



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت های جدید مشتق شده از
پلی(بنزایمیدازول- آمید) / گرافن اکسید

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی - پلیمر

الهه صالحی

اساتید راهنما

دکتر امیر عبدالملکی

دکتر محمد دیناری



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی الهه صالحی
تحت عنوان

**سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت های جدید مشتق شده از
پلی(بنزایمیدازول - آمید)/گرافن اکسید**

در تاریخ ۱۳۹۳/۱۰/۲۷ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر امیر عبدالملکی

۲- استاد راهنمای پایان نامه دکتر محمد دی ناری

۳- استاد داور پروفسور مهران غیاثی

۴- استاد داور پروفسور عبدالرضا حاجی پور

۵- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

تقدیر و شکر

سپاس خدای را که سخوران، در ستودن او بماند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را کزاردن نتوانند. و سلام و درود بر حضرت محمد (ص) و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان و امدار وجودشان است.

بر حسب وظیفه و از باب "من لم یسکر المنعم من المخلوقین لم یسکر الله عزوجل" بر خود واجب می دانم: از پدر و مادر عزیزم که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عفو کشیده و گریانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یاور بی چشم داشت برای من بوده اند کمال شکر و امتنان داشته باشم و از خداوند مهربان برایشان طول عمری همراه با حسن عاقبت، سلامت و سعادت خواستارم.

از بهترین همراهان و دوستان زندگی ام، خواهران مهربانم به پاس همه حمایت ها و محبت هایشان سپاسگزار می کنم و از خداوند متعال برای تک تک شان خواستار سرفرازی و خوشبختی در زندگی هستم.

از اساتید راهنمای ارجمند و بزرگوارم جناب آقای دکتر عبدالملکی و جناب آقای دکتر دیناری که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از بیچ کجک و لطفی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند نهایت شکر و قدردانی دارم و برایشان آرزوی سربلندی و توفیق روز افزون دارم. همچنین از جناب آقای پروفور غیائی و جناب آقای پروفور حاجی پور که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را بر عهده گرفتند صمیمانه سپاسگزارم.

در پایان جا دارد از لطف و همراهی همه دوستان خوبم در آزمایشگاه به خصوص خانم صدیقه برنده شکر و قدردانی کرده و آرزو مند موفقیت و سلامت برایشان در زندگی، هستم.

یارب دل ما را تو به رحمت جان ده در دهمه راه صابری درمان ده

این بنده چه داند که چه می باید جست داننده تویی هر آنچه دانی آن ده

الهمه صالحی

بهمن ۹۳

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به:

این پایان نامه را ضمن تشکر و سپاس بیکران و در کمال افتخار و امتنان تقدیم می نمایم به:

محضر ارز شمنیدر و مادر عزیزتر از جانم به خاطر همه ی تلاشهای فداکارانه و محبت آمیزی که در دوران

مختلف زندگی ام انجام داده اند.

الها به من کمک کن تا بتوانم ادای دین کنم و به خواسته ی آنان جامه ی عمل پوشانم.

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب
یازده	فهرست جدول ها
دوازده	فهرست طرح ها و شکل ها
۱	چکیده
فصل اول: مقدمه	
۲	۱-۱- نگرشی بر نانو فناوری
۲	۱-۱-۱- مقدمه
۳	۱-۱-۲- تاریخچه
۳	۱-۱-۳- کاربردهای نانو فناوری
۴	۱-۲- گرافن پایه ساختارهای مهم کربنی
۴	۱-۲-۱- مقدمه
۶	۱-۲-۲- تاریخچه کشف گرافن
۷	۱-۲-۳- خصوصیات گرافن
۷	۱-۲-۴- روش های شناسایی گرافن
۷	۱-۲-۵- کاربردهای گرافن
۸	۱-۲-۶- روش های سنتز گرافیت اکسید و مدل های پیشنهادی برای ساختار آن
۹	۱-۳- نانو کامپوزیت ها
۹	۱-۳-۱- تعریف و طبقه بندی نانو کامپوزیت ها
۱۰	۱-۳-۲- نانو کامپوزیت های غیر پلیمری
۱۰	۱-۳-۳- نانو کامپوزیت های پلیمری
۱۱	۱-۳-۴- انواع نانو کامپوزیت های پلیمری
۱۱	۱-۳-۴-الف- نانو کامپوزیت های پایه پلیمری حاوی نانوذرات
۱۱	۱-۳-۴-ب- نانو کامپوزیت های پایه پلیمری حاوی نانولوله های کربن
۱۲	۱-۳-۴-ج- نانو کامپوزیت های پایه پلیمری حاوی نانولایه ها
۱۳	۱-۳-۵- روش های تهیه نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری
۱۳	۱-۳-۵-الف- روش مخلوط سازی مستقیم
۱۳	۱-۳-۵-ب- فرآوری محلول
۱۴	۱-۳-۵-ج- پلیمر شدن درجا
۱۴	۱-۴- پلیمرهای مقاوم حرارتی
۱۵	۱-۵- پلی آمید ها
۱۶	۱-۵-۱- روش های سنتز پلی آمیدها
۱۸	۱-۶- پلی (بنزایمیدازول) ها

- ۱-۶-۱-۱-۱-۱۹ روش های سنتز پلی (بنزایمی‌دازول) ها
- ۱-۶-۱-۲-۲۰ کاربردهای پلی (بنزایمی‌دازول) ها
- ۱-۷-۱-۲۰ پلی (بنزایمی‌دازول-آمی‌د) ها
- ۱-۸-۱-۲۰ هدف

فصل دوم : تجربی

- ۱-۲-۲۲ دستگاه‌های مورد استفاده
- ۲-۲-۲۴ مواد اولیه (تهیه وخالص سازی).
- ۳-۲-۲۴ سنتز ترکیب ۳،۱- بیس (۲- بنزایمی‌دازول-۲- ایل) بنزن ۱
- ۱-۳-۲-۲۴ مشخصات طیفی ترکیب ۳،۱- بیس (۲- بنزایمی‌دازول-۲- ایل) بنزن ۱ خالص سازی شده
- ۴-۲-۲۴ سنتز ترکیب ۳،۱- بیس (۵- نیترو-۱- هیدروژن- بنزایمی‌دازول-۲- ایل) بنزن ۲
- ۱-۴-۲-۲۵ مشخصات طیفی ترکیب ۳،۱- بیس (۵- نیترو-۱- هیدروژن- بنزایمی‌دازول-۲- ایل) بنزن ۲
- ۵-۲-۲۵ سنتز ترکیب ۳،۱- بیس (۵- آمینو-۱- هیدروژن- بنزایمی‌دازول-۲- ایل) بنزن ۳
- ۱-۵-۲-۲۵ مشخصات طیفی ترکیب ۳،۱- بیس (۵- آمینو-۱- هیدروژن- بنزایمی‌دازول-۲- ایل) بنزن ۳
- ۶-۲-۲۶ سنتز ترکیب (۲s) -۴- متیل-۲- فتالیمیدیل پنتانوئیک اسید(ایمید-اسید) ۴
- ۷-۲-۲۶ سنتز ترکیب (۲s) -۴- متیل-۲- فتالیمیدیل پنتانوئیک اسید کلراید ۵
- ۸-۲-۲۶ سنتز ترکیب (۲s) -۵- (۴-متیل-۲- فتالیمیدیل پنتانوئیک آمینو) ایزوفتالیک اسید ۶
- ۱-۸-۲-۲۷ مشخصات طیفی ترکیب (۲s) -۵- (۴-متیل-۲- فتالیمیدیل پنتانوئیک آمینو) ایزوفتالیک اسید ۶
- ۹-۲-۲۷ تهیه پلی (بنزایمی‌دازول-آمی‌د) های Va و Vb
- ۱-۹-۲-۲۷ مشخصات طیفی پلی (بنزایمی‌دازول-آمی‌د) Va
- ۲-۹-۲-۲۸ مشخصات طیفی پلی (بنزایمی‌دازول-آمی‌د) Vb
- ۱۰-۲-۲۸ سنتز گرافن اکسید (GO) به روش اکسیداسیون هامر ۸
- ۱-۱۰-۲-۲۹ مشخصات طیفی گرافن اکسید ۸
- ۱۱-۲-۲۹ سنتز نانو کامپوزیت های پلیمری حاوی گرافن اکسید
- ۱-۱۱-۲-۲۹ مشخصات طیفی نانو کامپوزیت های GO/PBIAVa
- ۲-۱۱-۲-۳۰ مشخصات طیفی نانو کامپوزیت های GO/PBIAVb

فصل سوم : نتایج و بحث

- ۱-۳-۳۱ تهیه ۳،۱- بیس (۵-آمینو-۱- هیدروژن- بنزایمی‌دازول-۲- ایل) بنزن ۳
- ۱-۱-۳-۳۱ تهیه ۳،۱- بیس (۲- بنزایمی‌دازول -۲- ایل) بنزن ۱
- ۲-۱-۳-۳۲ تهیه ۳،۱- بیس (۵-نیترو-۱- هیدروژن- بنزایمی‌دازول-۲- ایل) بنزن ۲
- ۳-۱-۳-۳۴ تهیه ۳،۱- بیس (۵-آمینو-۱- هیدروژن- بنزایمی‌دازول-۲- ایل) بنزن ۳
- ۲-۳-۳۵ تهیه منومر (۲s) -۵- (۴-متیل-۲- فتالیمیدیل پنتانوئیک آمینو) ایزوفتالیک اسید ۶
- ۳-۳-۳۵ تهیه پلی (بنزایمی‌دازول-آمی‌د) های جدید Va و Vb از دی آمین ۳ و دی اسید کایرال سنتز شده ۶ و دی اسید تجاری ۵-
- ۳۷ هیدروکسی ایزوفتالیک اسید به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم

۳۹	۴-۳-۴- شناسایی پلی(بنزایمیدازول-آمید)های Va و Vb
۳۹	۳-۴-۱- بررسی طیف سنجی FT-IR پلیمرهای Va و Vb
۴۱	۳-۴-۲- بررسی طیف سنجی H-NMR پلی(بنزایمیدازول-آمید)های Va و Vb
۴۲	۳-۴-۳- بررسی انحلال پذیری پلی(بنزایمیدازول-آمید)های Va و Vb
۴۳	۳-۴-۴- مطالعه میزان بلورینگی پلیمرهای سنتز شده Va و Vb با استفاده از پراش پرتو- ایکس (XRD)
۴۴	۳-۴-۵- بررسی رفتار حرارتی پلی(بنزایمیدازول-آمید)های Va و Vb
۴۶	۳-۴-۶- بررسی مورفولوژی پلیمرها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)
۴۶	۳-۵- سنتز گرافن اکسید ۸
۴۷	۳-۶-۶- شناسایی گرافن اکسید سنتز شده
۴۷	۳-۶-۱- بررسی طیف سنجی FT-IR گرافن اکسید
۴۸	۳-۶-۲- مطالعه طیف سنجی رامان
۴۹	۳-۶-۳- بررسی طیف سنجی پراش پرتو ایکس گرافیت و گرافیت اکسید
۴۹	۳-۶-۴- بررسی آنالیز حرارتی گرافیت و گرافن اکسید
۵۰	۳-۶-۵- بررسی مورفولوژی گرافن اکسید (GO) با استفاده از مشاهدات FE-SEM
۵۱	۳-۷- سنتز نانو کامپوزیت های GO/PBIAVa
۵۲	۳-۸-۸- شناسایی ساختاری نانو کامپوزیت های GO/PBIAVa
۵۲	۳-۸-۱- بررسی طیف سنجی FT-IR نانو کامپوزیت های GO/PBIAVa
۵۳	۳-۸-۲- بررسی طیف سنجی پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت های GO/PBIAVa
۵۴	۳-۸-۳- بررسی مقاومت حرارتی نانو کامپوزیت های GO/PBIAVa
۵۶	۳-۸-۴- بررسی مورفولوژی نانو کامپوزیت های GO/PBIAVa با استفاده از مشاهدات FE-SEM
۵۷	۳-۸-۵- بررسی مورفولوژی نانو کامپوزیت های GO/PBIAVa با استفاده از مشاهدات TEM
۵۷	۳-۹- تهیه نانو کامپوزیت های GO/PBIAVb
۵۸	۳-۱۰-۱- شناسایی ساختاری نانو کامپوزیت های بر پایه PBIAVb حاوی نانو صفحات گرافنی عامل دار شده
۵۸	۳-۱۰-۱- بررسی طیف سنجی FT-IR نانو کامپوزیت های GO/PBIAVb
۵۹	۳-۱۰-۲- بررسی الگوی پراش پرتو ایکس GO/PBIAVb
۵۹	۳-۱۰-۳- آنالیز حرارتی نانو کامپوزیت های GO/PBIAVb
۶۱	۳-۱۰-۴- بررسی تصویرهای FE-SEM نانو کامپوزیت های GO/PBIAVb
۶۲	۳-۱۰-۵- بررسی تصویرهای TEM
۶۳	۳-۱۱- نتیجه گیری
۶۴	۳-۱۲- آینده نگری
۶۵	فهرست علائم اختصاری به کار رفته در متن پایان نامه
۶۷	مراجع

فهرست جدول ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲۶	جدول (۱-۲): نتایج آنالیز عنصری دی آمین ۳ با فرمول $(C_7H_{16}N_6)$
۲۸	جدول (۲-۲): نتایج آنالیز عنصری پلی (بنزایمیدازول-آمید) های ۷a و ۷b.....
۳۹	جدول (۱-۳): بهینه سازی شرایط واکنش تهیه پلی (بنزایمیدازول-آمید) PBIaVa
۴۵	جدول (۲-۳): نتایج آنالیز حرارتی پلی (بنزایمیدازول-آمید) های ۷a و ۷b.....
۵۰	جدول (۳-۳): نتایج آنالیز حرارتی گرافن اکسید (GO).....
۵۵	جدول (۴-۳): نتایج آنالیز حرارتی نانو کامپوزیت های GO/ PBIaVa بادرصدهای وزنی مختلف از گرافن اکسید.....
۶۰	جدول (۵-۳): نتایج آنالیز حرارتی نانو کامپوزیت های GO/ PBIaVb.....

فهرست طرح ها و شکل ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۵	طرح (۱-۱): گروه عاملی آمیدی
۱۶	طرح (۲-۱): واکنش پلیمر شدن مستقیم دی کربوکسیلیک اسید ها با دی آمین ها
۱۷	طرح (۳-۱): واکنش پلیمر شدن مستقیم دی آمین و دی اسید از طریق فسفردار شدن
۱۷	طرح (۴-۱): واکنش دی ایزوسیانات با دی کربوکسیلیک اسید
۱۷	طرح (۵-۱): واکنش دی اسید کلراید با دی آمین در محلول
۱۸	طرح (۶-۱): تهیه ی پلی آمید از واکنش دی نتریل و دی آمین در محیط اسیدی
۱۸	طرح (۷-۱): ساختار کلی یک بنزایمیدازول
۱۹	طرح (۸-۱): سنتز کلی پلی (بنزایمیدازول) ها
۱۹	طرح (۹-۱): سنتز اولین پلی (بنزایمیدازول) تمام آروماتیک توسط مارول و ووگل
۱۹	طرح (۱۰-۱): سنتز پلی (بنزایمیدازول) در دمای پایین
۳۲	طرح (۱-۳): تهیه ترکیب ۱، ۳- بیس (۲- بنزایمیدازول-۲- ایل) بنزن ۱
۳۳	طرح (۲-۳): تهیه ترکیب ۱، ۳ بیس (۵- نیترو-۱- هیدروژن- بنزایمیدازول-۲- ایل) بنزن ۲
۳۴	طرح (۳-۳): تهیه ترکیب ۱، ۳ بیس (۵- آمینو-۱- هیدروژن- بنزایمیدازول-۲- ایل) بنزن ۳
۳۶	طرح (۴-۳): تهیه دی اسید کایرال ۶
۳۸	طرح (۵-۳): تهیه پلی (بنزایمیدازول-آمید) های Va و Vb از دی آمین ۱، ۳- بیس (۵- آمینو-۱- هیدروژن- بنزایمیدازول-۲- ایل) بنزن ۳ و دی اسید های سنتز شده کایرال (a) و تجاری (b) از طریق پلیمر شدن تراکمی مستقیم
۵۲	طرح (۶-۳): نمایش برهمکنش های ممکن بین گرافن اکسید و زنجیره پلیمری
۵	شکل (۱-۱): ساختار اتمی صفحه گرافن
۶	شکل (۲-۱): گرافن اساس ساختارهای آلوتروپ های کربن
۹	شکل (۳-۱): مدل های پیشنهادی اولیه برای گرافن اکسید
۹	شکل (۴-۱): مدل لرف و کلاینوسکی برای گرافن اکسید
۳۲	شکل (۱-۳): طیف FT-IR ترکیب ۱، ۳- بیس (۲- بنزایمیدازول-۲- ایل) بنزن ۱
۳۳	شکل (۲-۳): طیف FT-IR ترکیب ۱، ۳- بیس (۵- نیترو-۱- هیدروژن- بنزایمیدازول-۲- ایل) بنزن ۲
۳۴	شکل (۳-۳): طیف FT-IR ترکیب ۱، ۳- بیس (۵- آمینو-۱- هیدروژن- بنزایمیدازول-۲- ایل) بنزن ۳
۳۵	شکل (۴-۳): طیف ¹ H-NMR ترکیب ۱، ۳- بیس (۵- آمینو-۱- هیدروژن- بنزایمیدازول-۲- ایل) بنزن ۳
۳۷	شکل (۵-۳): طیف FT-IR ترکیب (۲s)-۵- (۴- متیل-۲- فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) ایزوفتالیک اسید ۶
۴۰	شکل (۶-۳): طیف FT-IR پلیمر Va
۴۰	شکل (۷-۳): طیف FT-IR پلیمر Vb
۴۱	شکل (۸-۳): طیف ¹ H-NMR مربوط به ترکیب PBIAVa در حلال DMSO-d ₆
۴۲	شکل (۹-۳): طیف ¹ H-NMR مربوط به ترکیب PBIAVb در حلال DMSO-d ₆
۴۳	شکل (۱۰-۳): الگوی پراش پرتو- ایکس پلی (بنزایمیدازول-آمید) Va

- شکل (۳-۱۱): الگوی پراش پرتو-ایکس پلی(بنزایمیدازول-آمید) Vb ۴۴
- شکل (۳-۱۲): منحنی TGA مربوط به پلیمرهای Va و Vb تحت اتمسفر نیتروژن با سرعت حرارت دهی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ۴۵
- شکل (۳-۱۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه (FE-SEM) مربوط به PBIaVa و PBIaVb ۴۶
- شکل (۳-۱۴): مراحل سنتز گرافن اکسید ۴۷
- شکل (۳-۱۵): بررسی طیف سنجی FT-IR گرافن اکسید و گرافیت خالص ۴۸
- شکل (۳-۱۶): طیف سنجی رامان مربوط به گرافن اکسید ۴۸
- شکل (۳-۱۷): الگوی XRD مربوط به گرافیت خالص و گرافن اکسید ۴۹
- شکل (۳-۱۸): نمودار TGA گرافیت و گرافن اکسید تحت اتمسفر نیتروژن با سرعت حرارت دهی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ۵۰
- شکل (۳-۱۹): تصویرهای FE-SEM مربوط به گرافیت خالص و گرافن اکسید ۵۱
- شکل (۳-۲۰): طیف FT-IR PBIaVa و نانوکامپوزیت های آن حاوی گرافن اکسید با درصدهای وزنی مختلف از گرافن اکسید و گرافن اکسید ۵۳
- شکل (۳-۲۱): الگوهای پراش پرتو ایکس PBIaVa ، نانوکامپوزیت های آن و گرافیت اکسید ۵۴
- شکل (۳-۲۲): منحنی TGA نانوکامپوزیت های GO/PBIaVa با درصدهای وزنی مختلف از گرافن اکسید و پلیمر ۵۵
- شکل (۳-۲۳): تصویرهای FE-SEM مربوط به PBIaVa و نانوکامپوزیت های GO/PBIaVa با درصدهای وزنی مختلف ۵۶
- شکل (۳-۲۴): تصویرهای TEM مربوط به نانوکامپوزیت های GO/PBIaVa حاوی ۱۵ wt. % گرافن اکسید ۵۷
- شکل (۳-۲۵): طیف FT-IR PBIaVb و نانوکامپوزیت های آن حاوی گرافن اکسید با درصدهای وزنی مختلف و گرافن اکسید ۵۸
- شکل (۳-۲۶): الگوهای پراش پرتو ایکس PBIaVb ، نانوکامپوزیت های آن و گرافیت اکسید ۵۹
- شکل (۳-۲۷): منحنی TGA نانوکامپوزیت های GO/PBIaVb با درصدهای وزنی مختلف از گرافن اکسید و پلیمر ۶۰
- شکل (۳-۲۸): تصویرهای FE-SEM مربوط به PBIaVb و نانوکامپوزیت های GO/PBIaVb با درصدهای وزنی مختلف ۶۱
- شکل (۳-۲۹): تصویرهای TEM مربوط به نانوکامپوزیت های GO/PBIaVb حاوی ۱۵ wt. % گرافن اکسید ۶۲

چکیده

در این پروژه تحقیقاتی، ابتدا دو پلی(بنزایمیدازول-آمید) مقاوم حرارتی جدید، مشتق شده از منومرهای دی آمین ۱،۳- بیس (۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-یل) بنزن و (۲ S)-۵- (۴- متیل-۲- فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) ایزوفتالیک اسید حاوی قطعه آمینو اسید و ۵- هیدروکسی ایزوفتالیک اسید از طریق پلیمر شدن تراکمی مستقیم تهیه گردیدند. واکنش های پلیمر شدن از طریق حرارت دهی معمولی انجام شد. حلال های معمول مورد استفاده در واکنش های شیمیایی دارای سمیت بالایی می باشند و آثار زیان آوری بر محیط زیست و سلامتی انسان می گذارند. به منظور جلوگیری از این امر، واکنش های پلیمر شدن در نمک مایع یونی مذاب تترا بوتیل آمونیوم برومید و در حضور معرف تری فنیل فسفیت به عنوان معرف متراکم کننده انجام گرفتند. تأثیر عوامل مختلف از جمله زمان روی واکنش پلیمر شدن بررسی گردید و بهترین شرایط مورد استفاده قرار گرفت. ساختار پلیمرهای به دست آمده با استفاده از تکنیک های طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، رزونانس مغناطیسی هسته ای هیدروژن و آنالیز عنصری مطالعه شد. مقاومت حرارتی پلیمرها با استفاده از آنالیز گرما-وزن سنجی (TGA) مطالعه شد. نتایج بدست آمده نشان دادند که پلیمرها دارای پایداری حرارتی بسیار خوبی می باشند. پلیمرهای سنتز شده بازده خوبی دارند و حلالیت خوبی در حلال های آلی قطبی بدون پروتون مانند N,N دی متیل استامید، N,N دی متیل فرمامید و دی متیل سولفوکسید نشان دادند. کریستالینیتی پلیمرها با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. الگوهای پراش نشان دادند که پلیمرهای سنتز شده دارای ماهیت آمورف می باشند که این خصوصیت ناشی از ساختار پلیمر و حضور گروه های انعطاف پذیر متیلی و متیلنی می باشد که از برهمکنش بین زنجیرهای پلیمری جلوگیری می کنند. همچنین مورفولوژی سطحی پلیمرها با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه (FE-SEM) مطالعه شد. تصاویر حاصل نشان دادند که ذرات پلیمری تقریباً کروی می باشند. در قسمت بعد، به منظور برهم کنش بهتر و پراکندگی بیشتر نانو لایه های گرافیتی در بافت پلیمری، گرافن اکسید تهیه شد و با روش های آنالیز متفاوتی مانند FT-IR، XRD، TGA، FE-SEM و اسپکتروسکوپی رامان مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. در قسمت آخر پروژه، نانو کامپوزیت های بر پایه ی این پلیمرها، حاوی گرافن اکسید تهیه شدند. با استفاده از روش مخلوط کردن در محلول و به کمک امواج فراصوت گرافن اکسید با درصدهای وزنی مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نسبت به وزن پلیمر در بافت پلیمری پخش و توزیع شده و نانو کامپوزیت های مربوطه تهیه شدند. نانو کامپوزیت های تهیه شده با روش های آنالیز متفاوتی مانند FT-IR، XRD، TGA، FE-SEM و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند. میکروگراف های FE-SEM و TEM پخش یکنواخت گرافن اکسید در بستر پلیمر را به خوبی نشان داد.

کلمات کلیدی:

پلی(بنزایمیدازول-آمید)، گرافن اکسید، نانو کامپوزیت، آمینو اسید، عامل دار کردن.

فصل اول

مقدمه

۱-۱- نگرشی بر نانوفناوری

۱-۱-۱- مقدمه

نانوفناوری^۱ به عنوان حیطه ای نوپا و جدید از علم است که به مطالعه و ساخت مواد، قطعات و سامانه های مفید در مقیاس نانومتری می پردازد. این فناوری جدید یک فعالیت بین رشته ای است، یعنی در واقع نمی توان آنرا از علوم پایه، فنی و مهندسی، پزشکی، داروسازی و یا هر شاخه دیگر از علم متمایز کرد، زیرا دانشمندان در تمام علوم به مطالعه و بررسی اجسام بسیار کوچک مشغول هستند تا به درک و بینش بهتری از جهان هستی برسند. به عبارت دیگر، نانوفناوری توانمندی کنترل در تک اتم ها و مولکول ها برای ساخت مواد و وسایل جدید با خواص مطلوب است. به طور کلی فناوری نانو به کنترل ابعاد مواد در مقیاس ۱ تا ۱۰۰ نانومتر اشاره دارد و موادی که حداقل یکی از ابعاد آنها در مقیاس ذکر شده باشد نانو مواد نامیده می شوند. مواد در مقیاس نانو دارای سطح بیشتری در یک حجم معین می باشد به عبارتی می توان گفت که کاهش اندازه ذرات باعث افزایش نسبت اتم های سطح به اتم های حجم و همچنین افزایش مساحت سطحی مواد می شود. همچنین برخی از آثار مواد نانو ساختار بر روی زندگی انسان ها شامل صرفه جویی در مصرف انرژی، افزایش کیفیت محصولات و در نتیجه بهبود استانداردهای زندگی، صرفه جویی اقتصادی، کاهش وابستگی اقتصادی به سایر فناوری های پیشرفته و در نتیجه افزایش درآمد مالی است [۱].

بیشترین تأثیر فناوری نانو در زمینه تولید انواع مواد مانند سنتز قطعات ساختمانی در ابعاد نانو، ساخت محصولات شیمیایی و دارویی، تولید موادی با مقاومت بالا در برابر حرارت، فشار کششی و سایش و همین طور تولید مواد هوشمند در وسایل الکترونیکی می باشد [۲، ۳].

^۱ Nanotechnology

در سال ۱۹۵۹ ریچارد فیمن^۱، متخصص کوانتوم نظری و دارنده ی جایزه نوبل، با تأمل به اینکه اگر دانشمندان فرا گرفته اند که چگونه ترازیسورها و دیگر سازه ها را با مقیاس کوچک بسازند، پس ما نیز می توانیم که آنها را حتی در مقیاس های کوچکتر بسازیم به طوری که یک اتم را در مقابل دیگری به شکلی قرار دهیم که تهیه کوچک ترین محصول مصنوعی ممکن شود، به بعد رشد نیافته ی علم مواد دست یافت [۴]. از زمانی که فیمن نظرات و منطق خود را بازگو کرد، جهان روندی به سوی کوچک شدن در پیش گرفت و دانشمندان بسیاری بر روی این موضوع تمرکز کردند. تا اینکه در سال ۱۹۷۴ واژه فناوری نانو برای اولین بار توسط نوریو تانیکوشی^۲، استاد دانشگاه علوم توکیو بر زبانها جاری گشت. او این واژه را برای توصیف ساخت وسایل دقیقی که محدوده ی ابعاد آنها در حد نانومتر است، به کار برد و در مقاله ای به نام "مفهوم اساسی نانو فناوری" اشاره می کند که نانوفناوری اساساً مجموعه ای از فرآیندهای تفکیک، ادغام و تشکیل مواد در حد یک اتم یا مولکول است. سپس در سال ۱۹۸۶ این واژه توسط کیم اریک در کسلر^۳ در کتابی تحت عنوان "موتورآفرینش"^۴، آغاز دوران فناوری نانو باز آفرینی و تعریف مجدد شد. این اولین کتابی بود که طرحی از پتانسیل های فناوری نانو مولکولی را ارائه داد. او این واژه را به شکل عمیق تری در رساله دکتری خود مورد بررسی قرار داد و اولین کسی بود که دکترایش را در زمینه فناوری نانو مولکولی^۵ دریافت نمود. بدین ترتیب نانوفناوری در اوایل دهه ی ۱۹۸۰ با تولد کلاستر^۶ و اختراع میکروسکوپ تونلی پیمایشی^۷ (STM) آغاز به کار کرد [۵].

۱-۳- کاربردهای نانو فناوری

علوم و فناوری نانو با خلق و استفاده از ساختارها، ابزارها و سیستم هایی که به خاطر اندازه کوچک یا حد میانه شان، خواص و عملکرد نوینی دارند باعث پیشرفت چشم گیر در آنها شده و در آینده نیز می توان شاهد گسترش روز افزون این فناوری نوظهور در آنها شد.

از جمله زمینه هایی که فناوری نانو باعث پیشرفت چشم گیر در آن ها شده می توان به صنایع الکترونیک و فن آوری اطلاعات و هوا فضا [۶]، پزشکی [۷]، امنیت ملی [۸]، محیط زیست و دوام پذیری منابع انرژی، آب و خاک جهت منابع کشاورزی [۹]، تولید مواد پیشرفته با خواص تقویت کننده نانوکامپوزیتی [۱۰] و غیره اشاره کرد.

^۱ Richard Feynman

^۲ Norio Taniguchi

^۳ Kim Eric Drexler

^۴ Engin of creation

^۵ Molecular nanotechnology

^۶ Cluster

^۷ Scanning tunneling microscopy

۱-۲-۲- گرافن پایه ساختارهای مهم کربنی

۱-۲-۱- مقدمه

همان طور که ذکر شد یکی از کاربردهای مهم فناوری نانو تولید مواد پیشرفته در ابعاد نانومتری و با خواص تقویت کنندگی در نانو کامپوزیت ها می باشد که در این حوزه و در میان نانو مواد تقویت کننده، نانو مواد کربنی در چند سال اخیر از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشند و توجه جامعه علمی را به خود جلب کرده اند [۱۱].

اتم کربن یکی از مهمترین عناصر شیمیایی گروه چهارم جدول تناوبی با نماد C و عدد اتمی ۶، عنصری غیر فلزی و فراوان در طبیعت می باشد و به دلیل داشتن ویژگی های منحصر به فرد در بسیاری از ترکیبات مهم شیمیایی حضور دارد و به عنوان قطب مهمی در ساخت و تولید فناوری های گوناگون نقش مهمی ایفا می کند. با توجه به ترتیب پر شدن اوربیتال ها در اتم کربن و ایجاد ساختار $2p^2/2s^2/1s^2$ ، هر اتم کربن دارای ۴ الکترون آزاد می باشد که می تواند با اتم های کربن دیگر یا با سایر عناصر پیوند برقرار کند. پیوند این اتم ها با عناصر گوناگون منجر به تشکیل ترکیبات متفاوت با خواص گوناگون می شود. به طور کلی این عنصر به چهار شکل مختلف جامد در طبیعت یافت می شود که در همه این ساختارها اتم های کربن به صورت کاملاً منظم در کنار یکدیگر قرار گرفته اند.

این چهار شکل عبارتند از الماس، گرافیت^۱، نانولوله کربنی^۲ و فولرن^۳، که در واقع این چهار شکل همه از آلوتروپ های کربن می باشند [۱۲]. در الماس که از سخت ترین اجسام طبیعی است، هر اتم کربن با چهار اتم کربن دیگر پیوند برقرار کرده است. به عبارتی اتم کربن از هر چهار ظرفیت خود برای تشکیل پیوند با اتم های کربن دیگر استفاده کرده است و هیبریداسیون اتم های کربن در این ساختار، به شکل sp^3 می باشد. در گرافیت که یکی از مهمترین ساختارهای کربنی است هر اتم کربن با سه اتم کربن دیگر ارتباط دارد و در نتیجه هیبریداسیون اتم های کربن در گرافیت sp^2 است. در این ساختار اتم های کربن به گونه ای با یکدیگر ترکیب شده اند که یک شش ضلعی منتظم را پدید می آورند و مجموع این شش ضلعی های منتظم کربنی در گرافیت لایه هایی را ایجاد کرده اند که بر روی یکدیگر انباشته شده و هر لایه از طریق پیوند ضعیف وان دروالسی به لایه زیرین متصل است و هر لایه به عنوان یک لایه گرافیت (گرافن)^۴ در نظر گرفته می شود. فولرن، نخستین مولکول کربن کروی شناخته شده با کربن های مرتب شده، در قالب کره ای و به شکل توپ فوتبال می باشد. پایه ی فولرن ها صفحات موجود در گرافیت می باشد با این تفاوت که در ساختار اتمی فولرن ها به جای شش ضلعی های منتظم موجود در صفحات گرافیت، یک سری شش ضلعی و پنج ضلعی منتظم وجود دارد که به صورت یکی در میان در کنار هم قرار گرفته و کره فولرن را تشکیل می دهند و در واقع قرارگیری این پنج ضلعی ها در کنار هم برای شکل دادن یک ساختار کروی ضروری است.

نانو لوله های کربنی، همان طور که از نامشان بر می آید، یک استوانه تو خالی با قطری در حد نانومتر است که به شکل یک لایه از گرافیت که به صورت لوله در آمده است تصور می شود و یا می توان گفت فولرن های کشیده و بلندی هستند که دیواره های آن ها از ساختار شش گوشه کربنی تشکیل شده است که دو سر آن ها باز یا بسته می

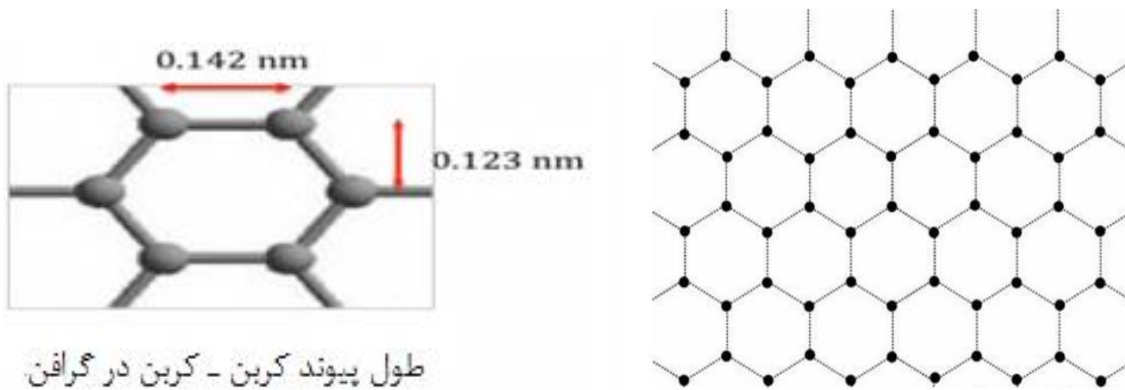
^۱ Graphite

^۲ Carbon nanotubes

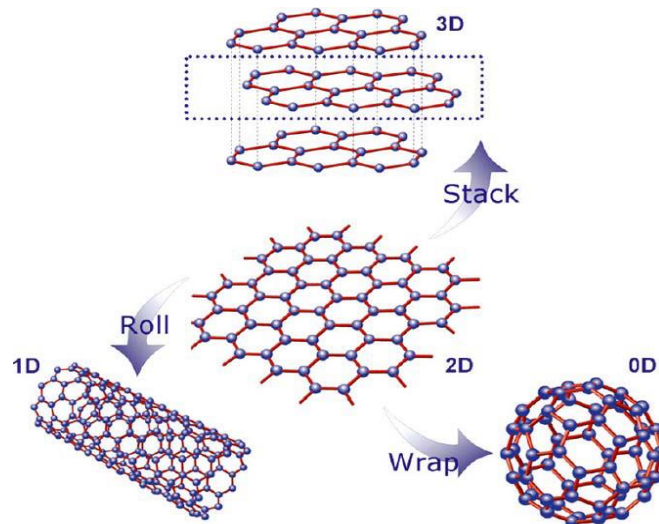
^۳ Fullerene

^۴ Graphene

باشد [۱۳]. اما گرافن، ماده جادویی قرن ۲۱ که انقلابی بزرگ در عرصه تکنولوژی ایجاد خواهد کرد و دنیای آینده را هر چه با هوش تر، سریع تر و دقیق تر می کند. گرافن ورقه ای دو بعدی (۲D)، تشکیل شده از اتم های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری)^۱، که اتم های کربن در این ساختار با هیبرید sp^2 به هم متصل شده اند و این ماده در واقع جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چند بعدی می باشد [۱۶-۱۴]. به عبارت دیگر در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده است. این سه پیوند در یک صفحه و زوایای بین آن ها با یکدیگر مساوی و برابر با 120° است. در این حالت، اتم های کربن در وضعیتی قرار می گیرند که شبکه ای از شش ضلعی های منتظم را در حالت ایده آل ایجاد می کنند (شکل ۱-۱). لازم به ذکر است که طول پیوند کربن-کربن در این ماده حدود 0.142 نانومتر است [۱۷]. گرافن تک لایه، ساختار زیر بنایی برای ساخت ساختارهای کربن می باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند، گرافیت سه بعدی را تشکیل می دهند که بر هم کنش بین این صفحات از نوع وان دروالسی با فاصله بین صفحه ای 0.335 نانومتر می باشد. اگر حول محوری لوله شود، نانو لوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود فولرن شبه صفر بعدی را تشکیل می دهد (شکل ۱-۲) [۱۷]. اما با توجه به چهار ظرفیتی بودن اتم کربن و همچنین هیبرید اتم کربن در گرافن، در ساختار گرافن نیز مانند گرافیت تنها سه ظرفیت از این اتم مصرف می شود و یکی از ظرفیت ها دست نخورده باقی می ماند که این ظرفیت خالی در واقع یک الکترون اضافی است که به شکل یک پیوند آزاد یا معلق در خارج از صفحه ای که دیگر اتم ها به صورت کووالانسی به هم متصل شده اند، قرار می گیرد و مکان مناسبی برای پیوند با برخی از گروه های عاملی و همچنین اتم های هیدروژن می شود [۱۸].



شکل (۱-۱): ساختار اتمی صفحه گرافن: در این شکل اتم های کربن نقاط سیاه و پیوندها با خطوط نشان داده شده است ضمن آنکه طول یک پیوند کربن-کربن در آن به صورت جداگانه نشان داده شده است [۱۷].



شکل (۱-۲): گرافن اساس ساختارهای آلوتروپ های کربن [۱۷].

۱-۲-۲- تاریخچه کشف گرافن

اصطلاح گرافن که از ترکیب کلمه ی گرافیت و یک پسوند ان تشکیل شده و به هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای^۱ اشاره دارد، برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ برای توصیف یک تک لایه از گرافیت به کار برده شد [۱۹،۲۰]. البته حدود چهل سال قبل، در سال ۱۹۴۷ فیلیپ والاس^۲ به عنوان یک نقطه شروع برای درک خواص الکترونیکی گرافیت سه بعدی به طور تئوری درباره ی گرافن نوشت [۱۶،۲۱] و پس از آن زمان، تلاش های زیادی برای ساخت گرافن دو بعدی صورت گرفته بود اما قضیه ای به نام قضیه ی مرمین-واگنر^۳ در مکانیک آماری و نظریه ی میدان (براساس علم فیزیک) وجود داشت که ساخت یک ماده ی دو بعدی را غیر پایدار و صرفاً یک ماده ی تئوری می دانست [۱۶،۱۷]. این فرض بدبینانه تا سال ۲۰۰۴ باقی ماند تا آن که در همان سال، یک گروه از فیزیکدانان از دانشگاه منچستر بریتانیا به رهبری آندره گایم^۴ و کنستانتین نووسلف^۵ تغییری در مورد فرضیه بی ثباتی گرافن ایجاد کردند و سرانجام موفق به ساخت این ماده شدند و نشان دادند که قضیه ی مرمین - واگنر، نمی تواند کاملاً درست باشد [۲۲].

آن ها یک روش متفاوت و در نگاه اول ساده لوحانه برای به دست آوردن گرافن ارائه کردند که منجر به تحولی عظیم در این رشته شدند. در واقع آن ها با استفاده از چسب نواری یک تک ورقه گرافن (یک مونو لایه از اتم های کربن) را از گرافیت با روش ورقه ورقه شدن میکرومکانیکی (لایه برداری میکرومکانیکی) جدا کردند سپس آن را به یک ویفر سیلیکون که با ورقه نازکی از SiO_2 پوشیده شده بود، منتقل کردند که می تواند به یک شکلی در زمینه های مختلف مورد استفاده قرار بگیرد و سپس در سال ۲۰۱۰، جایزه نوبل فیزیک به خاطر ساخت این ماده به این دو دانشمند تعلق گرفت [۱۷،۲۳].

^۱ Polycyclic

^۲ P.R.Wallace

^۳ Mermin -Wagner

^۴ Andre Geim

^۵ Konstantin Novoselov

۱-۲-۳- خصوصیات گرافن

گرافن با دارا بودن خصوصیات استثنائی مثل مدول یانگ^۱ (مدول الاستیک) بالا (حدوداً ۱ تراپاسکال)، چگالی بالای جریان، مقاومت کششی، بی اثر بودن شیمیایی^۲، هدایت عالی حرارتی و الکتریکی، فعال نوری و آبرگریزی فوق العاده در مقیاس نانومتری، وضعیت خود را از یک ماده ناشناخته به یک ماده پر کاربرد در زمینه های مختلف علم و فناوری تبدیل کرده است [۲۴-۲۸].

۱-۲-۴- روش های شناسایی گرافن

جهت تعیین خصوصیات گرافن و مشتقات آن، تکنیک های مختلفی به کار بسته می شود که به طور کلی با استفاده از این تکنیک ها می توان خصوصیات مثل ریخت شناسی، تعداد لایه ها، کیفیت ساختارها، ساختار بلوری و خواص ذاتی مبتنی بر گرافن را تعیین نمود. از جمله تکنیک های مورد استفاده که می توان به آن ها اشاره نمود طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۳، طیف سنجی رامان^۴، پراش اشعه ایکس^۵، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶، میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا^۷ و میکروسکوپ نیروی اتمی^۸ می باشد [۲۹].

۱-۲-۵- کاربردهای گرافن

امروزه از یکسو قابلیت های سیلیکون با محدودیت هایی مواجه شده است و از سوی دیگر همزمان با کشف گرافن با خواص منحصر به فرد آن در مقیاس نانو (نانوصفحه ای)، مسیر موجود برای تولید جایگزین های ممکن برای نسل جدید قطعات الکترونیکی سریع تر و کوچکتر در قرن بیست و یکم هموارتر شده است. ویژگی های جذاب و منحصر به فرد گرافن باعث شده است که اعتبارات و حامیان مالی فراوانی برای تحقیقات در این زمینه پیدا شود و شاهد افزایش چشم گیر تعداد مقالات چاپ شده مرتبط با گرافن باشیم. انواع مختلف گرافن شامل تک لایه، دو لایه و چند لایه برای کاربردهای بالقوه ای در زمینه های مختلف استفاده می شود بعنوان مثال: گرافن تک لایه و دو لایه شفافیت بسیار بالا برای عبور امواج نور در محدوده ماورای بنفش تا مادون قرمز از خود نشان می دهد و در نتیجه با توجه به این خاصیت در ساخت الکتروود های شفاف در سلولهای خورشیدی استفاده می شود [۲۷،۲۸].

کاربرد در ذخیره سازی انرژی و تبدیل در باتری های لیتیومی، پیل های سوختی و ابررساناها [۳۰]، به عنوان حاملی در تحویل دارو^۹ [۳۱]، کاربرد در حسگرهای زیستی و شیمیایی بدلیل قابلیت حرکت بسیار بالای حامل های بار یا به عبارتی حرکت سریع الکترون ها در آن [۲۷،۳۲]، استفاده شدن در کامپوزیت ها به عنوان تقویت کننده و در نتیجه استفاده از این کامپوزیت ها در ساخت ماهواره های سبک [۳۳].

^۱ Young's modulus

^۲ Chemical inert

^۳ Infrared spectroscopy

^۴ Raman spectroscopy

^۵ X-ray diffraction

^۶ Scanning electron microscopy

^۷ Transmission electron microscopy

^۸ Atomic force microscopy

^۹ Drug delivery