





دانشکده شیمی
گروه شیمی آلی و بیوشیمی

پایاننامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در شیمی آلی

تهیه نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه پلی استایرن و پلی استایرن اصلاح شده با نانو اکسید های
فلزی اصلاح شده و بررسی برخی از خواص آنها

استاد راهنما

دکتر حسن نمازی

استاد مشاور

دکتر علی اکبر انتظامی

دکتر عزیز شهریسا

پژوهشگر

علی پورفرض اله

دی ماه ۱۳۸۸

نام خانوادگی دانشجو: پور فرض اله	نام: علی
عنوان پایان نامه: تهیه نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه پلی استایرن و پلی استایرن اصلاح شده با نانو اکسید های فلزی اصلاح شده و بررسی برخی از خواص آنها	
استاد راهنما: دکتر حسن نمازی	
استاد مشاور: دکتر علی اکبر انتظامی - دکتر عزیز شهریسا	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: آلی	دانشگاه: تبریز
تاریخ فارغ التحصیلی: دی ۸۸	تعداد صفحه: ۹۵
واژه‌های کلیدی: کلرومتیل استایرن، Tris-base، تری کلرو وینیل سیلان، نانوذرات، نانوکامپوزیت، چکیده:	
<p>در این کار پژوهشی ابتدا هموپلیمر و کوپلیمری از استایرن و کلرومتیل استایرن (poly (St-co-CMS) با نسبت‌های ۳ به ۱ به روش پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد سنتز و با نوکلئوفیل تریس هیدروکسی متیل آمینومتان (Tris-base) اصلاح شد. خواص حرارتی هموپلیمر و کوپلیمری از استایرن و کلرومتیل استایرن اصلاح شده نسبت به خود استایرن به وسیله DSC و TGA بررسی گردید و مشخص شد که بعد از اصلاح شیمیایی خواص حرارتی بهبود یافته است. در مرحله دوم، سطح نانو ذرات SiO_2 و TiO_2 با تری کلرووینیل سیلان به صورت شیمیایی اصلاح شد و بدین ترتیب پیوند دوگانه بر روی سطح نانوذرات SiO_2 و TiO_2 قرار گرفت. و سپس کوپلیمریزاسیون بین نانوذرات حاوی پیوند دوگانه و مونومر استایرن انجام شد و نانو ذرات گرفت شده به پلی استایرن تهیه شد. در مرحله بعد، نانوکامپوزیت هموپلیمر استایرن و کوپلیمر اصلاح شده (poly(St-co-TMS) با نانوذرات SiO_2 و TiO_2 اصلاح شده با استایرن در درصدهای ۵ و ۱۰ تهیه شد. و بعدا خواص حرارتی نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با استایرن مقایسه شد و مشخص شد که خواص حرارتی پلیمرهای تهیه شده بعد از تشکیل نانوکامپوزیت به طور چشمگیری بهبود یافته است. نمونه های تهیه شده با استفاده از تکنیکهای FT-IR، SEM و AFM، مورد بررسی قرار گرفت.</p>	

فهرست

فصل اول: بررسی منابع

- ۱-۱- مواد نانو ۱
- ۱-۱-۱- اهداف استفاده از نانو..... ۱
- ۲-۱-۱- خواص ویژه مواد..... ۲
- ۳-۱-۱- معایب و مشکلات به کارگیری نانو ذرات..... ۲
- ۴-۱-۱- روشهای مختلف برای جلوگیری از تجمع نانوذرات..... ۲
- ۲-۱- معرفی نانوکامپوزیت..... ۳
- ۱-۲-۱- تفاوت کامپوزیت با نانوکامپوزیت..... ۴
- ۲-۲-۱- نانو تکنولوژی پلیمر..... ۴
- ۳-۲-۱- انواع نانوکامپوزیت‌ها بر حسب زمینه..... ۵
- ۱-۳-۲-۱- نانوکامپوزیت زمینه پلیمری..... ۵
- ۴-۲-۱- انواع پلیمرهای به کار رفته در ساخت نانوکامپوزیت های پلیمری..... ۶
- ۵-۲-۱- نانو ذرات متداول برای زمینه های پلیمری..... ۷
- ۱-۵-۲-۱- پرکننده‌های یک بعدی..... ۷
- ۲-۵-۲-۱- پرکننده‌های دو بعدی یا صفحه ای..... ۹
- ۳-۵-۲-۱- پرکننده‌های سه بعدی..... ۱۲
- ۶-۲-۱- فاکتورهای موثر بر خواص نانوکامپوزیت پلیمری..... ۱۲
- ۷-۲-۱- ویژگیهای مواد نانو ساختار ۱۳
- ۳-۱- سنتز نانوکامپوزیت پلیمری ۱۳
- ۱-۳-۱- چالشهای سنتز ۱۴
- ۲-۳-۱- روشهای کلی جهت سنتز نانوکامپوزیت..... ۱۴
- ۱-۲-۳-۱- مخلوط کردن مستقیم با نانو ذرات..... ۱۵
- ۲-۲-۳-۱- روش سل-ژل..... ۱۶
- ۳-۲-۳-۱- مشارکت نانو ساختارها در داخل ماتریس پلیمری..... ۱۶
- ۳-۳-۱- روشهای اصلاح سطح نانوذره..... ۱۷
- ۴-۱- کلرومتیل استایرن و خصوصیات آن..... ۱۸
- ۱-۴-۱- پلیمریزاسیون کلرومتیل استایرن..... ۲۰
- ۲-۴-۱- اصلاح شیمیایی پلیمرها و کوپلیمرهای کلرومتیل استایرن..... ۲۱
- ۳-۴-۱- کاربردهای پلیمرهای کلرومتیل استایرن..... ۲۱
- ۵-۱- اصلاح شیمیایی نانوپارتیکل‌ها و کارهای انجام پذیرفته در این مورد..... ۲۱
- ۵-۱-۱- ساختار و خواص سیلیکا..... ۲۷

- ۲۷-۱-۵-۲- عامل دار کردن سطح سیلیکا.....
- ۲۸-۱-۵-۳- ارگانو سیلانها.....
- ۲۸-۱-۵-۴- ساختار و خواص تیتانیم دی اکسید.....
- ۲۹-۱-۵-۵- کاربرد نانوذرات تیتانیم دی اکسید.....
- ۳۰-۱-۶- هدف از کار پژوهشی.....

فصل دوم: بخش تجربی

- ۳۱-۱-۲- مواد شیمیایی.....
- ۳۱-۲-۲- دستگاهها و تجهیزات بکار رفته.....
- ۳۲-۳-۲- خالص سازی.....
- ۳۳-۲-۴- نوبلور نمودن آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN).....
- ۳۳-۲-۵- تهیه هموپلیمر استایرن.....
- ۳۴-۲-۵-۱- تهیه هموپلیمر کلرومتیل استایرن.....
- ۳۴-۲-۵-۲- تهیه کوپلیمر استایرن - کلرومتیل استایرن به نسبت مولی ۱:۳.....
- ۳۵-۲-۶- تهیه هموپلیمر کلرومتیل استایرن اصلاح شده با Tris-base.....
- ۳۶-۲-۶-۱- تهیه کوپلیمر استایرن - کلرومتیل استایرن اصلاح شده با Tris-base.....
- ۳۶-۲-۷- تست حلالیت.....
- ۳۶-۲-۸- اصلاح نانوذره سیلیکا با تری کلرووینیل سیلان (Vinyl- SiO₂).....
- ۳۷-۲-۸-۱- اصلاح نانو ذره TiO₂ با تری کلرووینیل سیلان (Vinyl- TiO₂).....
- ۳۷-۲-۹- سنتز پلی استایرن گرافت شده به نانو ذره سیلیکا P(St)-g-SiO₂.....
- ۳۸-۲-۹-۱- سنتز پلی استایرن گرافت شده به نانو ذره تیتانیم دی اکسید P(St)-g-TiO₂.....
- ۳۸-۲-۱۰- تهیه نانو کامپوزیت P(St) با نانو ذرات SiO₂ و TiO₂ در ۵ و ۱۰ درصد وزنی.....
- ۳۹-۲-۱۱- تهیه نانو کامپوزیت P(St-co-TMS) با نانو ذرات SiO₂ و TiO₂ در ۵ و ۱۰ درصد وزنی.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۴۰-۱-۳- بررسی تهیه هموپلیمر استایرن.....
- ۴۱-۱-۱-۳- خواص حرارتی پلی استایرن.....
- ۴۱-۲-۱-۳- همو پلیمریزاسیون کلرومتیل استایرن.....
- ۴۳-۳-۱-۳- شرایط تهیه کوپلیمر استایرن - کلرومتیل استایرن به نسبت مولی ۱:۳.....
- ۴۴-۴-۱-۳- مشخصات طیفی کوپلیمر P(St-co-CMS).....
- ۴۵-۵-۱-۳- اصلاح هموپلیمر P(CMS) با Tris-bas.....
- ۴۶-۶-۱-۳- بررسی طیف FT-IR هموپلیمر اصلاح شده با Tris-base.....
- ۴۷-۷-۱-۳- مقایسه طیف FT-IR هموپلیمر P(CMS) با هموپلیمر اصلاح شده با Tris-base.....

- ۴۸-۱-۳- حلالیت پلیمرها و کopolymerهای سنتز شده.....
- ۴۹-۱-۳- بررسی خواص حرارتی همopolymer اصلاح شده.....
- ۵۲-۱-۳- اصلاح کopolymer (P(St-co-CMS) با Tris-base.....
- ۵۲-۱-۳- مشخصات طیف FT-IR کopolymer اصلاح شده با Tris-base.....
- ۱۲-۱-۳- مقایسه طیف FT-IR، P(CMS) و P(St-co-CMS) با کopolymer اصلاح شده با Tris-base.....
- ۵۳-۱-۳- بررسی خواص حرارتی کopolymer اصلاح شده با Tris-base.....
- ۵۴-۱-۳- مقایسه پایداری حرارتی همopolymer (P(CMS) و کopolymer (P(St-co-CMS) اصلاح شده.....
- ۵۷-۲-۳- بررسی سنتز نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده با تری کلرووینیل سیلان.....
- ۵۹-۱-۲-۳- مشخصات طیف FT-IR نانو ذرات سیلیکای حاوی وینیل (V-SiO₂).....
- ۶۱-۲-۳- بررسی واکنش تهیه کopolymer P(St)-g-SiO₂.....
- ۶۱-۳-۲-۳- مشخصات طیف FT-IR سیلیکای اصلاح شده با استایرن P(St)-g-SiO₂.....
- ۶۲-۴-۲-۳- مقایسه طیف FT-IR نانو ذرات سیلیکا، با V-SiO₂ و P(St)-g-SiO₂.....
- ۶۳-۵-۲-۳- بررسی نتایج وزن سنجی حرارتی کopolymer P(St)-g-SiO₂.....
- ۶۴-۶-۲-۳- بررسی سنتز نانو ذرات TiO₂ اصلاح شده با تری کلرووینیل سیلان.....
- ۶۶-۷-۲-۳- مشخصات طیف FT-IR نانو ذرات TiO₂ حاوی وینیل (V-TiO₂).....
- ۶۷-۸-۲-۳- بررسی واکنش تهیه کopolymer P(St)-g-TiO₂.....
- ۶۸-۹-۲-۳- مشخصات طیف FT-IR P(St)-g-TiO₂.....
- ۶۹-۱۰-۲-۳- مقایسه طیف FT-IR نانو ذرات TiO₂، با V-TiO₂ و P(St)-g-TiO₂.....
- ۷۰-۱۱-۲-۳- بررسی نتایج وزن سنجی حرارتی کopolymer P(St)-g-TiO₂.....
- ۷۰-۱۲-۲-۳- مقایسه گرافت پلی استایرن بر روی نانو ذرات V-SiO₂ و V-TiO₂.....
- ۷۱-۳-۳- مطالعه مورفولوژی نانو کامپوزیت ها.....
- ۷۵-۱-۳-۳- مطالعه مورفولوژی و اندازه نانو ذرات اصلاح شده با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM).....
- ۷۸-۴-۳- بررسی رفتار حرارتی نانو کامپوزیت ها.....
- ۷۸-۱-۴-۳- مقایسه DSC پلی استایرن و کopolymer اصلاح شده آن.....
- ۷۹-۲-۴-۳- مقایسه DSC نانو کامپوزیت های کopolymer اصلاح شده استایرن با نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده.....
- ۸۰-۳-۴-۳- تاثیر اصلاح نانو ذرات سیلیکا در خواص حرارتی کopolymer (P(St-co-TMS).....
- ۸۱-۴-۴-۳- مقایسه DSC نانو کامپوزیت های کopolymer اصلاح شده استایرن با نانو ذرات TiO₂ اصلاح شده.....
- ۸۲-۵-۴-۳- تاثیر اصلاح نانو ذرات TiO₂ در خواص حرارتی کopolymer (P(St-co-TMS).....
- ۸۳-۶-۴-۳- تاثیر اصلاح نانو ذرات SiO₂ در خواص حرارتی P(St).....
- ۸۵-۷-۴-۳- تاثیر اصلاح نانو ذرات TiO₂ در خواص حرارتی P(St).....
- ۸۶-۸-۴-۳- مطالعه پایداری حرارتی نانو کامپوزیت (P(St-co-TMS) با نانو ذرات SiO₂ و SiO₂ اصلاح شده.....

۳-۴-۹ - مطالعه پایداری حرارتی نانوکامپوزیت P(St-co-TMS) با نانوذرات TiO_2 و TiO_2 اصلاح شده. ۸۷

۳-۵ - نتیجه گیری..... ۸۸

۳-۶ - پیشنهادات..... ۸۹

۳-۷ - منابع..... ۹۰

فهرست شکل‌ها، شماها، جدول‌ها و اختصارات

شکلها

- شکل ۱-۱: انواع نانوذره بر حسب ابعاد ۱
- شکل ۲-۱: نحوه تشکیل نانوکامپوزیت از اجزاء سازنده مختلف ۴
- شکل ۳-۱: تصویر SEM نانوالیاف پلیمری ۸
- شکل ۴-۱: (a) کربن نانو تیوب تک دیواره (b) کربن نانو تیوب چند دیواره ۹
- شکل ۵-۱: تصویر سمت چپ SEM و سمت راست ساختار لایه ای گرافیت ۹
- شکل ۶-۱: ساختار لایه ای MMT ۱۰
- شکل ۷-۱: اصلاح نانو کلی ۱۲
- شکل ۸-۱: یک نمونه از نانو ذره سه بعدی ۱۲
- شکل ۹-۱: روشهای مختلف مخلوط کردن مستقیم برای نانو ذرات لایه ای و پلیمر ۱۵
- شکل ۱۰-۱: تفاوت دو نوع متفاوت ازگرافت ۱۷
- شکل ۱۱-۱: اهمیت انتخاب کلرومتیل استایرن در تحقیقات ۱۹
- شکل ۱۲-۱: شمایی از فرایند کلی تهیه نانوکامپوزیتهای ABS/SiO₂ ۲۵
- شکل ۱۳-۱: اصلاح سطح نانوذره ۲۸
- شکل ۱-۳: طیف FT-IR پلی استایرن ۴۰
- شکل ۲-۳: منحنی DSC پلی استایرن ۴۱
- شکل ۳-۳: طیف ¹H NMR پلی کلرومتیل استایرن ۴۲
- شکل ۴-۳: طیف FT-IR پلی کلرومتیل استایرن ۴۳
- شکل ۵-۳: طیف FT-IR کوپلیمر P(St-co-CMS) ۴۴
- شکل ۶-۳: طیف ¹H NMR کوپلیمر P(St-co-CMS) ۴۵
- شکل ۷-۳: طیف FT-IR هموپلیمر P(CMS) اصلاح شده با Tris-base ۴۷
- شکل ۸-۳: طیف FT-IR (a) هموپلیمر P(CMS) با (b) هموپلیمر اصلاح شده با Tris-base ۴۸
- شکل ۹-۳: منحنی DSC (a) پلی استایرن (b) هموپلیمر اصلاح شده با Tris-base، P(TMS) ۵۰
- شکل ۱۰-۳: منحنی وزن سنجی حرارتی P(TMS) ۵۱
- شکل ۱۱-۳: منحنی DTG P(TMS) ۵۱
- شکل ۱۲-۳: طیف FT-IR P(St-co-CMS) با کوپلیمر اصلاح شده با Tris-base ۵۳
- شکل ۱۳-۳: طیف FT-IR (a) P(CMS)، (b) P(St-co-CMS)، (c) P(St-co-TMS) ۵۴

- شکل ۳-۱۴: منحنی DSC (a) پلی استایرن (b) کوپلیمر اصلاح شده با Tris-base..... ۵۵
- شکل ۳-۱۵: منحنی TGA P(St-co-TMS)..... ۵۶
- شکل ۳-۱۶: منحنی DTG P(St-co-TMS)..... ۵۶
- شکل ۳-۱۷: منحنی TGA P(TMS), P(St-co-TMS)..... ۵۷
- شکل ۳-۱۸: منحنی DTG P(TMS), P(St-co-TMS)..... ۵۷
- شکل ۳-۱۹: طیف های FT-IR (a) SiO₂, (b) V-SiO₂ بدون دیسپرس (c) V-SiO₂ بعد از دیسپرس..... ۵۹
- شکل ۳-۲۰: طیف FT-IR سیلیکای حاوی گروه وینیل..... ۶۰
- شکل ۳-۲۱: طیف FT-IR سیلیکای اصلاح شده با استایرن P(St)-g-SiO₂..... ۶۲
- شکل ۳-۲۲: طیف های FT-IR (a) SiO₂, (b) V-SiO₂, (c) P(St)-g-SiO₂..... ۶۳
- شکل ۳-۲۳: منحنی وزن سنجی حرارتی کوپلیمر P(St)-g-SiO₂..... ۶۴
- شکل ۳-۲۴: (a) TiO₂, (b) سنتز V-TiO₂ را بدون دیسپرس کردن در حمام التراسونیک (c) سنتز V-TiO₂ بعد از دیسپرس..... ۶۵
- شکل ۳-۲۵: طیف FT-IR نانو ذرات TiO₂ اصلاح شده با وینیل (V-TiO₂)..... ۶۷
- شکل ۳-۲۶: طیف FT-IR پلی استایرن گرافت شده بر روی V-SiO₂..... ۶۸
- شکل ۳-۲۷: طیف FT-IR (a) TiO₂, (b) V-TiO₂, (c) P(St)-g-TiO₂..... ۶۹
- شکل ۳-۲۸: منحنی TGA کوپلیمر P(St)-g-TiO₂..... ۷۰
- شکل ۳-۲۹: منحنی TGA مقایسه گرافت پلی استایرن بر روی نانوذرات V-SiO₂ و V-TiO₂..... ۷۱
- شکل ۳-۳۰: تصویر SEM P(St)-g-SiO₂ با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰..... ۷۲
- شکل ۳-۳۱: تصویر SEM P(St)-g-SiO₂ با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰..... ۷۲
- شکل ۳-۳۲: تصویر SEM P(St-co-TMS)/SiO₂ در ۵٪ وزنی با بزرگنمایی ۳۰۰۰..... ۷۳
- شکل ۳-۳۳: تصویر SEM P(St-co-TMS)/P(St)-g-SiO₂ در ۵٪ وزنی با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰..... ۷۳
- شکل ۳-۳۴: تصویر SEM P(St-co-TMS)/P(St)-g-SiO₂ در ۵٪ وزنی با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰..... ۷۴
- شکل ۳-۳۵: تصویر SEM P(St-co-TMS)/TiO₂ در ۵٪ وزنی با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰..... ۷۴
- شکل ۳-۳۶: تصویر SEM P(St-co-TMS)/P(St)-g-TiO₂ در ۵٪ وزنی با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰..... ۷۵
- شکل ۳-۳۷: تصویر AFM (a) P(St)-g-SiO₂, (b) بخش عرضی برای نانوسیتیم از آنالیز خطی AFM..... ۷۶
- شکل ۳-۳۸: تصویر AFM (a) P(St)-g-TiO₂, (b) بخش عرضی برای نانوسیتیم از آنالیز خطی AFM..... ۷۷
- شکل ۳-۳۹: مقایسه منحنی DSC, P(St) (a), P(TMS) (b) و P(St-co-TMS) (c)..... ۷۹

- شکل ۳-۴۰: منحنی DSC (a) P(St-co-TMS)، (b) و (c) مربوط به نانوکامپوزیت
 ۸۰ P(St-co-TMS) / P(St)-g- SiO₂ به ترتیب با ۵٪ و ۱۰٪ نانوذره.
 شکل ۳-۴۱: منحنی DSC (a) P(St-co-TMS)، (b) P(St-co-TMS) / SiO₂
 ۸۱ P(St-co-TMS) / P(St)-g- SiO₂ (c)
 شکل ۳-۴۲: منحنی DSC (a) P(St-co-TMS)، (b) و (c) مربوط به نانوکامپوزیت
 ۸۲ به ترتیب با ۵٪ و ۱۰٪ نانوذره.
 شکل ۳-۴۳: منحنی DSC (a) P(St-co-TMS)، (b) P(St-co-TMS) / TiO₂
 ۸۳ P (St-co-TMS) / P (St)-g -TiO₂ (c)
 شکل ۳-۴۴: مربوط به منحنی DSC کوپلیمر (a) P(St)، (b) P(St) / P(St)-g - SiO₂
 ۸۴ P(St) / SiO₂ (c) و
 شکل ۳-۴۵: مربوط به منحنی DSC کوپلیمر (a) P(St)، (b) P(St) / (P(St) -g- TiO₂
 ۸۵ P(St) / TiO₂ (c) و
 شکل ۳-۴۶: مقایسه منحنی TGA کوپلیمر P(St-co-TMS) با نانوکامپوزیت P(St-co-) / P(St)-g- SiO₂
 P(St-co-) / SiO₂، TMS
 ۸۶ TMS
 شکل ۳-۴۷: منحنی TGA کوپلیمر P(St-co-TMS)، با نانو کامپوزیت P(St-co-TMS) / P(St)-g- TiO₂
 ۸۷ P(St-co-TMS.) / TiO₂

شماها

- شما ۱-۱: استایرن و پیرولیدون و پلیمریزه شدن آنها. ۶
 شما ۱-۲: تهیه نانوذره به روش سل-ژل. ۱۶
 شما ۱-۳: ساختار پلی هیدرال الیگومریک سیلوکسان (POSS). ۱۶
 شما ۱-۴: گرافت پلی متیل متا اکریلات بروی نانوذره به روش ترکیب دو حالت گرافت. ۱۸
 شما ۱-۵: ساختمان مونومر ایزومرهای CMS. ۱۸
 شما ۱-۶: ساختار DEPN. ۲۳
 شما ۱-۷: ساختار Styryl-DEPN. ۲۳

- شمای ۸-۱: شمای واکنش برای متصل شدن کووالانی آغازگر آلکوکسی آمین بر پایه DEP_N روی سیلیکا گرافت های پی در پی پلی استایرن از سطح سیلیکای عامل دار شده..... ۲۴
- شمای ۹-۱: ساختار APTMS..... ۲۴
- شمای ۱۰-۱: واکنشهای انجام شده در سیستم خشک و بدون حلال..... ۲۶
- شمای ۱۱-۱: ساختار رتیل، آناتاس و بروکیت..... ۲۹
- شمای ۱-۳: واکنش پلیمریزاسیون پلی استایرن..... ۴۰
- شمای ۲-۳: واکنش هموپلیمریزاسیون CMS..... ۴۲
- شمای ۳-۳: واکنش کولیمیزاسیون مونومر استایرن با کلرومتیل استایرن..... ۴۴
- شمای ۴-۳: واکنش اصلاح هموپلیمر P(CMS) با Tris-base..... ۴۶
- شمای ۵-۳: اصلاح نانوذرات سیلیکا با تری کلرووینیل سیلان..... ۵۸
- شمای ۶-۳: واکنش گرافت پلی استایرن بر روی V-SiO₂..... ۶۱
- شمای ۷-۳: واکنش گرافت وینیل تری کلرو سیلان بر روی نانوذره TiO₂..... ۶۴
- شمای ۸-۳: واکنش گرافت پلی استایرن بر روی V-SiO₂..... ۶۸

جدولها

- جدول ۱-۱: واکنشهای کولیمیزاسیون CMS با برخی از مونومرها به همراه ظرایب فعالیت آنها..... ۲۰
- جدول ۱-۳: حلالیت پلیمر و کولیمرستز شده در حلالهای مختلف..... ۴۹
- جدول ۲-۳: باندهای جذبی اصلی نانوذرات سیلیکا..... ۶۰
- جدول ۳-۳: باندهای جذبی اصلی نانوذرات TiO₂..... ۶۶

اختصارات

MMT: Montmorillonite

CEC: Cation - Exchange Capacity

PEO: polyethylene oxide

PVA: Polyvinyl alcohol

PVC: Polyvinyl chloride

PVP: Polyvinyl pyrrolidone

HDT: Heat deformation temperature

POSS: poly oligomeric silsesquioxane

CMS: Chloromethyl styrene

VBC: Vinylbenzyl chloride

NLO: Nonlinear Optics

GRP: Generated radical polymerization

ATRP: Atom transfer radical polymerization

RAFT: Reversible Addition Fragmentation chain Transfer

NMP: Nitroxide-mediated polymerization

DEPN: N-tert-butyl-1-diethylphosphono-2, 2-dimethylpropyl nitroxide

AIBN: Azobisisobutyronitrile

APTMS: Acryloxy propyl trimethoxy silane

ABS: Acrylonitrile Butadiene Styrene

SEM: Scanning Electron Microscopy

AFM: Atomic force microscope

DSC: Differential scanning calorimetry

DMF: Dimethyl Formamide

THF: Tetrahydrofuran

TGA: Thermogravimetric Analysis

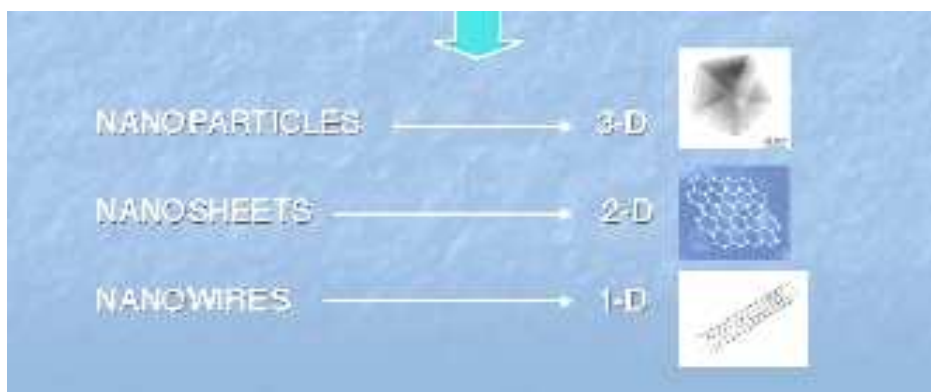
DTG: Derivative thermogravimetry

فصل اول

مقدمه و بررسی منابع
مقدمه و بررسی منابع

۱-۱- مواد نانو

موادی هستند که حداقل در یک بعد دارای اندازه ذرات بین 10^0 - 10^1 نانومتر می‌باشند. گاهی به این مواد نانو پودری نیز گفته می‌شود. این مواد از لحاظ ساختار بین ساختار کریستالی و ساختار آمورف طبقه بندی می‌شوند زیرا نه دارای ساختار آمورف می‌باشند چون اتمها به صورت کریستالهای مجزا وجود دارند و نه دارای ساختار کریستالی می‌باشند زیرا خوشه‌ها به یکدیگر پیوسته هستند و ساختار کریستالی را تشکیل نمی‌دهند [1].



شکل ۱-۱: انواع نانوذره بر حسب ابعاد [1].

۱-۱-۱- اهداف استفاده از نانوذره

- بهبود خواص در فاز زمینه البته بعضی از ذرات ممکن است خواص را تضعیف بکند مهمترین خواص بهبود یافته در نانوکامپوزیت توسط ذرات شامل موارد زیر می‌باشد.
- ۱- افزایش مقاومت در مقابل نیروهای خارجی تا آنجا که باعث تغییر در ساختار نانوکامپوزیت نشود این افزایش ممکن است کششی، برشی، خمشی و پیچشی باشد.
 - ۲- در نانوکامپوزیت زمینه سرامیک افزایش خاصیت انتخابگری در غشاها
 - ۳- نانوکامپوزیت پلیمری افزایش مقاومت در مقابل نفوذ سیالات.
 - ۴- پایداری ابعادی: این در اثر اعمال نیروهای خارجی ضعیف مورد مطالعه قرار می‌گیرد.
 - ۶- بالا رفتن مقاومت حرارتی به گونه ای که زمینه مورد نظر مقاومت حرارتی بیشتری نسبت به فاز زمینه در حالت خالص داشته باشد.

۷- البته بهبود خواص نانوکامپوزیت ها تنها در خواص مکانیکی خلاصه نمی شود بلکه در اکثر نانو کامپوزیت ها خواص حرارتی و مقاومت در مقابل گاز در برخی مواقع خواص شیمیایی مواد نانو کامپوزیتی نسبت به حالت قبل بهبود می یابد [2].

۱-۱-۲- خواص ویژه مواد

به طور کلی خواص مواد در مقیاس بزرگ به اتمهای تشکیل دهنده مواد، نحوه قرار گرفتن اتمها در ساختار ماده بستگی دارد ولی در مقیاس نانو علاوه بر اینها به ابعاد ماده نیز بستگی دارد. علت اینکه مواد در ابعاد نانو بر خواص تاثیر می گذارند به دلایلی همچون:

- ۱- نزدیک شدن ابعاد ماده به مقیاس های نزدیک اندازه های مولکولی
- ۲- نسبت سطح به حجم بالا در مواد نانو
- ۳- افزایش کمی حجم مرزخانه ها که با کاهش اندازه دانه حاصل می شود بستگی دارد [2].

۱-۱-۳- معایب و مشکلات به کارگیری نانو ذرات

- عدم توزیع یکنواخت فاز دوم پخش شونده در فاز اول (زمینه) که به عدم یکنواختی قطعه نانو کامپوزیتی منجر می شود.

- به هم چسبیدن پودرهای نانو کامپوزیتی به دلیل سطح ویژه و انرژی سطحی بالا که این باعث عدم بهبود خواص مکانیکی نانو کامپوزیت می شود [۳].

۱-۱-۴- روشهای مختلف برای جلوگیری از تجمع نانوذرات

برای رفع مشکل توزیع غیریکنواخت فاز دوم پخش شونده در فاز زمینه این پیشنهادات ارائه شده است.

- ۱- ابتدا پلیمر را در داخل حلال مناسب حل می کنند و سپس فاز دوم را به آن می افزایند این عمل باعث می شود که اجزای غیرپلیمری یا غیر آلی به شکل یکنواخت داخل زمینه پلیمری پخش شوند انتخاب حلال مناسب در این فرایند بسیار مهم است.

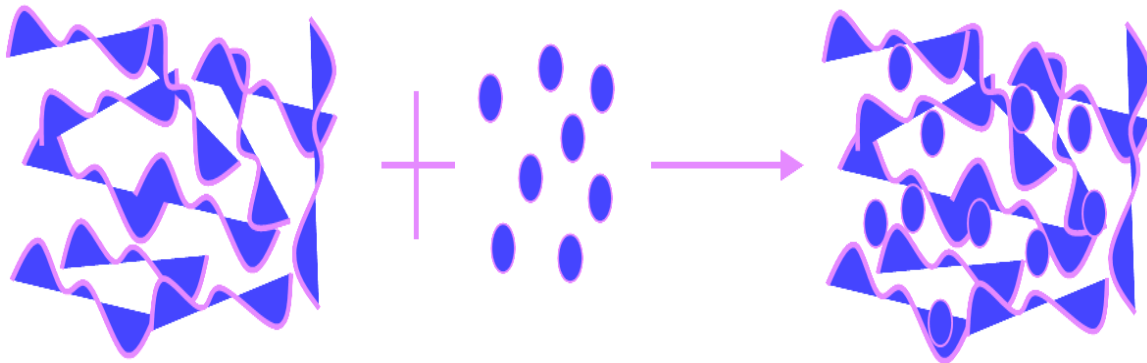
۲- پلیمر به عنوان عامل کلوئید کننده استفاده می شود یعنی در محلول مورد نظر پلیمر به عنوان عامل فعال کننده سطحی پودرهای نانو کامپوزیتی روی سطح ذرات بار الکتریکی ایجاد می کند و باعث ایجاد نیروی دافعه بین ذرات می شود و ذرات به صورت یکنواخت توزیع می شوند.

۳- نانوذرات را قبل از استفاده با ترکیبات آلی اصلاح می کنند تا اینکه خواص هیدروفیلی آن کاسته شود و در حلالهای آلی خوب پخش شود [۳].

۲-۱- معرفی نانوکامپوزیت

از دو یا چند جزء مجزا تشکیل شده است که یک یا چند جزء آن ابعادی کمتر از 100 nm دارد حضور پرکننده ها در ابعاد نانو باعث استحکام در ماده زمینه می شود با توزیع پرکننده ها درون ماده زمینه خصوصیات نظیر استحکام، سختی، خواص بیولوژیکی و تخلخل تغییر می کند. مواد زمینه می تواند ذرات را به گونه ای از هم جدا نگه دارد که رشد ترک به تاخیر افتد به بیان دیگر با توزیع مناسب مواد پرکننده درون ماده زمینه مسیر رشد ترک در زمینه طولانی تر شده و بنابراین رشد ترک به تاخیر می افتد اجزاء نانوکامپوزیت ها بر اثر برهمکنش سطحی بین ماده زمینه و مواد پرکننده از خواص بهتری برخوردار می شوند. نوع و میزان این برهمکنش ها نقش مهمی در خواص مختلف نانوکامپوزیت ها همچون حلالیت خواص نوری، خواص مکانیکی و الکتریکی آنها دارد. فناوری نانو و تولید مواد در ابعاد نانومتری موضوع جذابی برای تحقیقات است که در دهه اخیر توجه بسیاری را به خود معطوف داشته است. نانوکامپوزیت ها نیز به عنوان یکی از شاخه های این فناوری جدید، اهمیت بسیاری یافته است و یکی از زمینه هایی است که کاربردهای صنعتی پیدا کرده است. تلاش های اولیه موفقیت آمیز در تهیه نانوکامپوزیت ها به دهه های شصت و هفتاد قرن بیستم میلادی باز می گردد. اما در ۱۹۸۰ با تهیه نانوکامپوزیت های بر پایه نایلون ۶- خاک رس به صورت تجاری به وسیله شرکت تویوتای ژاپن، تحقیقات برای ساخت این مواد شدت و سرعت بیشتری پیدا کرد و شرکت های یوبی، یون کیتا، هانی ول و بایر نیز نانوکامپوزیت هایی را بر پایه نایلون ۶ ارائه نمودند که عمده کاربرد آنها در خودروسازی و صنایع بسته بندی بود. از آن به بعد تعداد دیگری از شرکت ها، نانوکامپوزیت ها را به منظور کاربردهای تجاری مورد مطالعه قرار دادند و در اواخر سال

۲۰۰۱ میلادی شرکت های جنرال موتور و باسل اولین کاربرد نانوکامپوزیت های بر پایه اولفین های گرما نرم را در قطعات خارجی اتومبیل ارائه نمودند [۴-۵].



شکل ۱-۲: نحوه تشکیل نانوکامپوزیت از اجزاء سازنده مختلف [۳].

۱-۲-۱- تفاوت کامپوزیت با نانوکامپوزیت

کامپوزیت ها با افزودنی هایی در مقیاس میکرو تقویت می شوند ولی نانوکامپوزیت ها با افزودنی هایی در مقیاس نانو تقویت می شوند برای این کار افزودنی ها در مقیاس نانو به صورت گونه ای دارای حداقل بعد در گستره ۱-۱۰۰ نانومتر باشند تعریف می شوند. طبق نظریه های میکرومکانیک خواص موثر مواد کامپوزیت مانند مدول یانگ، توابعی از خواص تشکیل دهنده ها، نسبت حجمی اجزاء، حالت و نحوه آرایش افزودنی ها و فصل مشترک بستر و افزودنی می باشند. در واقع برای سیستم های با تقویت کننده های در مقیاس میکرو درست است اما نمی تواند برای نانو کامپوزیت درست باشد. در بین نانو کامپوزیت ها بیشترین توجه به نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری معطوف شده است [۶].

۱-۲-۲- نانو تکنولوژی پلیمر

زمینه نانو تکنولوژی یکی از محدوده های وسیع برای تحقیقات رایج و توسعه اساسی در همه تکنیک ها می باشد که شامل علوم پلیمر و تکنولوژی است و این زمینه های تحقیقاتی محدوده وسیعی از موضوعات را می پوشاند. نانوتکنولوژی برای علوم پلیمر به عنوان مطالعه پیشین جدید نیست اما قبل از سن نانو تکنولوژی ابعاد نانو مقیاس به طور خاصی به عنوان نانو تکنولوژی مطرح

نمی شد. مقاوم- سازی موضوعی است که دهه ها بر آن تحقیق شده است. تقریباً در نانوکامپوزیت های حاضر بحث نانو کامپوزیت آلی- معدنی بر مبنای شیمی سل - ژل که چندین دهه بر روی آن تحقیقات انجام می شده متوقف شده است. در هستی ابعاد نانومقیاس منطقه انتقال بین سطوح ماکرو و سطوح مولکولی هستند. یک موضوع جالب در زمینه نانوکامپوزیت بر مبنای پلیمر با مشاهدات جالب شامل پیوسته شدن رس و اخیراً با تحقیقات بیشتر با نانو لوله کربن، نانو الیاف کربنی، گرافیت ورق ورق شده و نانو کریستالهای فلزی و پرکننده های معدنی نانو متری و الیاف اصلاح شده آشکار شده است [۷].

۱-۲-۳- انواع نانوکامپوزیتها بر حسب زمینه

نانو کامپوزیت های سرامیکی

نانو کامپوزیت های زمینه فلزی

نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری

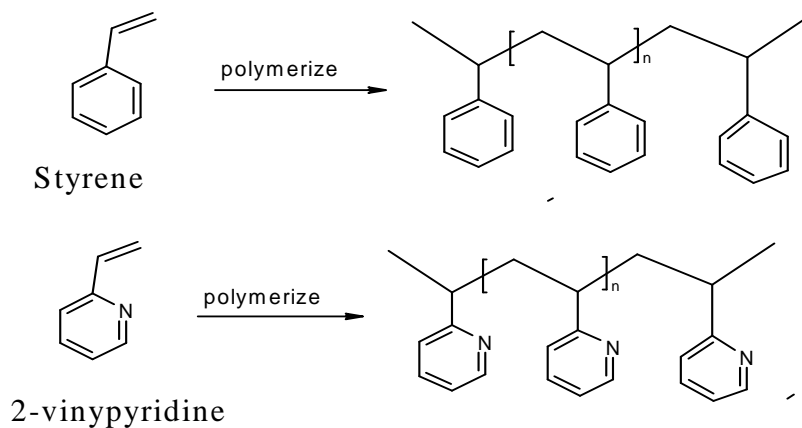
۱-۲-۳-۱- نانوکامپوزیت زمینه پلیمری

نانوکامپوزیت های پلیمری نسل جدیدی از مواد هستند که شامل یک ماتریس پلیمری و کمتر از ۱۰ درصد وزنی از یک تقویت کننده نانومتری می باشند. تقویت کننده های نانومتری به علت داشتن نسبت طول به قطر (L/D) زیاد، ابعاد بسیار کوچک و میزان سطح بسیار بالا در مقایسه با تقویت کننده های معمولی نظیر الیاف شیشه و تالک، در سطح بارگذاری^۲ کمتری باعث بهبود خواص مورد نظر گردیده این نوع کامپوزیت به عنوان نانو کامپوزیت های هیبریدی آلی- غیرآلی نیز شناخته می شوند. که در دهه ۹۰ مورد توجه محققان قرار گرفته است تفاوت عمده این نانوکامپوزیت با دو گروه قبل این است که در این نانوکامپوزیت ها فاز ماتریس یا زمینه از جنس پلیمر است و همین تفاوت باعث می شود که روشهای تهیه و شکل دهی این نوع نانو کامپوزیت ها با دو گروه دیگر متفاوت باشد. مهمترین علت استفاده از این نوع نانوکامپوزیت ها بهبود خواص مکانیکی و حرارتی پلیمرها است [۷].

۱-۲-۴- انواع پلیمرهای به کار رفته در ساخت نانوکامپوزیتهای پلیمری

الف: پلیمرهای وینیلی :

شامل پلیمرهایی است که از افزایش مونومرهای وینیلی بدست می آیند: متیل متا کریلات، بوتیل اکریلات، اکریلیک اسید، استایرن، وینیل پیریدین، پلی وینیل الکل (PVA)، پلی وینیل پیرولیدین (PVP)، پلی وینیل کلراید (PVC)، پلی اتیلن گلیکول و کوپلیمرهای استایرن / آکریلونیتریل، استایرن / بوتادی ان و غیره.



شمای ۱-۱: استایرن و پلی وینیل پیرولیدین و پلیمریزه شدن آنها [۸].

ب: پلی اولفین‌ها:

به وسیله تهیه نانوکامپوزیت از پلی اولفین‌ها، می توان پلی اولفین‌ها را از سطح پلیمرهای معمولی به سطح پلیمرهای مهندسی ارتقاء داد. پلی اولفین‌هایی مثل پلی اتیلن و پلی پروپیلن در گونه‌های مختلف، اتیلن - پروپیلن را بر، پلی ۱- بوتن و غیره بمنظور تولید نانوکامپوزیت پلیمری استفاده شده است.

ج: پلیمرهای خاص:

از این موارد می توان به پلیمرهای هترو سایکلیک مانند پیروول و پلی وینیل کربازول و پلیمرهای آروماتیک مثل پلی آنیلین و پلی فنیلن و نیلین اشاره کرد. پلی پیروول و پلی آنیلین بواسطه هدایت الکتریکی خود شناخته شده هستند. و پلی وینیل کربازول بواسطه پایداری حرارتی بالا و خواص نوری - الکتریکی معروف است. تحقیقات بر روی ساخت نانوکامپوزیت بر پایه های بلور مایع، استرهای سیانات و دیگر پلیمرها آغاز شده است.