به عنوان قالب، در ساخت ذرات جدید میان‌متخلخل سیلیکا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از کopolymerهای قطعه‌ای در مقایسه با قالب‌های یونی نظیر ستیل‌تری‌متیل‌آمونوم‌برمید دارای خواصی نظیر: گروه‌های سیلانول بیشتر، دیواره‌های ضخیم‌تر و اندازه و حجم تخلخل بالاتری هستند. این مزایا سبب شده است که استفاده از این ذرات جدید در زمینه‌های مختلفی از قبیل: پایه‌های کاتالیزوری، ساخت غشاء و کاربردهای جدید، جایگاه ویژه‌ای را بدست آورد. لذا بهبود ویژگی‌های ساختاری و خواص سطحی این ذرات، همواره مورد توجه محققان بوده است. در این تحقیق روش سنتز جدیدی به منظور ساخت ذرات جدید SPB از دو کopolymer قطعه‌ای، پلی‌پروپیلن‌گلايکول-قطعه-پلی‌اتیلن-گلايکول-قطعه-پلی‌پروپیلن‌گلايکول و پلی‌اتیلن‌گلايکول-قطعه-پلی‌پروپیلن‌گلايکول-قطعه-پلی‌اتیلن-گلايکول به عنوان قالب، در سامانه نرمال‌اکتان (کمک‌حلال)/آب، و سیکلوهگزانول به عنوان کمک عامل فعال سطح ارائه شده است. ذره $SPB_{1,2}$ (ساخته شده از مخلوط دو کopolymer قطعه‌ای) نسبت ذره SPB_1 (ساخته شده از یک کopolymer قطعه‌ای)، سطح ویژه، متوسط قطر و حجم حفرات قابل ملاحظه‌ای از خود نشان داد. بعلاوه، این ذره یک توزیع نرمالی از اندازه حفرات را نشان داد که این مسئله، تاثیر قابل توجه استفاده از مخلوط دو کopolymer قطعه‌ای را در کنترل پارامترهای تخلخل و توزیع اندازه حفرات از غیر نرمال به نرمال، نشان می‌دهد. سیکلوهگزانول به عنوان یک کمک عامل فعال سطحی بزرگ مولکول، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر مخلوط کopolymerهای قطعه‌ای برای ایجاد قالب‌های جدید از خود نشان داد. این کمک عامل فعال سطحی می‌تواند یکنواختی، بازده، اندازه حفرات، و خواص سطحی ذرات را کنترل کند. بعلاوه، کاتالیزورهای زیگلر-ناتا به شکل $TiCl_4$ ، روی پایه‌های جدید ساخته شدند. به منظور کاربرد این ذرات سیستم پلیمریزاسیون پلی‌وینیل‌استات به روش پلیمریزاسیون رادیکالی زنده/کنترل‌شده انتخاب گردید. نتایج نشان داد که، کاتالیزور $SPB_{1,2}/TiCl_4$ در مقایسه با کاتالیزور $SPB_1/TiCl_4$ ، فعالیت بیشتری از خود نشان می‌دهد. بنابر این، ساختارهای خاص دو ذره جدید SPB_1 و $SPB_{1,2}$ می‌توانند در تشکیل و رشد منظم زنجیرهای پلیمری نقش موثری داشته باشند که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است.

کلید واژه‌ها: نانوساختارهای سیلیکا، کopolymer قطعه‌ای، کاتالیزور، پلیمریزاسیون

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل ۱ مقدمه.....	۲
۱-۱ تقسیم بندی جامدات متخلخل.....	۲
فصل ۲ نظری.....	۷
۱-۲ مقدمه.....	۷
۲-۲ عوامل موثر بر ساخت نانوساختارهای سیلیکا.....	۹
۱-۲-۲ قالب.....	۹
۲-۲-۲ منبع سیلیکا.....	۱۲
۳-۲-۲ حلال.....	۱۳
۴-۲-۲ اسید، باز و کاتالیزر.....	۱۳
۵-۲-۲ کمک عامل فعال سطح.....	۱۴
۶-۲-۲ دما و pH.....	۱۶
۳-۲ ساخت نانوساختارهای سیلیکا.....	۱۷
۴-۲ کاربردهای نانوساختارهای سیلیکا.....	۲۰
۱-۴-۲ سامانه های رهایش دارو.....	۲۰
۲-۴-۲ ساخت مواد میانی متخلخل دیگر با استفاده از سیلیکای میانی متخلخل.....	۲۲
۳-۴-۲ ساخت کاتالیزور.....	۲۲
۵-۲ هدف تحقیق.....	۲۹
فصل ۳ تجربی.....	۳۱
۱-۳ مقدمه.....	۳۱
۲-۳ مواد.....	۳۱
۱-۲-۳ تترا اتیل اورتوسیلیکات.....	۳۱
۲-۲-۳ پلی پروپیلن گلایکول-قطعه-پلی اتیلن گلایکول-پلی پروپیلن گلایکول.....	۳۲
۳-۲-۳ پلورونیک F127.....	۳۲
۴-۲-۳ نرمال اکتان.....	۳۳
۵-۲-۳ سیکلو هگزانول.....	۳۳
۶-۲-۳ سیتریک اسید.....	۳۴
۷-۲-۳ سدیم سیترات.....	۳۴
۸-۲-۳ تتراکلرید تیتانیوم ($TiCl_4$).....	۳۵
۹-۲-۳ نرمال هگزان.....	۳۶
۱۰-۲-۳ مونومر وینیل استات (VAc).....	۳۶

۳۷	دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF)
۳۷	بنزوئیل‌پروکساید (BPO)
۳۸	متانول
۳۸	گاز نیتروژن
۳۸	روش‌های ساخت
۳۹	روش ساخت نانوساختارهای سیلیکا
۳۹	SPB ₁ ۱-۳-۳
۳۹	SPB _{1,2} ۲-۳-۳
۴۱	ساخت کاتالیزور
۴۲	ساخت پلی‌وینیل‌ستات به روش پلیمریزاسیون رادیکالی زنده/کنترل‌شده
۴۳	دستگاه‌ها و تجهیزات
۴۳	۱-۴-۳ دسیکاتور
۴۳	۲-۴-۳ کوره
۴۴	۳-۴-۳ آماده‌سازی تجهیزات برای انجام آزمایش‌ها
۴۴	۵-۳ آزمایش‌های شناسایی
۴۴	۱-۱-۵-۳ آزمون پراش پرتو ایکس
۴۵	۲-۱-۵-۳ آزمون جذب و دفع نیتروژن
۴۷	۳-۱-۵-۳ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۴۷	۴-۱-۵-۳ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
۴۸	۲-۵-۳ شناسایی کاتالیزور
۴۸	۱-۲-۵-۳ طیف سنجی فلوروسانس پرتو ایکس (XRF)
۴۸	۳-۵-۳ شناسایی پلیمر
۴۹	۱-۳-۵-۳ کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC)
۴۹	۲-۳-۵-۳ طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته هیدروژن (¹ H NMR)
۵۰	۳-۳-۵-۳ طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)
۵۰	۴-۳-۵-۳ دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC)

۵۲ فصل ۴ نتایج و بحث

۵۲	۱-۴ مقدمه
۵۲	۲-۴ شناسایی ذرات میانی متخلخل SPB ₁ و SPB _{1,2}
۵۲	۱-۲-۴ آزمون پراش پرتو ایکس
۵۴	۲-۲-۴ آزمون جذب و دفع نیتروژن
۵۵	۳-۲-۴ آزمون BET و BIH
۵۷	۵-۲-۴ آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی
۵۸	۶-۲-۴ آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری
۶۰	۳-۴ اثر کمک‌عامل فعال سطح سیکلووهگزانول در ساخت ذرات

۶۱	۴-۴ شناسایی کاتالیزور.....
۶۲	۵-۴ پلیمریزاسیون.....
۶۲	۱-۵-۴ پلیمریزاسیون وینیل استات.....
۶۶	۲-۵-۴ آزمون کروموتوگرافی ژل تراوا.....
۶۷	۳-۵-۴ آزمون طیف پراش پرتو ایکس.....
۷۰	۴-۵-۴ آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز.....
۷۰	۵-۵-۴ آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی.....
۷۱	۶-۵-۴ آزمون طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته هیدروژن.....
۷۴	فصل ۵ نتیجه گیری.....
۷۶	فصل ۶ پیشنهادهایی برای تحقیقات آتی.....
۷۷	فهرست مراجع.....

فهرست جدول‌ها

صفحه

عنوان

جدول ۱-۲	مقایسه خواص بین مواد متخلخل گوناگون	۷
جدول ۱-۳	شرایط ساخت و درصد تبدیل دو ذره در دمای محیط و زمان ۲۴ ساعت	۴۱
جدول ۱-۴	مشخصات تخلخل ذرات SPB_1 و $SPB_{1,2}$ ، نتیجه آزمون BET	۵۶
جدول ۲-۴	درصد جذب Ti بر روی سطح کاتالیزور	۶۲
جدول ۳-۴	شرایط ساخت و اثر کاتالیزورها بر درصد تبدیل واکنش	۶۳
جدول ۴-۴	اثر کاتالیزورها بر متوسط عددی وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی	۶۶
جدول ۵-۴	مقایسه طیف XRD پلی‌وینیل استات	۶۹

فهرست شکل‌ها

صفحه

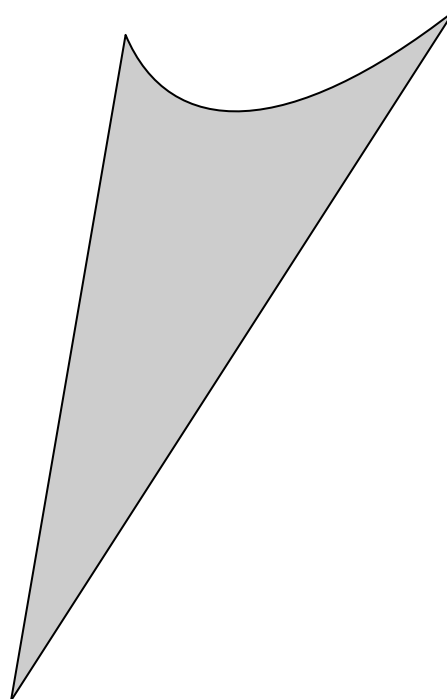
عنوان

- شکل ۱-۱ تقسیم‌بندی مواد متخلخل بر اساس استاندارد آیوپاک ۳
- شکل ۱-۲ طبقه‌بندی کلی مواد میانی متخلخل ۴
- شکل ۲-۱ ساختار شش ضلعی SBA-15 ۸
- شکل ۲-۲ ساختار کریستال مکعبی Im3m برای SBA-16 ۹
- شکل ۲-۳ ساختار شیمیایی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (قالب یونی) ۱۰
- شکل ۲-۴ فرایند تشکیل مایسل از کوپلیمر سه قطعه‌ای ۱۱
- شکل ۲-۵ فرایند آبکافت و چگالش تتراتیل اورتوسیلیکات، در حضور کاتالیزور اسیدی ۱۲
- شکل ۲-۶ نمایی از سیکلودکسترین نوع آلفا، بتا و گاما ۱۵
- شکل ۲-۷ نمودار تغییر چینش با تغییر دما و pH ۱۷
- شکل ۲-۸ روند تشکیل ذرات سیلیکای میانی متخلخل SBA-16 ۱۸
- شکل ۲-۹ ساخت ذرات MCM-41 ۱۹
- شکل ۲-۱۰ کپسول حاوی دارو جهت استفاده در سیستم رهایش دارو ۲۱
- شکل ۲-۱۱ ساخت دیگر مواد میانی متخلخل از سیلیکای میانی متخلخل ۲۲
- شکل ۲-۱۲ مکانیزم نگهداری $TiCl_4$ بر روی سیلیکا ۲۴
- شکل ۲-۱۳ فرایند تشکیل توده نانوالیاف پلی اتیلن، توسط ذرات میانی متخلخل سیلیکا ۲۵
- شکل ۲-۱۴ تشکیل نانوالیاف پلی اتیلن، توسط ذرات میانی متخلخل ۲۶
- شکل ۲-۱۵ تشکیل نانوالیاف پلی اتیلن، توسط ذرات میانی متخلخل MCM-41 ۲۶
- شکل ۲-۱۶ تصویر SEM گرفته شده از نانوالیاف پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور متالوسن ۲۷
- شکل ۲-۱۷ تصویر SEM گرفته شده از نانوالیاف پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور $TiCl_4$ ۲۷
- شکل ۳-۱ ساختار شیمیایی تتراتیل اورتوسیلیکات ۳۱
- شکل ۳-۲ ساختار شیمیایی PPG-b-PEG-b-PPG ۳۲
- شکل ۳-۳ ساختار شیمیایی Pluronic F127, $x=z=99, y=69$ ۳۲
- شکل ۳-۴ ساختار شیمیایی نرمال اکتان ۳۳
- شکل ۳-۵ ساختار شیمیایی سیکلو هگزانول ۳۳
- شکل ۳-۶ ساختار شیمیایی سیتریک اسید ۳۴
- شکل ۳-۷ ساختار شیمیایی سدیم سترات ۳۵
- شکل ۳-۸ ساختار شیمیایی تتراکلرید تیتانیوم ۳۵
- شکل ۳-۹ ساختار شیمیایی نرمال هگزان ۳۶

- شکل ۳-۱۰ ساختار شیمیایی وینیل استات ۳۶
- شکل ۳-۱۱ ساختار شیمیایی دی متیل فرم آمید ۳۷
- شکل ۳-۱۲ ساختار شیمیایی بنزوئیل پروکساید ۳۷
- شکل ۳-۱۳ ساختار شیمیایی متانول ۳۸
- شکل ۳-۱۴ مراحل تهیه نانوساختارهای سلیکای SPB ۴۰
- شکل ۳-۱۵ نمایی از پودر نانوساختار سلیکای SPB ۴۰
- شکل ۳-۱۶ نمایی از بالن ساخت کاتالیزور ۴۲
- شکل ۳-۱۷ نمایی از قایقک چینی حاوی ذرات سیلیکا؛ لوله U شکل و کوره دما بالا ۴۴
- شکل ۴-۱ الگوهای XRD ساختار سلیکای میانی متخلخل: (الف) SPB_1 ، (ب) $SPB_{1,2}$ ۵۳
- شکل ۴-۲ نمودارهای همدمای جذب و دفع نیتروژن ذرات سیلیکای میانی متخلخل ۵۴
- شکل ۴-۳ نمودار توزیع اندازه حفره‌های محاسبه شده به روش BJH برای ساختار ذرات ۵۶
- شکل ۴-۴ تصاویر SEM مربوط به ذرات ۵۸
- شکل ۴-۵ تصاویر TEM مربوط به ذرات ۵۹
- شکل ۴-۶ تغییرات درصد تبدیل با زمان واکنش ۶۴
- شکل ۴-۷ نمودار سینتیکی نیمه لگاریتمی پلیمریزاسیون توده‌ای وینیل استات ۶۵
- شکل ۴-۸ طیف XRD پلی وینیل استات ۶۸
- شکل ۴-۹ طیف FTIR پلی وینیل استات ساخته شده با سامانه کاتالیزوری $SPB_{1,2}/TiCl_4$ ۷۰
- شکل ۴-۱۰ طیف DSC حاصل از آزمون گرماسنجی نمونه پلی وینیل استات ۷۱
- شکل ۴-۱۱ طیف DSC آزمون گرماسنجی پلی وینیل استات ۷۱
- شکل ۴-۱۲ طیف ^1H-NMR نمونه پلی وینیل استات ۷۲

فصل اول

مقدمه



فصل ۱ مقدمه

جامدات متخلخل^۱ دسته‌ای از مواد هستند که حفرات زیادی در ساختار فیزیکی خود دارند. لذا سطح این مواد به علت داشتن مساحت داخلی زیاد، بیشتر از سطح مواد بدون حفره است. این مسئله یکی از عمده‌ترین دلایل افزایش استفاده از این مواد است. لذا این دسته از مواد کاربردهای متنوعی دارند و به عنوان جاذب‌های سطحی، ساخت غشا، تبادل‌گرهای یونی و پایه کاتالیزورهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. چرا که واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن^۲، روی سطح رخ می‌دهند و سطح بالا، منجر به افزایش فعالیت این کاتالیزورها می‌شود. علاوه بر سطح بالای جامدات متخلخل، ویژگی بارز دیگر آن‌ها بلورینگی و نظم بالای این مواد است. شایان‌ذکر است که یک جامد متخلخل ایده‌آل باید، نظم، سطح، توزیع اندازه حفرات و ضخامت دیواره آن، در حد قابل قبولی بوده و مواد متخلخل بر اساس سیلیکا، تا حدودی این چنین خصوصیتی را برآورده می‌سازند و بسیار مورد توجه صنایع مختلف هستند [۱].

۱-۱ تقسیم بندی جامدات متخلخل

طبق دسته‌بندی آیوپاک^۳، مواد جامد متخلخل با توجه به اندازه حفرات آن‌ها به سه دسته کلی زیر تقسیم می‌گردند:

- ۱- ریز متخلخل^۴ که اندازه حفرات آن کمتر از 2nm است.
- ۲- میانی متخلخل^۵ که اندازه حفرات آن بین 2nm تا 50nm است.
- ۳- درشت متخلخل^۶ که اندازه حفرات آن بزرگتر از 50nm است.

¹ Porous Solids

² Hydrogen Catalyst

³ IUPAC

⁴ Microporous

⁵ Mesoporous

⁶ Macroporous



شکل ۱-۱ تقسیم بندی مواد متخلخل بر اساس استاندارد آیوپاک [۲]

تحقیقات اخیر نشان داده است که امکان ساخت موادی از دسته میانی متخلخل وجود دارد که از دید شیمیایی همان ساختار سیلیکا را دارند اما از جهت فیزیکی، ساختار بلوری در آن‌ها مشاهده شده است. این مواد با توجه به روش ساخت و نوع ساختار بلوری به انواع مختلفی دسته‌بندی شده‌اند. نکته اصلی و قابل توجه در ساخت این دسته از مواد، استفاده از موادی است که مولکول‌های آن‌ها دارای دو قسمت آبگریز^۱ و آبدوست^۲ است. این دسته از مواد، این قابلیت را دارند که به صورت یونی، با طول زنجیر کربنی بلند و یا به صورت کوپلیمرهای قطعه‌ای^۳ نقش یک قالب^۴ را برای ساختار ذرات سیلیکا ایفا کنند [۱].

آنچه مورد بحث ما است، سیلیکای میانی متخلخل و ریزمتخلخل است که ساخت آن قدمت چندانی ندارد. مواد میانی متخلخل سیلیکا اولین بار در سال ۱۹۹۰ در ژاپن ساخته شدند و سپس در آزمایشگاه‌های شرکت موبیل^۵ نیز ساخته شدند و اسم آن را MCM نامیدند [۳، ۴].

در واقع مهم‌ترین و شناخته شده ترین انواع سیلیکای متخلخل، MCM-41 و SBA-15 هستند که به ترتیب در ۱۹۹۰ و ۱۹۹۶ در ژاپن و دانشگاه کالیفرنیا ساخته شدند. هدف اصلی از طراحی و ساخت این مواد استفاده از آن‌ها در جداسازی و غربال کردن مواد در مقیاس نانو بود ولی هنگامی که در طرح و ریخت‌شناسی آن‌ها دقیق شدند، به کاربردهای متعدد آن‌ها پی بردند. به دنبال این کشفیات، تلاش‌ها و تحقیقات بسیاری در راستای پیشرفت و گسترش این نوع مواد انجام شد به طوری که بیش از ۸ دسته

¹ Hydrophobic

² Hydrophilic

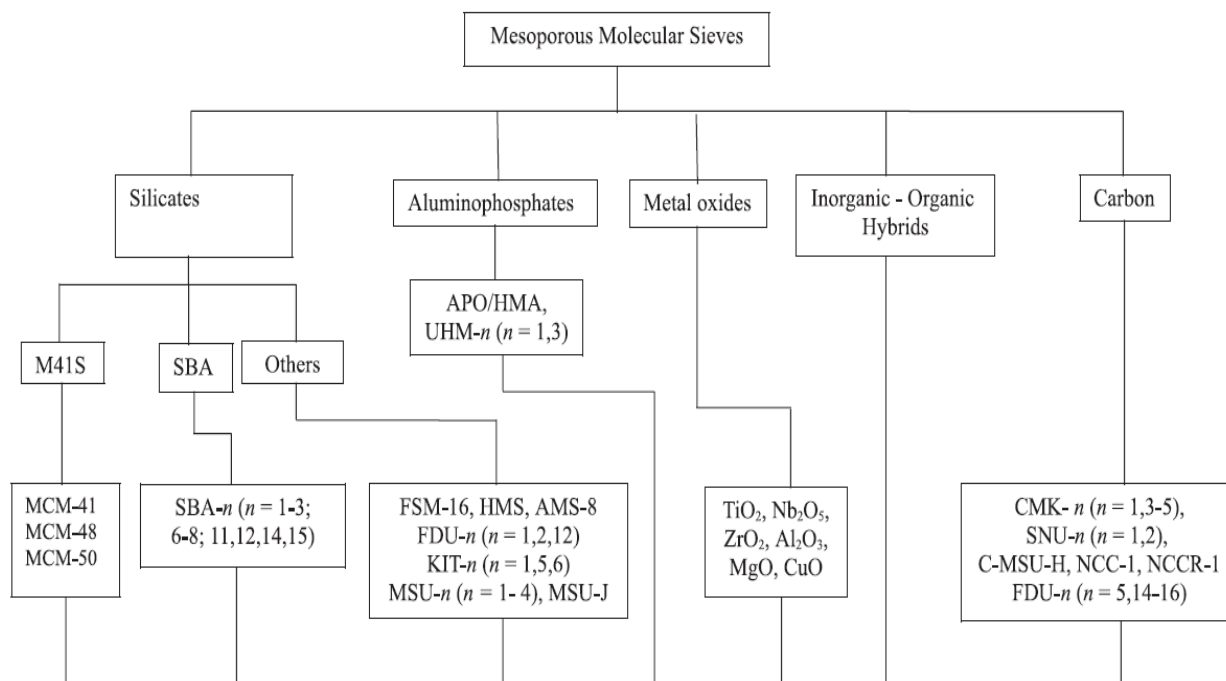
³ Block Copolymer

⁴ Template

⁵ Mobil

مختلف از این مواد طراحی و ساخته شدند که از آن جمله می‌توان به HMS،^۱ MCF،^۲ MSU و FSM-^۳

ⁿ اشاره کرد. در شکل ۱-۲ طبقه بندی کلی ذرات میانی متخلخل ارائه شده است [۱].



شکل ۱-۲ طبقه‌بندی کلی مواد میانی متخلخل [۱]

هدف از انجام این تحقیق، ساخت ذرات جدیدی از نانوساختارهای سیلیکا، به منظور استفاده از آن‌ها به عنوان پایه کاتالیزورهای زیگلر ناتا (به شکل $TiCl_4$)، است و به منظور بررسی تاثیر فعالیت سامانه‌های کاتالیزوری ساخته شده، از آن‌ها در ساخت وینیل استات به روش پلیمریزاسیون رادیکالی زنده/کنترل - شده^۵ استفاده شد.

¹ Hexagonal Mesoporous Silica

² Meso Cellular Form

³ Michigan State University

⁴ Folded Sheet Materials

⁵ Controlled/Living Radical Polymerization

در فصل دوم این پایان‌نامه مروری بر مفاهیم نظری مورد استفاده در زمینه‌های ساخت نانوساختارهای سیلیکا و موارد و کاربردهای این ذرات در فرآیندهای مختلف انجام شده است. در فصل سوم، مواد، ابزار و روش‌های مورد استفاده در انجام این تحقیق ارائه شده است. در فصل چهارم نتایج حاصل از ساخت نانوساختارهای سیلیکا، سامانه‌های کاتالیزوری ساخته‌شده و پلی‌وینیل‌استات تهیه‌شده به روش پلیمریزاسیون رادیکالی زنده/کنترل شده به همراه آزمون‌های مختلف ارائه و بررسی شده است. در فصل پنجم نتیجه‌گیری تحقیق بیان شده و در فصل ششم نیز پیشنهادهایی برای تحقیقات آتی ارائه می‌شود.

فصل دوم

نظری

