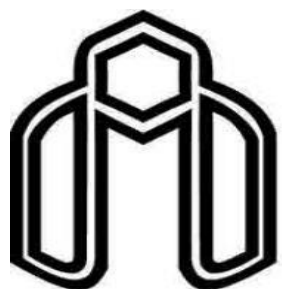


به نام خدای

مهربان



دانشگاه شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه، شناسایی و بررسی خواص کامپوزیت پلیمری تولید شده توسط اتصال با

نانو ذره اکسید نیکل (II)

دانشجو: فاطمه بابایی نیاورزی

استاد راهنما: دکتر اسماعیل سلیمانی

بهمن ۹۳

تقدیم می‌کنم به پدر و مادر عزیزم

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم پدر و مادری فداکار نصیم ساخته تا در سایه درخت پر بار وجودشان یسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم.

والدینی که بودشان تاج افتخاری است بر سرم و نشان دلیلی است بر بودنم چرا که این دو وجود پس از پروردگاریه حتی ام بوده اند و ستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز نشیب آموختند. آموزگاران که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند.

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است.

به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می‌گراید.

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند.

بچنین برادرهای عزیزم، به همسفران مهربان زندگیم حسین و محمد حسن نازنین که باهم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می‌دوزیم. قلم لبریز از عشق به شماست و خوشبختی تان منتهای آرزویم.

این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم و برادرهای نازنینم تقدیم می‌کنم.

تشکر و قدردانی:

سپاس و ستایش خدای را که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درفشان. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

من در نوشتن این اثر تحقیقی، مدیون همه آموزگاران، دبیران و استادان بزرگواری هستم که در مقاطع مختلف تحصیلی از خرمن دانش ایشان خوشه‌چینی کرده‌ام و بر خود لازم می‌دانم مراتب سپاس و قدردانی خویش را از زحمات استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی ابراز دارم که از ابتدا تا انتهای این پژوهش همواره مرا با راهنمایی‌های ارزشمند خود هدایت نمودند.

از جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان و دکتر حسین نصر اصفهانی که زحمت داوری و بازخوانی این پایان‌نامه را تقبل فرمودند تشکر می‌نمایم.

از آقای دکتر وحید کلی و خانم‌ها راحله دوستی و معصومه فغانی که کمال همکاری را با این‌جانب داشتند تشکر می‌نمایم.

همچنین از دوستان عزیز و مهربانم خانم‌ها سلیمه عزتی، زهرا محمدیان، ، ملیحه صلبی، ریحانه مقدمی، زینب مرادی، گزل شیدایی، مریم صادقی، بهاره حسین‌نیا که دلگرمی‌هایشان همواره باعث امیدواری من بودند بسیار سپاسگزارم.

چکیده

در این مطالعه، کامپوزیت PMMA/NiO در سه مرحله تهیه شد. در مرحله اول نانوذرات اکسید نیکل به روش رسوب‌دهی شیمیایی از طریق واکنش $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با سود و کلسینه کردن رسوب در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد طی ۲ ساعت تهیه شد. سطح نانوذرات سنتز شده به منظور پراکندگی بهتر و سازگاری مناسب در محیط آلی به وسیله اولئیک اسید در حلال اتانول اصلاح شد. نانوذرات اصلاح شده در مونومر متیل متاکریلات (MMA) پراکنده و از طریق پلیمریزاسیون امولسیونی درجا تهیه شد. نانوذرات اکسید نیکل و پلیمر به کمک طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی و تایید شدند. پایداری حرارتی نانوکامپوزیت با استفاده از تکنیک‌های TG و DSC مورد بررسی قرار گرفت.

فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات و نانوکامپوزیت پلیمری در تخریب رنگدانه متیل اورانژ تحت تابش فرابنفش بررسی و درصد تخریب آن‌ها محاسبه شد. فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلیمری کمتر از نانوذرات اکسید نیکل بوده است.

کلمات کلیدی: اصلاح سطح، نانوذرات اکسید نیکل، نانوکامپوزیت، اولئیک اسید، پلی (متیل متاکریلات)

فهرست

عنوان صفحه

فصل اول: نانوکامپوزیت‌های آلی - معدنی

۱-۱ نانوذرات ۲

۱-۱-۱ روش‌های تولید نانوذرات ۳

۱-۱-۱-۱ چگالش از بخار ۳

۱-۱-۱-۱ سنتز شیمیایی ۳

۱-۱-۱-۱ فرآیندهای حالت جامد ۴

۱-۱-۲ خواص نانوذرات ۴

۱-۱-۳ کاربردهای نانوذرات ۵

۲-۱ اکسید نیکل ۵

۱-۲-۱ کاربردهای اکسید نیکل ۶

۲-۲-۱ روش‌های متداول سنتز نانوذرات اکسید نیکل ۷

۱-۲-۲-۱ روش هیدروترمال ۸

۲-۲-۲-۱ روش سل-ژل ۸

۳-۲-۲-۱ روش سونوشیمی ۱۰

۴-۲-۲-۱ روش رسوبدهی شیمیایی ۱۰

- ۱۱.....اصلاح سطحی نانوذرات معدنی.....۳-۱
- ۱۴.....نانوکامپوزیت۴-۱
- ۱۵.....۱-۴-۱ نانوکامپوزیت پلیمری۱-۴-۱
- ۱۶.....۲-۴-۱ پلیمرهای به کار رفته در تهیه نانوکامپوزیت پلیمری.....۲-۴-۱
- ۱۷.....۳-۴-۱ نانوذرات متداول برای زمینه‌های پلیمری.....۳-۴-۱
- ۱۷.....۱-۳-۴-۱ پرکننده‌های تک بعدی.....۱-۳-۴-۱
- ۱۹.....۲-۳-۴-۱ پرکننده‌های دو بعدی یا صفحه‌ای.....۲-۳-۴-۱
- ۲۰.....۳-۳-۴-۱ پرکننده‌های سه بعدی.....۳-۳-۴-۱
- ۲۰.....۴-۴-۱ ویژگی مواد نانوساختار پلیمری.....۴-۴-۱
- ۲۰.....۵-۴-۱ روش‌های سنتز نانوکامپوزیت پلیمری.....۵-۴-۱
- ۲۱.....۱-۵-۴-۱ روش سل-ژل.....۱-۵-۴-۱
- ۲۲.....۲-۵-۴-۱ اختلاط (آمیختن).....۲-۵-۴-۱
- ۲۴.....۳-۵-۴-۱ پلیمریزاسیون درجا.....۳-۵-۴-۱
- ۲۵.....۴-۵-۴-۱ مشارکت نانوساختارها در داخل ماتریس پلیمری.....۴-۵-۴-۱
- ۲۶.....۶-۴-۱ کاربردهای نانوکامپوزیت پلیمری.....۶-۴-۱

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲ مواد شیمیایی به کار گرفته شده..... ۳۰
- ۲-۲ دستگاه‌های به کار گرفته شده..... ۳۰
- ۱-۲-۲ دستگاه FT-IR..... ۳۰
- ۲-۲-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)..... ۳۱
- ۲-۲-۳ دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)..... ۳۱
- ۴-۲-۲ دستگاه آنالیز حرارتی..... ۳۱
- ۵-۲-۲ فتورآکتور..... ۳۱
- ۶-۲-۲ کوره الکتریکی..... ۳۱
- ۷-۲-۲ دستگاه طیف سنج فرابنفش - مرئی (UV-Vis)..... ۳۱
- ۳-۲ سنتز نانوذرات اکسید نیکل..... ۳۲
- ۴-۲ اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل..... ۳۳
- ۵-۲ اندازه‌گیری درجه چربی دوستی..... ۳۳
- ۶-۲ بررسی عوامل موثر بر درجه چربی دوستی..... ۳۳
- ۱-۶-۲ اثر مقدار اصلاح کننده..... ۳۳
- ۲-۶-۲ اثر دمای واکنش در اصلاح سطح..... ۳۴
- ۳-۶-۲ اثر زمان واکنش در اصلاح سطح نانوذرات..... ۳۵

۷-۲ تهیه نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/NiO ۳۵

۸-۲ تهیه پلی (متیل متاکریلات) ۳۶

۹-۲ بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات اکسید نیکل ۳۶

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۱-۳ بررسی طیف‌های پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات سنتز شده و اصلاح آن ۴۱

۲-۳ بررسی طیف‌های FT-IR نانوذرات سنتز شده و اصلاح آن ۴۲

۳-۳ بررسی عوامل موثر بر درجه چربی دوستی ۴۵

۱-۳-۳ بررسی اثر مقدار اصلاح کننده ۴۵

۲-۳-۳ بررسی اثر دمای واکنش ۴۶

۳-۳-۳ بررسی اثر زمان واکنش در اصلاح سطح ۴۷

۴-۳ شناسایی نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/NiO تهیه شده ۴۸

۱-۴-۳ طیف XRD نانوکامپوزیت پلیمری ۴۸

۲-۴-۳ طیف بینی فروسرخ (FT-IR) نانوکامپوزیت پلیمری ۴۹

۳-۴-۳ بررسی تصاویر SEM ۵۰

۴-۴-۳ آنالیز حرارتی TGA/DTA ۵۴

۵-۴-۳ آنالیز حرارتی DSC ۵۶

۵-۳ خاصیت فتوکاتالیزوری.....۵۷

۶-۳ مکانیزم تهیه نانوکامپوزیت پلیمری.....۶۰

۷-۳ نتیجه گیری.....۶۰

۸-۳ آینده نگری.....۶۱

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ساختار بلوری اکسید نیکل بر اساس چیدمان الگویی در جهت [۰۰۱]..... ۶
- شکل ۲-۱: شماتیک کلی از مراحل مختلف واکنش سل-ژل..... ۹
- شکل ۳-۱: (a) واکنش اصلاح سطح نانوذره $Mg(OH)_2$ با اولئیک اسید
(b) پلیمریزاسیون نانوذره $Mg(OH)_2$ اصلاح شده با متیل متا کریلات..... ۱۳
- شکل ۴-۱: (a) کربن نانوتیوب تک دیواره (b) کربن نانوتیوب چند دیواره..... ۱۸
- شکل ۵-۱: تهیه نانوکامپوزیت به روش سل-ژل..... ۲۲
- شکل ۶-۱: تهیه نانوکامپوزیت PVA/TiO_2 ۲۳
- شکل ۷-۱: رشد نانوذره نقره در حضور فیلم PVP/PVA ۲۵
- شکل ۱-۳: طیف XRD نانوذره اکسید نیکل اصلاح نشده..... ۴۲
- شکل ۲-۳: طیف XRD نانو ذره اکسید نیکل اصلاح شده..... ۴۲
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانوذرات NiO اصلاح نشده..... ۴۳
- شکل ۴-۳: طیف FT-IR نانوذرات NiO اصلاح شده با اولئیک اسید..... ۴۴
- شکل ۵-۳: مدل ساختاری پیشنهاد شده برای نانوذرات NiO اصلاح شده با اولئیک اسید..... ۴۵
- شکل ۶-۳: نمودار درصد چربی دوستی نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با غلظت‌های متفاوت اولئیک اسید (۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی)..... ۴۶
- شکل ۷-۳: بررسی اثر دمای واکنش بر درجه چربی دوستی..... ۴۷
- شکل ۸-۳: بررسی اثر زمان واکنش بر درجه چربی دوستی..... ۴۸
- شکل ۹-۳: طیف XRD نانوکامپوزیت $PMMA/NiO$ ۴۹
- شکل ۱۰-۳: طیف FT-IR نانوکامپوزیت $PMMA/NiO$ ۵۰

- شکل ۳-۱۱: تصاویر SEM از NiO در مقیاس‌های الف) ۲۰ میکرومتر ب) ۲ میکرومتر پ) یک میکرومتر ت) ۵۰۰ نانومتر..... ۵۱
- شکل ۳-۱۲: تصاویر SEM از NiO اصلاح شده با اولئیک اسید در مقیاس‌های الف) ۲۰ میکرومتر ب) ۲ میکرومتر پ) یک میکرومتر..... ۵۲
- شکل ۳-۱۳: تصاویر SEM از PMMA/NiO در مقیاس‌های الف) ۲۰ میکرومتر ب) ۲ میکرومتر پ) یک میکرومتر ت) ۵۰۰ نانومتر..... ۵۳
- شکل ۳-۱۴: نمودار تجزیه حرارتی PMMA..... ۵۴
- شکل ۳-۱۵: نمودار تجزیه حرارتی PMMA/NiO..... ۵۵
- شکل ۳-۱۶: منحنی DSC پلیمر PMMA..... ۵۷
- شکل ۳-۱۷: منحنی DSC نانوکامپوزیت PMMA/NiO..... ۵۷
- شکل ۳-۱۸: نمودار درصد تخریب فتوکاتالیزوری نانوذرات NiO بر حسب زمان..... ۵۸
- شکل ۳-۱۹: مکانیسم احتمالی تهیه نانوکامپوزیت پلیمری..... ۶۰

جدول‌ها

جدول ۱-۱: کاربردهای نانوکامپوزیت‌ها..... ۲۸

جدول ۱-۲: مواد شیمیایی..... ۳۰

جدول ۲-۲: درجه چربی دوستی بر حسب غلظت اولئیک اسید..... ۳۴

جدول ۳-۲: درجه چربی دوستی بر حسب دما..... ۳۵

جدول ۴-۲: درجه چربی دوستی بر حسب زمان..... ۳۵

جدول ۵-۲: درصد تخریب فتوکاتالیزوری نمونه‌ها بر حسب زمان (دقیقه)..... ۳۷

فصل اول

نانوکامپوزیت‌های آلی- معدنی

مقدمه

در سال‌های اخیر فناوری نانو به یکی از مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقات در فناوری نوین بدل شده است. این دانش به درک خواص و رفتار جدید ذرات با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌پردازد. فناوری نانو شامل طراحی، تولید و کاربرد نانومواد و فهم روابط و قوانین حاکم بین خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و ابعاد آن‌هاست. این فناوری پتانسیل کاربردی بسیار زیادی از الکترونیک و اپتیک گرفته تا سیستم‌های نانوبیولوژیکی، نانوپزشکی و مواد جدید را دارد. بنابراین در راه بهره‌برداری از این کاربردها نیاز به اجتماع تیم قدرتمندی از فیزیک‌دانان، شیمی‌دانان، دانشمندان علم مواد، بیولوژیست‌ها، داروسازها و دیگران می‌باشد تا در کنار هم به اهداف زیر برسند:

۱- سنتز و تولید نانومواد

۲- درک خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مرتبط با ابعاد نانومتری در مواد

۳- طراحی و تولید دستگاه‌های نانومتری با استفاده از نانومواد به عنوان اجزای سازنده

۴- طراحی و تولید ابزاری برای مشخصه‌یابی مواد

به بیان ساده، علم نانو مطالعه اصول اولیه مولکول‌ها و ساختارهای با ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. فناوری نانو شکل جدیدی از ساختار مواد به وسیله کنترل و دستکاری واحدهای ساختمانی آن-ها در مقیاس نانو می‌باشد. می‌توان گفت فناوری نانو تولید کارآمد مواد و دستگاه‌ها و سیستم‌ها با کنترل ماده در مقیاس نانومتر و بهره‌برداری از خواص و پدیده‌های نوظهوری است که در مقیاس نانو توسعه یافته‌اند.

۱-۱ نانوذرات

معمولاً نانوذرات به تعدادی از اتم‌ها یا مولکول‌ها که به هم متصل شده‌اند و قطری کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند اطلاق می‌شود. البته این تعریف مبتنی بر اندازه بوده و کاملاً رضایت بخش نمی‌باشد زیرا

تفاوتی بین مولکول و نانوذرات قائل نمی‌شود.

نانوذرات در حال حاضر از طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند؛ معمولی‌ترین آن‌ها نانوذرات
سرامیکی هستند که به فلز و اکسیدهای فلزی و نانوذرات سیلیکات تقسیم می‌شوند. نانوذرات
سرامیکی فلزی یا اکسید فلزی تمایل به داشتن اندازه یکسانی در هر سه بعد، از دو یا سه نانومتر تا
۱۰۰ نانومتر دارند، ممکن است انتظار داشته باشید که چنین ذرات کوچک در هوا معلق بمانند اما در
واقع آن‌ها به وسیله نیروهای الکتروستاتیک به یکدیگر چسبیده و به شکل پودر بسیار ریزی رسوب
می‌کنند [۱].

۱-۱-۱ روش‌های تولید نانوذرات

برای تولید نانوذرات روش‌های بسیاری متنوعی وجود دارد. این روش‌ها به سه دسته تقسیم
می‌شوند [۲]:

۱-۱-۱-۱ چگالش از بخار^۱

روش چگالش از بخار که شامل تبخیر فلز جامد و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل
خوشه‌های نانومتری است که به صورت پودر ته‌نشین می‌شوند. روش تبخیر در خلاء بر روی مایعات
روان (VERL)^۲، ذوب در محیط فوق سرد^۳ و روش سیم انفجاری، جزء روش‌های چگالش از بخار
محسوب می‌شوند.

۱-۱-۱-۲ سنتز شیمیایی

روش سنتز شیمیایی شامل رشد نانوذرات در محیط مایع حاوی انواع واکنش‌گرها می‌باشد.

¹Vapor Deposition

²Vaccum Evaporation on Running Liquid

³Crogenic Melting

روش سل-ژل^۱ نمونه چنین روشی می‌باشد، در روش‌های شیمیایی اندازه‌نهایی ذرات را می‌توان با توقف فرآیند هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل دهنده ذرات پایدار و توقف رشد، در یک اندازه خاص کنترل نمود. این روش‌ها معمولاً کم‌هزینه و پر حجم هستند اما آلودگی حاصل از آن‌ها می‌تواند یک مشکل باشد.

۱-۱-۳ فرآیندهای حالت جامد

از روش فرآیندهای جامد (آسیاب یا پودر کردن) می‌توان برای ایجاد نانوذرات استفاده نمود. از این روش می‌توان برای تولید نانوذراتی استفاده کرد که در دو روش قبلی به آسانی تولید نمی‌شوند. در این روش خواص نانوذرات حاصل، تحت تاثیر نوع ماده آسیاب کننده، زمان آسیاب و محیط اتمسفری آن بر رفتار نانوذرات تاثیر می‌گذارد.

۱-۱-۲ خواص نانوذرات

با گذر از میکروذرات به نانوذرات، با تغییر برخی از خواص فیزیکی روبرو می‌شویم که دو مورد مهم از آن‌ها عبارتند از: افزایش نسبت سطح به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی.

افزایش سطح به حجم، یکی از خواص نانوذرات (به دلیل کاهش اندازه ذرات) می‌باشد. این خاصیت باعث می‌شود که اتم‌های واقع در سطح اثر بیشتری نسبت به اتم‌های درون حجم ذرات بر خواص فیزیکی ذرات داشته باشند. این ویژگی، واکنش‌پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می‌دهد؛ به گونه‌ای که تمایل به آگلومره^۲ یا کلوخه‌شدن دارند. به عنوان مثال در نانوذرات فلزی به محض قرار گرفتن در معرض هوا به سرعت اکسید می‌شوند البته این خاصیت مزایایی را هم دربردارد: با استفاده از این خاصیت می‌توان کارایی کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو موثری بهبود بخشید و یا در تولید کامپوزیت با استفاده از این ذرات پیوندهای شیمیایی مستحکم‌تری بین ماده زمینه و ذرات برقرار و

^۱Sol-gel
^۲Aglo

استحکام کامپوزیت را افزایش داد. علاوه بر این افزایش سطح ذرات، فشار سطحی را تغییر داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم‌های ذرات می‌شود. این تغییر در فاصله بین اتم‌های ذرات روی خواص الکترونیکی ماده تاثیر می‌گذارد. وقتی اندازه ذرات کاهش می‌یابد، پیوندهای الکتریکی در فلزات ظریف‌تر می‌شود. همچنین به محض آن که ذرات به اندازه کافی کوچک شوند، رفتار مکانیک کوانتومی از خود نشان می‌دهند. خواص نقاط کوانتومی مثالی از این نوع می‌باشد [۲].

۱-۱-۳ کاربرد نانوذرات

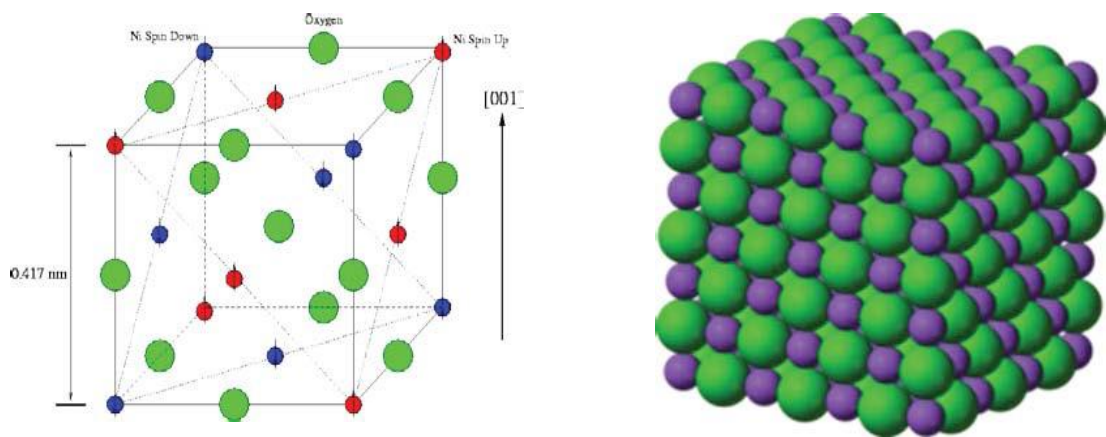
به کارگیری نانوذرات در تولید مواد دیگر می‌تواند استحکام آن‌ها را افزایش دهد و یا وزن آن‌ها را کم کند. مقاومت شیمیایی و حرارتی آن‌ها را بالا برده و واکنش آن‌ها را در برابر نور و پرتوهای دیگر تغییر دهد. با استفاده از نانوذرات، نسبت استحکام به وزن مواد کامپوزیتی به شدت افزایش خواهد یافت. به عنوان مثال در ساخت شیشه‌های ضدآفتاب از نانوذرات اکسیدروی استفاده شده است. از نانوذرات همچنین در ساخت انواع ساینده‌ها، رنگ‌ها، لایه‌های محافظتی جدید و بسیار مقاوم برای شیشه‌ها و عینک‌ها استفاده می‌شود. همچنین چسب‌هایی از نانوذرات تولید شده‌اند که کاربردهای مهمی در صنایع الکترونیکی و اپتوالکتریک دارند. نانوذرات آلومینیوم کاربردهای زیادی را در ساخت موشک‌ها، اژدرها و صنایع نظامی دارد. از نانوذرات مس در صنایع الکترونیک، از نانوذرات آهن در آب و فاضلاب، از نانوذرات نقره در پزشکی و دارویی و از نانوذره آلومینا برای تصفیه فاضلاب و خاک جهت حذف یون‌های فلزی سنگین استفاده می‌شود [۳].

دامنه کاربرد نانوذرات گسترش زیادی یافته و توضیح کاربردی هر یک، از این متن فراتر است و به همین مقدار اکتفا می‌گردد.

۱-۲ اکسید نیکل

اکسید نیکل یک نیمه هادی مثبت نوع p می‌باشد که به عنوان دریافت کننده الکترون عمل

می کند [۴]. این اکسید فلزی ساختار مکعبی مشابه ساختار کلرید سدیم داشته و دارای ثابت شبکه 0.417nm می باشد [۵]. اختلاف انرژی نوارهای اکسید نیکل در ناحیه $3/6$ الی $4/0$ الکترون ولت قرار دارد [۴]. این ماده شیمیایی از لحاظ مغناطیسی یک آنتی فرومغناطیس بوده به طوری که با کاهش اندازه، خاصیت سوپرپارا مغناطیس و فرومغناطیس ضعیف از خود نشان می دهد [۵]. رفتار مغناطیسی ذرات NiO بسیار پیچیده بوده و قویا متأثر از دما، تأثیرات هسته اندازه ذره و تأثیرات سطح و مرز دانه می باشد [۶]. ساختار بلوری اکسید نیکل در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: ساختار بلوری اکسید نیکل بر اساس چیدمان الگویی در جهت [۰۰۱]

۱-۲-۱ کاربردهای اکسید نیکل

ذرات بسیار ریز NiO با پراکندگی خوب برای کاربردهای بسیاری از جمله در ساخت فیلم‌های الکتروکرومیک، مواد مغناطیسی، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی، کاتالیزورها، کاتدهای باتری‌های قلیایی و پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFC)^۱ مناسب می باشد [۷-۱۰]. الکتروکروماتیک، نانو ساختاری NiO به سبب قابلیت‌های بیشتر نسبت به الکترودهای مشابه در خازن‌های

^۱Solid Oxide Fuel Cells

الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و می‌توانند بدون هیچ‌گونه تاثیر زیان‌آور بر روی زمان عمر به طور کامل تخلیه گردند [۶]. نانوذرات اکسید نیکل هم‌چنین به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف رنگ از پساب‌های صنعتی استفاده می‌شود. پودر اکسید نیکل خاصیت سوپر پارامغناطیس از خود نشان می‌دهد بنابراین در پزشکی مخصوصاً برای دارورسانی و تصویربرداری^۱ MRI مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱].

به طور کلی کاربردهای اکسید نیکل را به چهار دسته کلی تقسیم بندی می‌کنند:

۱- کاتالیزورها

۲- الکتروود باتری‌ها

۳- حسگرها

۴- مواد افزودنی در سرامیک‌ها

۱-۲-۲ روش‌های متداول سنتز نانوذرات اکسید نیکل

ذرات اکسید نیکل در ابعاد نانو خواص فیزیکی و شیمیایی غیر معمولی نسبت به حالت حجیم^۲ از خود نشان می‌دهند. به همین دلیل در سال‌های اخیر اکسید نیکل در مقیاس نانو توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با این حال، جستجو برای توسعه یک روش آسان و عملی برای سنتز نانوساختارها هنوز هم یک فرآیند چالش برانگیز می‌باشد. روش‌های مختلفی برای تولید نانوذره اکسید نیکل ارائه شده است که در بسیاری از آن‌ها هدف اصلی، کاهش هزینه‌های ساخت و تولید مواد با خلوص بالا برای برنامه‌های کاربردی- فن‌آوری بوده است.

روش‌های بسیاری برای تولید نانوذرات اکسید نیکل استفاده شده است که جهت پرهیز از

¹ Magnetic Resonance Imaging

² Bulk

مطالب اضافه تنها به روش‌های آبی که در راستای این پروژه می‌باشد اشاره می‌گردد.

۱-۲-۲-۱ روش هیدروترمال

روش‌های سنتز نانوذرات بسیار متنوع می‌باشد. در میان روش‌های تولید، روش هیدروترمال جایگاه ویژه‌ای دارد. اساس این روش بر پایه سنتز مواد و بلورها در دما و فشارهایی است که به صورت تعادلی در آن دما و فشار، مواد به حالت جامد نمی‌باشند. از این روش برای سنتز پودرهای اکسید ساده و مخلوط با مورفولوژی کنترل شده، در دمای نسبتاً پایین استفاده می‌کنند [۱۲]. عموماً در فرآیندهای هیدروترمال، پس از تهیه سل از محلول، با حرارت دادن آن در اتوکلاو، نانوذرات اکسیدی سنتز می‌شوند. با توجه به این که پارامترهای مختلفی نظیر (دما، فشار، غلظت واکنش دهنده و PH محلول [۱۲]) در فرآیند هیدروترمال دخالت دارند و همچنین این فرآیند شامل مرحله‌ی حرارت-دهی هم می‌باشد از این رو پژوهشگران از مدل‌های ترکیبی مختلفی از این پارامترها در روش‌های مختلف هیدروترمال در تهیه نانوذرات استفاده کرده‌اند. نانوساختارهای متنوعی با شکل‌شناسی متفاوت از جمله نانومیله، نانوصفحات، مکعب و کره‌های نانومتری و نیز اشکال چند وجهی به کمک این روش سنتز شده‌اند.

انجون کومار^۱ و همکارانش نانوذره اکسید نیکل را برای باتری‌های یونی لیتیومی و ابر خازن‌ها با عملکرد بالا به روش هیدروترمال سنتز کردند [۱۳].

۱-۲-۲-۱ روش سل-ژل

سل-ژل را می‌توان متداول‌ترین روش تولید نانوذرات در فاز مایع دانست. دلیل این امر به سهولت روش، عدم نیاز به تجهیزات ویژه و تنوع محصولات تولیدی برمی‌گردد. به طور کلی سل عبارت است از مخلوط کلئیدی که ذرات جامد به صورت معلق در مایع قرار گرفته‌اند. سوسپانسیون‌هایی که شکل خودش را حفظ می‌کند ژل نامیده می‌شود. در نتیجه، سل-ژل‌ها سوسپانسیون‌هایی از

¹Anjon Kumar

کلوئیدها در مایعات می‌باشند که شکل خود را حفظ می‌کنند. مراحل فرآیند سل-ژل به شرح زیر است:

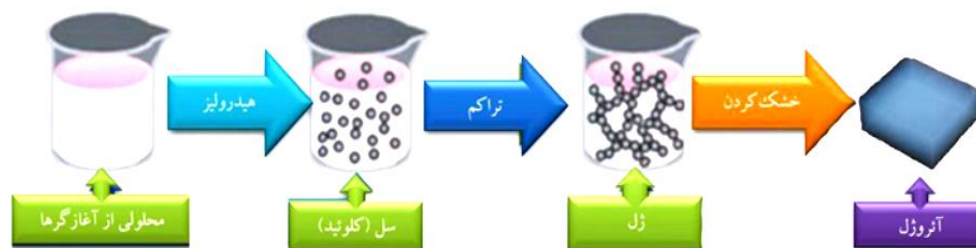
۱- آماده سازی محلول همگن به وسیله حل کردن مواد اولیه آلی و فلزی در یک حلال آلی که قابلیت اختلاط و حل پذیری با آب داشته باشد.

۲- تبدیل محلول همگن به سل با استفاده از عامل مناسب که می‌تواند آب خالص یا آب حاوی سود، آمونیاک و اسید کلریدریک باشد.

۳- تبدیل سل به ژل با استفاده از واکنش‌های پلیمریزاسیون

۴- تبدیل ژل به محصول

مراحل مختلف واکنش سل-ژل در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل ۱-۲: شماتیک کلی از مراحل مختلف واکنش سل-ژل

و^۱ نانوذرات اکسید نیکل را به روش سل-ژل تهیه کرده و پارامترهای تجربی مانند دمای

کلسینه کردن و غلظت آب را در تشکیل نانوذره بررسی کرد [۱۴].

^۱ Wu

۱-۲-۲-۳ روش سونوشیمی

یکی دیگر از روش‌های تولید نانوذرات در محیط مایع، روش سونوشیمی می‌باشد. در این روش از انرژی امواج فرا صوت برای انجام یا تسریع واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. در روش سونوشیمی انجام واکنش‌های شیمیایی برای تولید نانوذرات منوط به فعال شدن مکانیزم حفره‌دار شدن سیال می‌باشد. ایجاد، رشد و فروپاشی حباب‌ها در سیال توسط امواج ماوراء صوت انجام می‌شود. در نتیجه، علاوه بر خواص سیال، عوامل دیگری مانند توان و فرکانس امواج فرا صوت بر مشخصات نانوذرات تولیدی موثرند. از فرآیند سونوشیمی می‌توان برای تولید محدوده وسیعی از نانوذرات فلزی و سرامیکی استفاده کرد. به عنوان نمونه، تولید نانوذرات NiO را در نظر می‌گیریم. روش سونوشیمیایی تولید اکسید نیکل شامل سه مرحله می‌باشد که به شرح زیر بیان می‌شود:

۱- سنتز رسوب پیش ماده هیدروکسید نیکل

۲- پرتوافکنی التراسونیک

۳- تغییر شکل توسط حرارت‌دهی نمونه

محمدیانی و همکارانش نانوذره اکسید نیکل را به روش سونوشیمی سنتز کردند. آن‌ها در این روش از پرتوهای با فرکانس بالا برای تهییج، جوانه زنی و خروج ناخالصی‌ها از محصول استفاده کردند. نانوذرات به دست آمده از این روش دارای اندازه دانه ۲۰ نانومتر بوده است [۱۵].

۱-۲-۲-۴ روش رسوب‌دهی شیمیایی

می‌توان گفت که روش ترسیب شیمیایی، اصلی‌ترین و جزء اولین‌ها در میان روش‌های تهیه نانوذرات می‌باشد. این روش گاه به طور دقیق‌تر روش هم‌رسوبی نیز نامیده می‌شود؛ چرا که هم‌رسوبی فرآیندی است که در آن یک ماده محلول در محیط به یک ساختار نامحلول تبدیل می‌شود. به طور عمومی تشکیل محصولات کم محلول از فاز آبی اساس این روش می‌باشد. فرآیند رسوب‌گیری

شیمیایی مراحل هسته‌زایی و رشد را در بر دارد. کنترل همین دو مرحله است که منجر به تولید محصولات با کیفیت می‌گردد.

کومار و همکاران نانوذرات اکسید نیکل را به روش رسوب‌دهی شیمیایی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه کردند. نانوذرات تهیه شده دارای اندازه ۱۹ تا ۲۰ نانومتر بوده است [۱۶].

۱-۳ اصلاح سطحی نانوذرات معدنی

بسیاری از نانوساختارها به دلیل اندازه کوچک ذرات و واکنش‌پذیری بالای سطحی، بدون محافظت سطحی دستخوش تجمع و انباشتگی^۱ می‌شوند [۱۷]. از سوی دیگر سطح بیشتر نانوذرات معدنی نظیر فلزات و اکسیدهای فلزی، قطبی و آبدوست^۲ می‌باشند و تمایل آن‌ها برای واکنش با محیط آلی بسیار کم بوده و همین امر موجب محدودیت در کارایی آن‌ها در چنین محیط‌هایی می‌شود. این محدودیت‌ها را می‌توان با استفاده از برخی روش‌های آماده‌سازی مانند اصلاح سطح نانوذرات برطرف کرد.

کاربردهای موفقیت‌آمیز نانوذرات علاوه بر سنتز آن‌ها به اصلاح سطح ذرات هم بستگی دارد؛ زیرا اصلاح سطح می‌تواند ویژگی‌های ذاتی نانوذرات را بهبود بخشد و خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوتی در سطح آن‌ها ایجاد کند. به این جهت بسیاری از مطالعات بر روی اصلاح سطح نانوذرات انجام گرفته است.

به‌طور کلی اصلاح سطح نانوذرات از طریق جذب سطحی (فیزیکی) یا جذب شیمیایی (پیوند شیمیایی) بر اساس خواص سطحی نانوذرات انجام می‌گیرد.

اصلاح سطح به روش شیمیایی، روش مفیدی برای بهبود پراکندگی یکنواخت نانوذرات در پوشش‌های میانی مایعات مختلف می‌باشد. از آنجا که بسیاری از مواد پرکننده معدنی با محیط پلیمری

¹Agglomeration

²Hydrophilic

سازگاری نداشته و نمی‌توانند با آن‌ها پیوند برقرار کنند لذا برای بهبود اتصال در سطح مشترک بین ماده‌ی پرکننده و پلیمر از موادی به نام جفت کننده استفاده می‌کنند. این مواد با تشکیل پیوندهای بین مولکولی میان ماده پرکننده و پلیمر باعث اتصال در سطح مشترک می‌شوند [۳].

ترکیب‌های پلیمری، سیلان‌ها، اسیدهای چرب، آمینواسیدها و برخی مولکول‌های آلی در فرآیند اصلاح سطح نانوذرات به کار می‌رود که به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

کاو^۱ و همکارانش سطح نانوذرات ZnO را به وسیله سیلیکای حاصل از فرآیند سل-ژل با استفاده از پیش ماده‌های تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS) و دی‌متیل‌دی‌اتوکسی سیلان (DEMS) اصلاح کردند. نانوذره اصلاح شده آبگریزی قوی و سازگاری خوبی با فاز آلی پیدا کرد و به طور موثر فعالیت فتوکاتالیستی را کاهش داد [۱۸].

گوو^۲ و همکاران سطح نانوذرات CuO را برای تهیه نانوکامپوزیت پلیمری رزین وینیل استر با عامل جفت متاکریلوکسی‌تری‌متوکسی سیلان^۳ اصلاح کردند. آن‌ها مشاهده کردند که نانوذرات اصلاح شده تاثیرات قابل توجهی در خواص نانوکامپوزیت ایفا کردند و پراکندگی یکنواخت و پیوند شیمیایی بین نانوذرات و رزین وینیل استر سبب افزایش پایداری حرارتی و مقاومت کششی نانوکامپوزیت شده است [۱۹].

اتصال پلیمر روی سطح نانوذرات یک روش موثر اصلاح سطح می‌باشد که موجب پراکندگی خوب نانوذرات در محیط آلی و سازگاری با محیط پلیمری می‌شود. در این راستا گروه تحقیقاتی هانگ^۴ سطح نانوذرات ZnO را توسط پلی‌استایرن پوشش دادند. این اصلاح موجب کاهش تراکم نانوذرات و سازگاری خوب آن با محیط آلی شد [۱۷].

¹Cao

² Guo

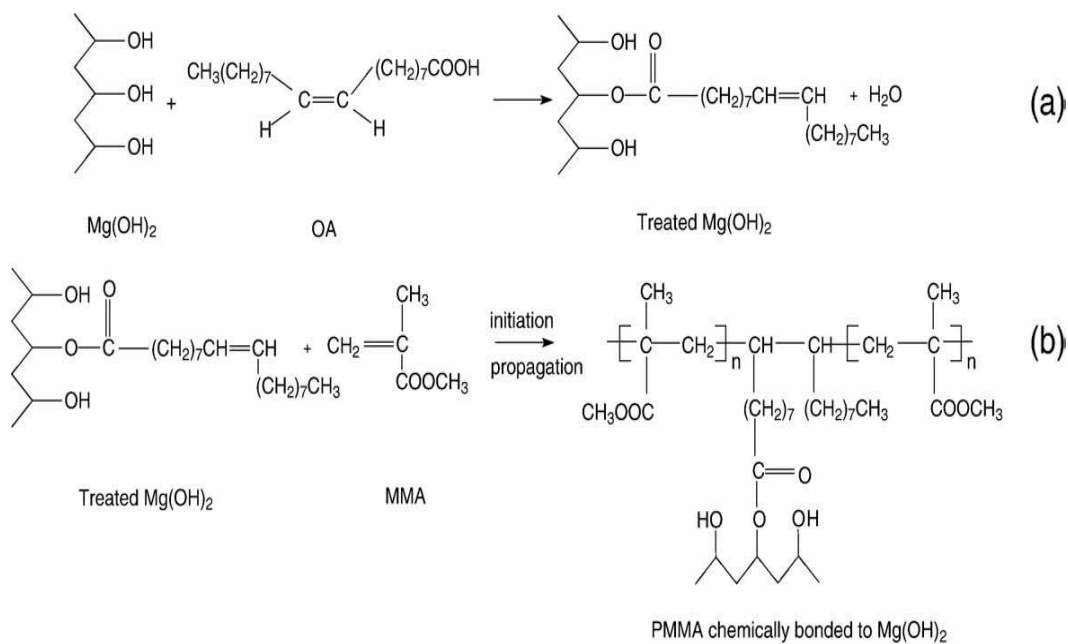
³Methacryloxytrimethoxysilan (MPS)

⁴Hong

لی^۱ و همکارانش سطح نانوذرات TiO₂ را به وسیله پلی آنیلین اصلاح کردند. نتایج نشان داد که برهم کنش قوی در سطح مشترک TiO₂ و پلی آنیلین وجود دارد. رسانایی نانوکامپوزیت نیز افزایش یافت [۲۰].

همان طور که در بالا اشاره شد از اسیدهای چرب نیز برای اصلاح سطح نانوذرات استفاده شده است. در این راستا وانگ^۲ و همکارانش سطح نانوذرات CaCO₃ و Al₂O₃ را با استفاده از اسیدهای چرب استئاریک و پالمیتیک اصلاح کردند [۲۱].

یان^۳ و همکاران از اولئیک اسید در اصلاح سطح نانوذرات Mg(OH)₂ استفاده کرده و سپس نانوذرات اصلاح شده را با پلی (متیل متاکریلات) پیوند زدند [۲۲]. واکنش اصلاح و پلیمریزاسیون در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل ۳-۱: (a) واکنش اصلاح سطح نانوذره Mg(OH)₂ با اولئیک اسید (b) واکنش پلیمریزاسیون نانوذره Mg(OH)₂ اصلاح شده با پلی (متیل متاکریلات)

¹Li
²Wang
³Yan

همچنین نام^۱ و همکارانش از استتاریک اسید در اصلاح سطح نانوذرات TiO₂ استفاده کردند که موجب خصلت آب‌گریزی نانوذره با زاویه تماس^۲ ۱۱۹° شده است [۲۳].

۴-۱ نانوکامپوزیت

فناوری نانو و تولید مواد در ابعاد نانومتر، موضوع تحقیقاتی جذابی است که در دهه اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. نانو کامپوزیت‌ها نیز به عنوان یکی از شاخه‌های این فناوری جدید اهمیت بسیاری یافته‌اند و یکی از زمینه‌های تحقیقاتی فعال به شمار می‌آیند.

علاقه به نانوکامپوزیت‌ها در سراسر جهان سبب شده است که بسیاری از مراکز پژوهشی به مطالعه کاربردهای بالقوه این مواد بپردازند. نخستین تلاش‌های موفقیت‌آمیز در تهیه نانوکامپوزیت‌ها به دهه‌های شصت و هفتاد قرن بیستم میلادی برمی‌گردد. با این وجود با تهیه نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه نایلون ۶-خاک رس در سال ۱۹۸۰ توسط شرکت ژاپنی تویوتا بود که تحقیقات برای ساخت این مواد شدت و سرعت بیشتری گرفت. پس از آن نیز شرکت‌های یوبی^۳، یونیکیتا^۴، هانی ول^۴ و بایر کامپوزیت‌هایی بر پایه نایلون ۶ ارایه کردند که عمده کاربرد آن‌ها در خودروسازی و صنایع بسته بندی بود.

از آن پس شرکت‌های دیگری نیز نانوکامپوزیت‌ها را برای کاربردهای تجاری مورد مطالعه قرار داده‌اند. در اواخر سال ۲۰۰۱ شرکت‌های جنرال موتور و باسل^۵ نخستین نانوکامپوزیت‌ها را با پایه پلی‌ولفین‌های گرمانرم برای کاربرد در قطعات بیرونی خودرو عرضه کردند.

نانوکامپوزیت ماده‌ای است که دست کم یکی از اجزای تشکیل دهنده آن در ابعاد نانومتر (۱۰۰ نانومتر) باشد. حضور پرکننده‌ها^۶ در ابعاد نانو باعث استحکام در ماده زمینه می‌شود. با توزیع

¹Nam

²Ube

³Unikita

⁴Honey well

⁵Bassel

⁶Filler

پرکننده‌ها به درون ماده زمینه خصوصياتی نظیر استحکام، سختی، خواص بیولوژیکی و تخلخل بهبود می‌یابد.

نانوکامپوزیت‌ها به دو صورت ممکن است وجود داشته باشند. درحالت اول، ماده زمینه ماده‌ای است با دمای ذوب پایین همانند پلیمر، سرامیک یا فلزی زود ذوب که با فاز دومی از جنس مواد با دمای ذوب بالا مانند سرامیک‌ها یا فلزات تقویت می‌شود. درحالت دوم، ماده زمینه ماده‌ای سرامیکی یا فلزی با دمای ذوب بالا و فاز دوم ماده‌ای پلیمری، سرامیکی یا فلزی است. به این ترتیب انواع نانوکامپوزیت‌ها عبارتند از:

(۱) نانوکامپوزیت‌های پلیمری

(۲) نانوکامپوزیت‌های سرامیکی

(۳) نانوکامپوزیت‌های فلزی [۲]

در این قسمت جهت پرهیز از مطالب اضافه فقط به توضیح نانوکامپوزیت پلیمری که در راستای پروژه می‌باشد پرداخته می‌شود.

۱-۴-۱ نانوکامپوزیت پلیمری

نانوکامپوزیت‌های پلیمری نسل جدیدی از مواد هستند که شامل یک ماتریس پلیمری و کمتر از ۱۰ درصد وزنی از یک تقویت‌کننده نانومتری می‌باشند. تقویت‌کننده‌های نانومتری به علت داشتن نسبت طول به قطر زیاد، ابعاد بسیار کوچک و میزان سطح بسیار بالا، در مقایسه با تقویت‌کننده‌های معمولی نظیر الیاف شیشه و تالک باعث بهبود خواص مورد نظر می‌گردند. این نوع کامپوزیت‌ها به عنوان نانوکامپوزیت‌های هیبریدی آلی- معدنی نیز شناخته می‌شوند. تفاوت عمده این نانوکامپوزیت با دو گروه قبل در این است که در این نانوکامپوزیت‌ها فاز زمینه از جنس پلیمر است و همین تفاوت باعث می‌شود که روش‌های تهیه و شکل دهی این نوع نانوکامپوزیت‌ها با دو گروه دیگر متفاوت باشد.

در نانوکامپوزیت‌های پلیمری، نوع ماتریس پلیمری و نانوذراتی که به عنوان پرکننده انتخاب می‌شوند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. مهم‌ترین علت تهیه این نوع نانوکامپوزیت‌ها بهبود خواص مکانیکی و حرارتی پلیمرها می‌باشد [۲۴].

۱-۴-۲ پلیمرهای به کار رفته در تهیه نانوکامپوزیت پلیمری

الف: پلیمرهای وینیلی

این دسته از پلیمرها شامل پلیمرهایی می‌باشد که از افزایش مونومرهای وینیلی به دست می‌آیند که عبارتند از پلی(متیل متاکریلات)، پلی(بوتیل اکریلات)، پلی(اکریلیک اسید)، پلی استایرن، پلی(وینیل پیریدین)، پلی(وینیل الکل)، پلی(وینیل پیرولیدین)، پلی(وینیل کلراید)، پلی(اتیلن گلیکول) و کوپلیمرهای استایرن/بوتادی‌ان

ب: پلی اولفین‌ها

به وسیله تهیه نانوکامپوزیت‌ها از پلی اولفین‌ها می‌توان پلی اولفین‌ها را از سطح پلیمرهای معمولی به سطح پلیمرهای مهندسی ارتقاء داد. پلی اولفین‌هایی مثل پلی اتیلن و پلی پروپیلن به منظور تولید نانوکامپوزیت پلیمری استفاده شده است.

ج: پلیمرهای خاص

از این موارد می‌توان به پلیمرهای هتروسیکلیک مانند پلی‌پیرول، پلی(وینیل کربازول) و پلیمرهای آروماتیک مثل پلی آنیلین و پلی فنیلن اشاره کرد. پلی پیرول به واسطه هدایت الکتریکی و پلی(وینیل کربازول) به واسطه پایداری حرارتی بالا و خواص نوری-الکتریکی معروف می‌باشد.

د: پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر

اکثر پلیمرهای معمول از مونومرهای بر پایه سوخت‌های فسیلی به دست می‌آیند. این مواد در

طبیعت به سختی تجزیه شده و در مواردی هم تجزیه آنها همراه با آزاد شدن مقادیر زیادی گاز CO₂ و یا گازهای سمی می‌باشد که باعث آلودگی محیط زیست می‌شود. از این رو امروزه فعالیت‌های زیادی در راستای توسعه تولید و مصرف مواد پلیمری سبز آغاز شده است. این مواد از منابع غیر سمی و تجزیه پذیر تهیه می‌شوند و تجزیه آنها در محیط زیست به آسانی و بدون آزاد کردن مواد سمی انجام می‌شود. پلی لاکتاید و خانواده آن یکی از بهترین مثال‌های این دسته می‌باشد. علاوه بر آن پلیمرهای زیست تخریب پذیر دیگری مثل پلی استرهای غیراشباع و پلی اترهای آلیفاتیک در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری با سیلیکای لایه‌ای به کار گرفته شده‌اند [۲۵].

۱-۴-۳ نانوذرات متداول برای زمینه‌های پلیمری

انواع مختلفی از نانوذرات در ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند که بر اساس ابعاد پرکننده به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شوند:

- پرکننده‌های تک بعدی

- پرکننده‌های دو بعدی

- پرکننده‌های سه بعدی

۱-۴-۳-۱ پرکننده‌های تک بعدی

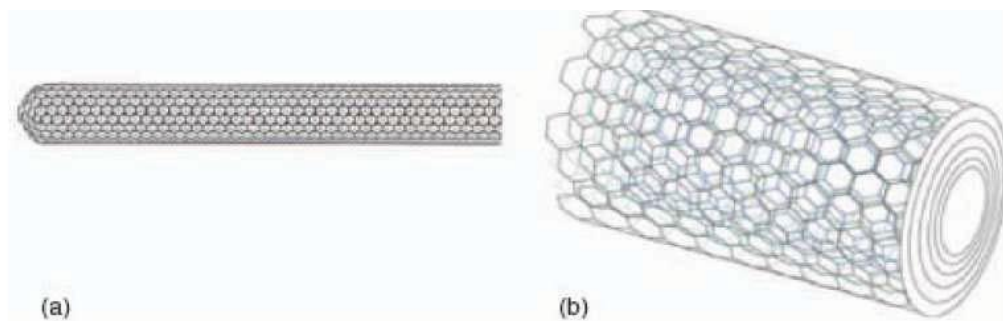
الف: نانوالیاف پلیمری

نانوالیاف‌ها، الیافی هستند که قطر آنها در محدوده ۱۰۰ نانومتر و کمتر از آن باشد. امروزه از پلیمرهایی چون پلی آکریل و نایلون از روش‌های کشش، جدایی فاز، نشر الگویی و خودآرایی نانوالیاف تهیه می‌شوند. تنها نقطه ضعف نانوالیاف ضعیف بودن برهمکنش و ارتباط میان نانوالیاف و بسترهای پلیمری است که تحقیقات بر روی آن همچنان وجود دارد. از کاربردهای نانوالیاف می‌توان به کاربرد آن در فیلترها و غشاها، ساخت حسگرها، مهندسی بافت و کاربردهای پزشکی چون داروسازی اشاره

کرد [۲۶].

ب: نانولوله‌ها

شناخته شده‌ترین نانولوله‌ها، نانولوله‌ی کربن می‌باشد. این آلوتروپ کربن که برای اولین بار توسط سومیو ایجمیا^۱ در سال ۱۹۹۰ کشف شد، تحول شگرفی در دنیای نانوکامپوزیت‌ها ایجاد کرده است. طول پیوند کربن-کربن در نانولوله کربنی کمتر از این طول در الماس است. بنابراین، این قدرت بالای پیوندی باعث ایجاد مدول و استحکام فوق‌العاده در نانولوله کربنی شده است. علاوه بر این، خواص هدایت الکتریکی بی‌نظیر، پایداری حرارتی و دارا بودن بالاترین ضریب تحریک الکتریسیته در دمای اتاق در مقایسه با هر ماده دیگری آن را به یک پرکننده بی‌نظیر در میان نانوکامپوزیت‌ها تبدیل کرده است [۲۷]. در شکل (۱-۴) ساختار نانوتیوب کربنی تک دیواره^۲ (a) و نانوتیوب چند دیواره^۳ (b) نشان داده شده است.



شکل (۱-۴: a) نانوتیوب کربنی تک دیواره (b) نانوتیوب کربنی چند دیواره [۲۷]

¹Sumio Ijmia

²SWCNT

³MWCNT

۱-۴-۳-۲ پرکننده‌های دو بعدی یا صفحه‌ای

الف: گرافیت

گرافیت یک آلوتروپ طبیعی از کربن می‌باشد. ساختار آن لایه‌ای شکل و هر لایه صفحه از حلقه‌های شش ضلعی کربن تشکیل شده است. نیروی بین صفحات یک نیروی ضعیف واندروالسی است. این ساختار لایه‌ای با اتصال ضعیف باعث می‌شود گرافیت به عنوان یک پرکننده در ساختار نانوکامپوزیت‌ها به کار رود؛ چون تحت شرایط ساخت، مولکول‌های بستر پلیمری به راحتی لایه‌ها را از هم جدا کرده، وارد فضای بین لایه‌ای شده و این فضا را گسترش می‌دهند. مهم‌ترین ویژگی استفاده از گرافیت بهبود خواص مکانیکی، هدایت الکتریکی و پایداری حرارتی می‌باشد [۲۸].

ب: سیلیکای لایه‌ای

انواع مختلف خاک رس نظیر مونت‌موریلونیت، میکا، مالوینیت، کائولن و کوارتز به عنوان ذرات پودری با اندازه نانومتری شناخته می‌شوند. در این میان نانوذرات مونت‌موریلونیت^۱ (MMT) به علت این که نسبت به سایر سیلیکاهای لایه‌ای در محیط آبی و آلی بیشترین انبساط را در فضای بین لایه‌ای از خود نشان می‌دهد کاربرد بیشتری در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارد. دو ویژگی مهم سیلیکاهای لایه‌ای آن‌ها را برای استفاده در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری موثر می‌سازد. این دو ویژگی عبارتند از:

۱- توانایی ذرات سیلیکا در پخش شدن به لایه‌های ساختار خودش

۲- توانایی در میزان کردن شیمی سطح از طریق واکنش‌های تبادلی یونی با کاتیون‌های آلی و

غیر آلی [۲۵].

^۱Montmorillonite

۱-۴-۳-۳ پرکننده‌های سه بعدی

این دسته از نانوذرات در سه بعد دارای مقیاس نانو هستند؛ لذا می‌توانند برهم‌کنش بسیار وسیعی را در بستر پلیمری ایجاد کنند. امروزه مواد بسیار زیاد آلی و معدنی به عنوان نانوذرات وجود دارند که از آن‌ها در ساخت نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. اکسیدهای فلزی به دلیل ساختار سه بعدی و خواص یکنواختی که در تمامی جهات نشان می‌دهند از اهمیت خاصی برخوردارند.

۱-۴-۴ ویژگی مواد نانو ساختار پلیمری

مواد نانو ساختاری که در پلیمر به کار می‌روند سبب تغییر خواص آن‌ها می‌شوند که در زیر به آن‌ها اشاره می‌شود.

خواص حرارتی: افزایش مقاومت گرمایی، T_g بالاتر، دمای تغییر شکل بالاتر

خواص مکانیکی: افزایش مدول، استحکام و ازدیاد طول.

خواص هدایت الکتریکی: بهبود هدایت حرارتی، مقاومت پایین‌تر وابسته به نانوذرات [۳].

۱-۴-۵ روش‌های سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمری

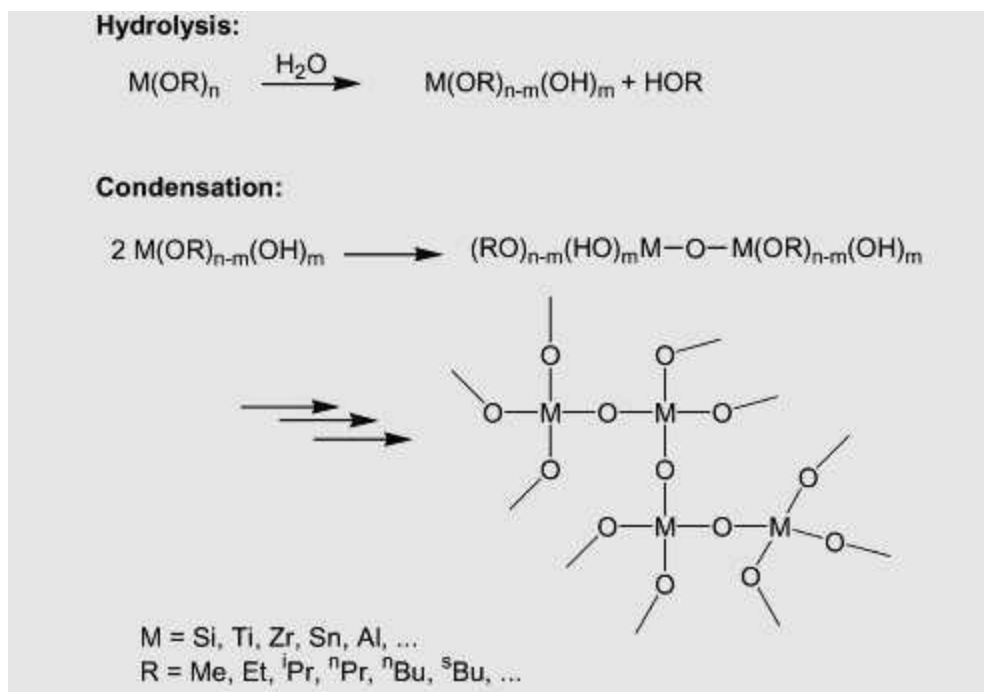
بزرگ‌ترین چالش در سنتز نانوکامپوزیت پلیمری این است که یاد بگیریم چگونه فصل مشترک پرکننده و پلیمر را کنترل کنیم. شیوه‌های سنتز که بر روی کنترل توزیع اندازه ذرات، پخش و برهم‌کنش فصل مشترک وجود دارد به فهمیدن خواص نانوکامپوزیت کمک می‌کند. در میان چندین عامل تاثیر گذار در سنتز، برجسته‌ترین شیوه در نظر گرفته شده، هندسه نانوذرات می‌باشد. دو چالش عمده جهت توسعه نانوکامپوزیت پلیمری بعد از انتخاب نانوذره مناسب، نخست انتخاب نانوذره دارای برهم‌کنش سطحی و یا سازگار با ماتریس پلیمری و دیگری تکنیک‌های فرآوری مناسب جهت توزیع و مشارکت یکنواخت نانوذرات یا تجمع نانوذرات در داخل ماتریس پلیمری می‌باشد.

به طور کلی چهار روش برای تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری وجود دارد. این روش‌ها شامل مخلوط سازی مستقیم^۱، سل-ژل، پلیمریزاسیون درجا و مشارکت نانوساختارها در ماتریس پلیمری می‌باشند که در ادامه این چهار روش مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۴-۵-۱ روش سل-ژل

در فرآیند سل-ژل، نانوذرات درون یک پلیمری که در محلول‌های آبی و غیرآبی حل شده است منجر به شکل‌گیری شبکه‌های درهم تنیده بین بخش‌های آبی و غیرآبی در دمای ملایم می‌شود. همانطور که در شکل (۱-۵) نشان داده شده است این شبکه‌ها باعث بهبود سازگاری میان اجزا و ایجاد تعامل سطحی قوی بین این دو فاز، گردیده است. این روش شامل دو مرحله می‌باشد: مرحله اول هیدرولیز الکوکسید فلزات و مرحله دوم تراکم [۳]. هیدرولیز از ترکیب دو کلمه هیدرو و لیز تشکیل شده و مفهوم آن تجزیه به وسیله آب است. حضور آب باعث می‌شود تا واکنش هیدرولیز بر روی پیش ماده صورت گیرد و به نوعی آن را فعال کرده تا ذرات اکسید فلزی گرد هم آمده و تشکیل ذرات ریز جامدی دهند که در حلال پراکنده است. مرحله تراکم تشکیل ژل است. برای این کار کافی است که محلول ساخته شده را به نوعی تحریک کرده تا ذرات پراکنده شده شروع به گردهمایی کنند. با ایجاد برهم‌کنش فیزیکی و شیمیایی قوی میان ذرات معلق پراکنده شده در محلول سل، آن‌ها به صورت واحدهایی متشکل از چند هزار مولکول کنار هم جمع شده و تشکیل یک مولکول بزرگ می‌دهند که تمام حجم ظرف را اشغال می‌کند.

^۱Direct mixing



شکل ۱-۵: تهیه نانوکامپوزیت به روش سل-ژل

هو^۱ و مرند^۲ سنتز نانوذرات TiO_2 را در داخل پلی(آمید-ایمید) توسط فرآیند سل-ژل گزارش کردند که لایه‌های کامپوزیت به دست آمده شفافیت نوری بسیار خوبی را نشان داده‌اند [۳].

دو^۳ و همکارانش سنتز سل-ژل لایه نازکی از نانوکامپوزیت ZnO/PVP^f را برای کاربردهای حسگر بنیادی انجام دادند [۳].

۱-۴-۵-۲ اختلاط (آمیختن)

متداول‌ترین و ساده‌ترین روش برای سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمر- معدنی مخلوط کردن مستقیم نانوذرات در پلیمر می‌باشد. مشکل اصلی در پروسه اختلاط رسیدن به پراکندگی موثر نانوذرات در قالب پلیمر می‌باشد زیرا آن‌ها تمایل زیادی به انباشتگی دارند.

¹ Hu

² Marand

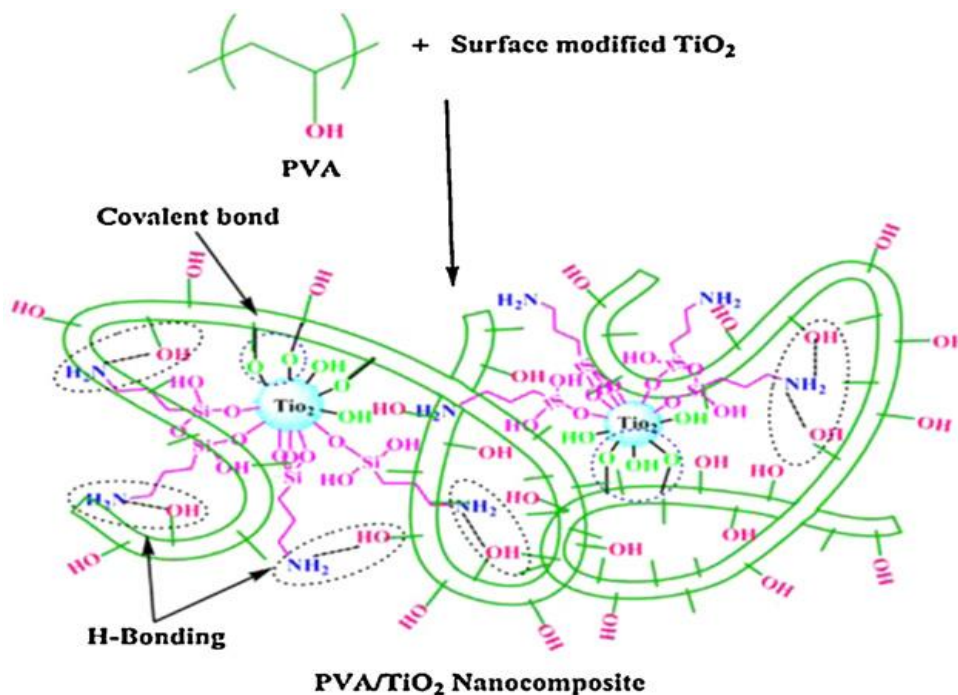
³ Du

⁴ poly(vinylpyrrolidone)

۱-۴-۵-۲-الف اختلاط محلول

اختلاط محلولی روشی است که میزان اختلاط مولکولی خوبی را فراهم می‌کند و به طور گسترده‌ای در آماده‌سازی و تهیه مواد به کار می‌رود.

لی^۱ و همکارانش شبکه‌های پلی‌اورتان که با نانوذرات ZnO پر شده‌اند را از طریق اختلاط محلولی سنتز کردند. اخیراً پوشش‌دهنده‌های نانوکامپوزیت TiO_2/PVP با مقادیر متفاوت TiO_2 اصلاح شده با فرآیند تابش فرا صوت سنتز شده‌اند. همان‌گونه که در شکل (۶-۱) نشان داده شده است، این پوشش‌دهنده‌های نانوکامپوزیتی برای سنتز لایه‌های TiO_2/PVA ^۲ از طریق روش محلول-ریخته‌گری استفاده شده‌اند [۳].



شکل ۶-۱: تهیه نانوکامپوزیت PVA/TiO_2

^۱Li

^۲ Poly(vinyl alcohol)

۱-۴-۵-۲-ب اختلاط مذاب

در این روش نانوذرات در پلیمر مذاب پراکنده شده و سپس نانوکامپوزیت پلیمر-معدنی از طریق استخراج به دست می‌آید. کیم^۱ و همکارانش نانوکامپوزیت SiO_2/PEN ^۲ را برای بهبود خواص مکانیکی و رئولوژیکی از طریق فرآیند اختلاط مذاب تهیه کردند [۳].

۱-۴-۵-۲-ج اختلاط امولسیون

اختلاط امولسیون شبیه به اختلاط محلولی می‌باشد تنها تفاوت در استفاده از یک محلول امولسیون یا سوسپانسیون به جای محلول ساده است. این روش در مواردی که پلیمرها به سختی حل می‌شوند مفید می‌باشد. کاریس^۳ و همکارانش نانوذرات TiO_2 را در پلی (متیل متاکریلات) با پلیمریزاسیون امولسیونی به صورت کپسول تهیه کردند. وانگ^۴ و همکارانش نانوکامپوزیت SiO_2/PA ^۵ را از نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با عامل سیلان در حضور متیل متاکریلات و بوتیل اکریلات از طریق پلیمریزاسیون امولسیونی تهیه کردند [۳].

۱-۴-۵-۳-پلیمریزاسیون درجا

در این روش، پلیمریزاسیون بستر پلیمری در حضور نانوذرات انجام می‌شود و پلیمر در حین رشد، ذرات پرکننده را در بر می‌گیرد. نکته‌ی کلیدی در این روش، نحوه‌ی توزیع نانوذرات در پلیمر است. با کنترل پیوند بین نانوذرات و ماده زمینه، می‌توان توزیع مورد نظر را به دست آورد. بسیاری از نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری را می‌توان با این روش تولید کرد.

جیوان^۶ و همکارانش سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمری شفاف در بردارنده نانوذرات ZnS را طی

یک فرآیند پلیمریزاسیون درجا انجام دادند [۲۹].

¹Kim

² Polyethylen 2,6 naphthalate

³Caris

⁴Wang

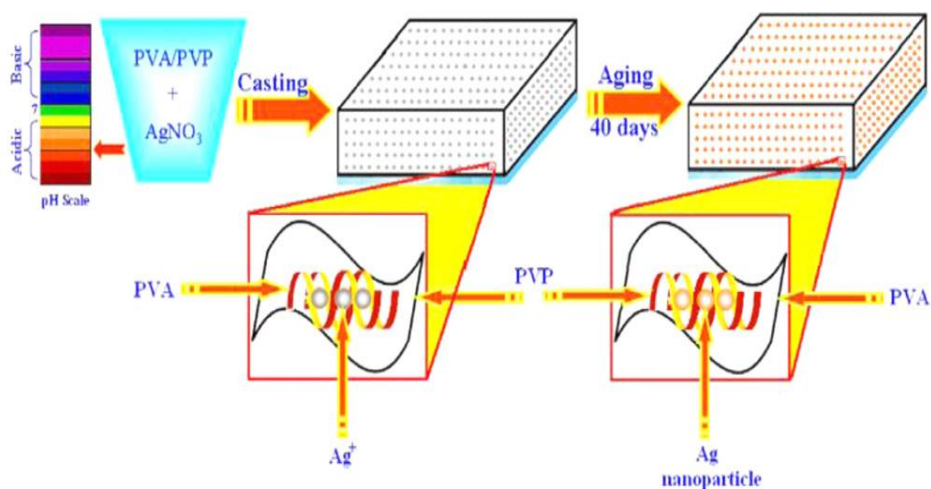
⁵ Poly(acrylic acid)

⁶Guan

پارک^۱ و همکارانش روش پلیمریزاسیون درجا را برای سنتز نانوکامپوزیت اکسید آهن-اپوکسی وینیل استر به کار بردند [۳۰]. روش پلیمریزاسیون درجا برای سنتز نانوکامپوزیت‌های پلی (متیل متاکریلات)-پالادیوم نیز به کار برده شد [۳]

۴-۵-۴-۱ مشارکت نانوساختارها در داخل ماتریس پلیمری

در این روش ذرات در حضور ماتریس پلیمری رشد می‌کنند. اختلاط ذرات در ماتریس پلیمری در فاز گاز و مایع با موفقیت صورت گرفته اما در فاز جامد موفقیت آمیز نبوده است. عیسی^۲ و همکارانش با استفاده از این روش، نانوذرات Ag را داخل فیلم پلیمری PVP/PVA به کار بردند (شکل ۷-۱). نانوذرات نقره به کار برده شده بدون هیچ اصلاح سطحی در ماتریس پلیمری استفاده شده است [۳].



شکل ۷-۱ رشد نانوذره نقره در حضور فیلم PVP/PVA

¹Park
²Eisa

۱-۴-۶ کاربرد نانوکامپوزیت پلیمری

نانوکامپوزیت‌ها بر اساس ماده زمینه و پرکننده کاربردهای متعددی در صنایع مختلف نظامی، دریایی، حمل و نقل (خودروسازی، کشتی سازی، هواپیماسازی)، کاربردهای الکتریکی، سامانه انتقال دارو، بسته بندی مواد غذایی و غیره دارند. در میان نانوکامپوزیت‌های معدنی-پلیمری، نانوکامپوزیت دارای نانوذرات اکسید روی، اکسید تیتانیوم، سیلیس و خاک رس به خاطر کاربردهای بالقوه آن‌ها به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. به عنوان مثال نانوکامپوزیت $\text{SiO}_2/\text{Polymer}$ در میکروالکترونیک، نانوکامپوزیت مغناطیسی در دارورسانی و تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI)، نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{Polymer}$ در ترمیم استخوان و $\text{ZnO}/\text{Polymer}$ به خاطر خواص ضد باکتریایی در بسته بندی مواد غذایی کاربرد دارند. در جدول (۱-۱) به برخی از نانوکامپوزیت‌ها و کاربردهای آن اشاره می‌شود [۳].

جدول ۱-۱: کاربردهای نانوکامپوزیت‌ها

کاربردها	نانوکامپوزیت‌ها
الکترونیکی	Poly Imide/ SiO_2
بسته بندی مواد غذایی	Poly Ethylen/clay
قطعات خودرو	Thermo Plastic Olefine/MMT ^۱
بسته بندی لوازم خانگی	Poly Propylen/MMT
الیاف رسانا	Poly Vynil Alchol/MWNT ^۲
ساختمان سازی، خودروسازی	Poly Asetat/MWNT
جاذب امواج ماکروویو	Poly Aniline/ Fe_3O_2
تصاویر رزونانس مغناطیسی (MRI)	Poly Ethylen Imine/ Fe_3O_2
ترمیم استخوان	Poly Ethylen/ TiO_2

^۱Montmorylonite

^۲Multi Wall Nano Tube

با توجه به موارد اشاره شده، در این پروژه ابتدا نانوذره اکسید نیکل به روش رسوبدهی شیمیایی تهیه شد. نانوذره تهیه شده با استفاده از اسید چرب (اولئیک اسید) اصلاح شد. سپس نانوکامپوزیتی از پلی(متیل متاکریلات) و نانوذره اکسید نیکل اصلاح شده تهیه شد. سرانجام خاصیت فتوکاتالیزوری آن‌ها بررسی گردید. نانوکامپوزیت تهیه شده به وسیله آنالیزهای مختلف FT-IR، XRD و SEM شناسایی شد. نقش نانوذرات اکسید نیکل بر روی خواص حرارتی و دمای انتقال شیشه پلی(متیل متاکریلات) با استفاده از تکنیک‌های TGA/DTA و DSC مورد بررسی قرار گرفت.

فصل دوم

بخش تجربی

۱-۲ مواد شیمیایی به کار گرفته شده

کلیه مواد شیمیایی در این پروژه همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آن‌ها در جدول (۱-۲) گردآوری و به همان صورت خریداری شده، مورد استفاده قرار گرفت و هیچ‌گونه عملیات خالص سازی بر روی آن‌ها انجام نشد.

جدول ۱-۲: مواد شیمیایی

ردیف	نام ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	نام شرکت سازنده
۱	کلرید نیکل (II) شش آبه	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	مرک ^۱
۲	سدیم هیدروکسید	NaOH	مرک
۳	اکسید نیکل (II)	NiO	-
۴	اولئیک اسید	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	مرک
۵	سدیم دودسیل سولفات ^۲	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	مرک
۶	اتانول	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	مرک
۷	متیل متاکریلات	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	مرک
۸	آمونیم پراکسودی سولفات ^۳	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	مرک
۹	متیل اورانژ	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	فلوکا
۱۰	متانول	CH_3OH	مرک

۲-۲ دستگاه‌های به کار گرفته شده

۱-۲-۲ دستگاه FT-IR:

از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوری زیر قرمز مدل WQF-510A شرکت Rayliegh به منظور

مطالعه و بررسی پیوندهای تشکیل یافته استفاده شد و برای تهیه قرص از KBr استفاده گردید.

¹Merck

²Sodium Dodecyle Sulfate

³Ammonium peroxydisulfate

۲-۲-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری به وسیله دستگاه XRD مدل BRUKER-XS ثبت گردید.

۳-۲-۲ دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)

جهت بررسی مورفولوژی سطح نانوذرات و نانوکامپوزیت از دستگاه SEM مدل TESCAN استفاده گردید.

۴-۲-۲ دستگاه آنالیز حرارتی

برای بررسی خواص گرمایی نمونه‌ها از دستگاه وزن سنج گرمایی TGA مدل HT503 ساخت کشور آلمان و نیز از دستگاه DSC ساخت کشور سوئیس مدل DSC1 استفاده شد.

۵-۲-۲ فتورآکتور

آزمایش‌های تخریب و رنگبری فتوکاتالیزوری رنگدانه متیل اورانژ در یک فتورآکتور که در آزمایشگاه شیمی طراحی و ساخته شد انجام گرفت.

۶-۲-۲ کوره الکتریکی

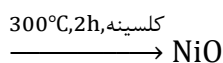
جهت تهیه‌ی نانوذرات اکسید نیکل از کوره با مشخصات Electric furnace Raypa HM-9 استفاده شد.

۷-۲-۲ دستگاه طیف سنج فرابنفش - مرئی (UV-Vis)

برای ثبت طیف‌های جذبی و مقدار جذب محلول‌ها در ناحیه مرئی و فرابنفش اسپکتروفوتومتر مدل Spectronic 20D و سل شیشه به کار گرفته شد.

۳-۲ سنتز نانوذرات اکسید نیکل

ابتدا ۲/۹ گرم کلرید نیکل (II) شش آبه (۱۲/۲۴ میلی مول) و یک گرم سود (۲۵ میلی مول) درون دو ظرف جداگانه هر کدام در ۲۰ میلی لیتر آب حل شدند. محلول هموژنی از هر کدام توسط همزن مغناطیسی به دست آمد. پس از مدت زمان بسیار کوتاه از انحلال اولی محلول هموژن و سبز رنگی حاوی یون نیکل و از انحلال دومی محلول بی رنگ حاوی یون هیدروکسید حاصل می گردد. سپس دور همزن مغناطیسی تا ۱۰۰۰ دور بر دقیقه افزایش یافت. محلول حاوی یون نیکل به صورت کاملاً قطره قطره به محلول حاوی سود به مدت یک ساعت تحت همزن مغناطیسی اضافه شد. به موازات افزودن محلول حاوی نیکل به محلول حاوی سود رسوب سبز رنگی پدیدار شد. رسوب حاصل صاف شد و جهت اطمینان از حذف مواد مزاحم توسط آب مقطر و اتانول شسته شد. رسوب به دست آمده به مدت ۲۰ ساعت در آون در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد خشک شد. در نهایت توسط کلسینه سازی در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت نانوذره اکسید نیکل به دست آمد. برای رسوب دادن کامل نیکل، بر طبق واکنش های ۱-۴، تعداد مول سود باید دو برابر تعداد مول نیکل باشد [۳۱]:



۴-۲ اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل

ابتدا ۰/۵ میلی لیتر اولئیک اسید (۱/۵۷ میلی مول) در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد. سپس ۰/۲ گرم (۲/۶۷ میلی مول) نانوذرات اکسید نیکل به محلول فوق اضافه شد و طی ۱۵ دقیقه تحت امواج صوتی قرار گرفت. سوسپانسیون حاصل طی ۳ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد به کمک همزن مغناطیسی حرارت داده شد. نانوذرات اصلاح شده به وسیله‌ی سانتریفیوژ از محلول سوسپانسیون حاصل جدا و چند مرتبه با اتانول شسته و سپس در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

۵-۲ اندازه‌گیری درجه چربی دوستی

با افزایش متانول به صورت قطره قطره از طریق بورت به بشر حاوی ۰/۱ گرم نانوذرات اصلاح شده شناور در ۱۰ میلی لیتر آب، نانوذرات اصلاح شده به تدریج ته نشین می‌شوند. با توجه به حجم متانول مصرفی، درجه چربی دوستی با رابطه (۵-۲) محاسبه می‌گردد. در این رابطه V حجم متانول مصرفی بر حسب میلی لیتر است. از درجه چربی دوستی به عنوان معیاری برای بهینه سازی روش اصلاح سطح نانوذرات استفاده شد.

$$LD = \left(\frac{V}{V + 10} \right) \times 100 \quad (5-2)$$

حجم متانول مصرفی برای نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با مقادیر مختلفی از اولئیک اسید اندازه‌گیری و درجه چربی دوستی طبق رابطه (۵-۲) محاسبه شد.

۶-۲ بررسی عوامل موثر بر درجه چربی دوستی

۱-۶-۲ اثر مقدار اصلاح کننده

مقادیر مختلفی از (۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۰/۹ میلی لیتر) اولئیک اسید (۰/۳۱، ۰/۹۴، ۱/۵۷،

۲/۲۰ و ۲/۸۳ میلی مول) در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد تا محلولی از ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی اولئیک اسید نسبت به حلال تشکیل شود. سپس ۰/۲ گرم نانوذرات اکسید نیکل به محلول شفاف فوق اضافه و طی ۳ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد تحت حرارت قرار گرفت و با همزن مغناطیسی همزده شد. بعد از جدا کردن نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده از سوسپانسیون به وسیله سانتریفیوژ و شستشوی آن‌ها با اتانول و خشک شدن در آون، آزمایش چربی دوستی سطح نانوذرات به روش زیر انجام شد: ۰/۱ گرم نانوذره اصلاح شده شناور در ۱۰ میلی لیتر آب با افزودن مقادیر متفاوتی از متانول از طریق بورت تا ته نشین کامل ذرات انجام گرفت. از رابطه (۲-۵) درجه چربی دوستی آن‌ها محاسبه گردید. نتایج در جدول زیر نشان داده شده است:

جدول ۲-۲: درجه چربی دوستی بر حسب غلظت اولئیک اسید

غلظت(درصد وزنی)	۱	۳	۵	۷	۹
درجه چربی دوستی	۱۲/۲۸	۱۴/۶۶	۱۸/۰۳	۱۵/۲۵	۱۳/۰۴

۲-۶-۲ اثر دمای واکنش در اصلاح سطح

۴ محلول جداگانه از حل شدن ۰/۵ میلی لیتر اولئیک اسید(۱/۵۷ میلی مول) در ۱۰ میلی لیتر اتانول تهیه شد. سپس ۰/۲ گرم نانوذرات اکسید نیکل به آن اضافه گردیده و طی ۳ ساعت در دماهای ۲۵، ۴۵، ۶۵ و ۷۸ درجه سانتی‌گراد به کمک همزن مغناطیسی تحت حرارت قرار گرفت. بعد از جدا کردن نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده از سوسپانسیون به وسیله سانتریفیوژ و شستشوی آن‌ها با اتانول و خشک شدن در آون، آزمایش چربی دوستی سطح نانوذرات انجام شد. با توجه به حجم مصرفی متانول و رابطه (۲-۵) درجه چربی دوستی محاسبه گردید و نتایج در جدول زیر آورده شد.

جدول ۲-۳: درجه چربی دوستی بر حسب دما

دما(درجه سانتی گراد)	۲۵	۴۵	۶۵	۷۸
درجه چربی دوستی	۴/۷۶	۱۲/۲۸	۱۸/۰۳	۱۶/۶۶

۲-۶-۳ اثر زمان واکنش در اصلاح سطح نانوذرات

پنج محلول یکسان شامل ۰/۵ میلی لیتر اسید اولئیک (۱/۵۷ میلی مول) در ۱۰ میلی لیتر اتانول تهیه و به هر کدام ۰/۲ گرم نانوذره اکسید نیکل اضافه شد. مخلوطها در دمای ۶۵ درجه سانتی-گراد در زمانهای مختلف یک، ۲، ۳، ۴ و ۵ ساعت تحت حرارت قرار گرفتند. رسوبها به وسیله سانتریفیوژ جدا و با اتانول شسته و در آن خشک شد. سپس درجه چربی دوستی آنها انجام شد. از حجم مصرفی متانول و رابطه (۲-۵) درجه چربی دوستی محاسبه و نتایج در جدول (۲-۴) آورده شد.

جدول ۲-۴: درجه چربی دوستی بر حسب زمان

زمان (ساعت)	۱	۲	۳	۴	۵
درجه چربی دوستی	۵/۶۶	۱۳/۷۳	۱۸/۰۳	۱۴/۵	۱۳/۰۴

۲-۷ تهیه نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/NiO

۰/۱ گرم نانوذرات اکسید نیکل (۱/۳۳ میلی مول) اصلاح شده در ۲/۱ میلی لیتر مونومر متیل-متاکریلات (۲۰/۷۶ میلی مول) پراکنده شد. برای پراکندگی بهتر نانوذرات در محیط آلی طی ۱۵ دقیقه تحت امواج صوتی قرار گرفتند. سپس ۱۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه و دوباره طی ۱۵ دقیقه تحت امواج صوتی قرار گرفت. پلیمریزاسیون در یک بالن سه دهانه مجهز به سیستم ورودی گاز نیتروژن و مبرد رفلاکس انجام شد. ۰/۱ گرم سدیم دو دسیل سولفات (۰/۳۴۶ میلی مول) در ۵ میلی لیتر آب حل و به محلول فوق اضافه شد. بالن همراه یک همزن مغناطیسی تا دمای ۷۵ درجه سانتی-گراد حرارت داده شد. سرعت همزن روی ۲۵۰ rpm تنظیم شد و ۲۰ دقیقه به وسیله جو نیتروژن،

اکسیژن زدایی انجام گرفت. بلافاصله ۰/۱ گرم آغازگر آمونیوم پراکسودی سولفات (۰/۴۳۸ میلی مول) در ۵ میلی لیتر آب حل و به آرامی به بالن اضافه شده تا واکنش پلیمریزاسیون شروع شود. بالن مجدداً تحت جو نیتروژن قرار گرفته تا دوباره اکسیژن زدایی انجام پذیرد. پلیمریزاسیون طی ۵ ساعت در همین دما انجام گرفت و رسوب به دست آمده به وسیله صافی بوخنر صاف گردید.

۲-۸ تهیه پلی متیل متاکریلات (PMMA)

ابتدا ۲ میلی لیتر مونومر متیل متاکریلات (۱۹/۷۷ میلی مول) به ۱۰ میلی لیتر آب اضافه و طی ۱۵ دقیقه تحت امواج صوتی قرار گرفت. پلیمریزاسیون در یک بالن سه دهانه مجهز به سیستم ورودی گاز نیتروژن و مبرد انجام شد. سپس محلول ۰/۱ گرم سدیم دو دسیل سولفات در ۵ میلی لیتر آب به مخلوط فوق اضافه شد. بالن در مجاورت یک همزن مغناطیسی تا دمای ۷۵ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. مخلوط فوق طی ۲۰ دقیقه تحت جو نیتروژن قرار گرفت تا اکسیژن زدایی انجام گیرد. بلافاصله ۰/۱ گرم محلول آمونیوم پراکسودی سولفات (۰/۴۳۸ میلی مول) در ۵ میلی لیتر آب به آرامی به آن اضافه شد تا پلیمریزاسیون انجام شود. بالن دوباره تحت جو نیتروژن قرار گرفت. پلیمریزاسیون طی ۵ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد انجام شد. در نهایت جامد سفید شفاف از محلول جدا شد.

۲-۹ بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات اکسید نیکل (NiO)

آزمایش‌های مختلف نشان داد که نانوذرات اکسید نیکل با داشتن خصلت نیم‌رسانا و اختلاف انرژی کم، توانایی تخریب رنگدانه‌های صنعتی مثل متیل اورانژ را دارد. در نتیجه فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات NiO، نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید و نانوکامپوزیت PMMA/NiO بر روی متیل اورانژ بررسی شد.

برای تهیه محلول استاندارد، ۰/۰۵ گرم متیل اورانژ (۰/۱۵۲ میلی مول) در ۵۰ میلی لیتر آب حل شد و به این ترتیب محلولی با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۱۰۰۰ ppm) به دست آمد. سپس

۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر (۱۰ ppm) از رقیق سازی محلول استاندارد فوق در PH=7 تهیه و به یک بشر منتقل گردید. سپس ۰/۰۵ گرم نانوذرات NiO (۰/۶۶۹ میلی مول) به آن اضافه کرده و مخلوط به کمک همزن مغناطیسی در یک راکتور فتوشیمیایی تحت تابش قرار گرفت. ابتدا مخلوط واکنش طی ۳۰ دقیقه جهت تعادل جذب و واجذب در تاریکی و سپس تحت تابش UV قرار گرفت. هر ۳۰ دقیقه ۴ میلی لیتر از مخلوط واکنش نمونه برداری شده و بعد از جداسازی ذرات معلق توسط سانتریفیوژ (طی ۱۰ دقیقه با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه) جذب محلول شفاف در طول موج ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد و در نهایت با استفاده از رابطه (۶-۲) که در آن A_0 ، جذب اولیه متیل اورانژ و A_t جذب محلول در زمان t می باشد؛ درصد تخریب فتوکاتالیزور^۱ محاسبه شد.

$$PDP = (A_0 - A_t/A_0) \times 100 \quad (6-2)$$

به طور مشابه فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات NiO اصلاح شده و نانوکامپوزیت PMMA/NiO انجام شده و درصد تخریب آن ها بر حسب زمان محاسبه شد.

جدول ۲-۵: درصد تخریب نمونه ها بر حسب زمان

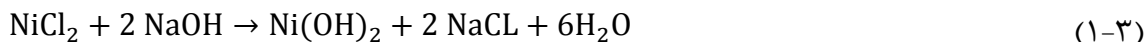
زمان (دقیقه)	۰	۳۰	۶۰	۹۰	۱۲۰	۱۵۰	۱۸۰	۲۱۰	۲۴۰	۲۷۰
درصد تخریب NiO	۰	۳/۶۵	۹/۱	۱۵/۳	۲۱/۴۸	۲۷/۲۶	۳۲/۶	۳۷/۳	۴۱/۹۸	۴۵/۵۲
درصد تخریب NiO-OA	۰	۲/۹	۶/۸	۱۰/۷	۱۴/۳	۱۹/۵	۲۲/۷	۲۵/۴	۳۰/۳	۳۵/۶
درصد تخریب NiO-PMMA	۰	۱/۲	۴/۳	۵/۴	۸	۱۰/۳	۱۳/۸	۱۶/۳	۱۹/۴	

¹Photocatalytic Degradation percentage

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

نانوذرات NiO به روش رسوب‌دهی شیمیایی از طریق واکنش $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با سود و کلسینه کردن رسوب در دمای 300°C طی ۲ ساعت سنتز شده است. معادله‌ی واکنش به صورت زیر است [۳۱].



روش تهیه نانوذرات اکسید نیکل این مزایا را دارد که در غیاب سورفاکتانت (فعال سطحی) و از پیش ماده‌های ارزان و قابل دسترس به دست آمده است. اکسید نیکل یک ماده معدنی و متیل-متاکریلات یک ماده آلی است. جهت الحاق نانوذره NiO معدنی به پلیمر پلی(متیل متاکریلات) آلی لازم است که سطح اکسید نیکل به وسیله اولئیک اسید اصلاح شود. اولئیک اسید یک عامل اصلاح سطح دارای گروه کربوکسیل و یک پیوند دو گانه می‌باشد که باعث تسهیل پلیمریزاسیون متیل-متاکریلات بر سطح نانوذرات اکسید نیکل می‌شود. ابتدا گروه کربوکسیل با گروه هیدروکسیل سطح نانوذرات اکسید نیکل واکنش داده شد تا پیوند دوگانه غیر اشباع بر روی سطح اکسید نیکل ایجاد شود. سپس پیوند دوگانه غیر اشباع با مونومر متیل متاکریلات به صورت پلیمریزاسیون رادیکالی با آغازگر آمونیوم پراکسو دی سولفات واکنش داده و در نهایت نانوکامپوزیت PMMA/NiO تهیه شد.

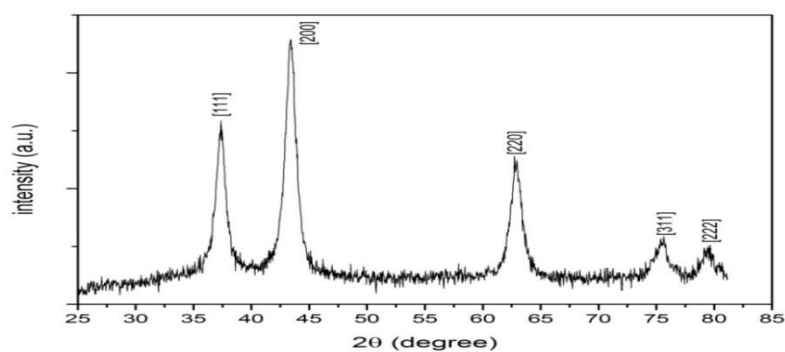
مراحل تهیه‌ی نمونه‌ها با تکنیک‌های طیف سنجی ارتعاشی، پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی پایداری حرارتی نانوکامپوزیت تهیه شده، آنالیز حرارتی به کار گرفته شد

۳-۱ بررسی طیف‌های پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات سنتز شده و اصلاح آن

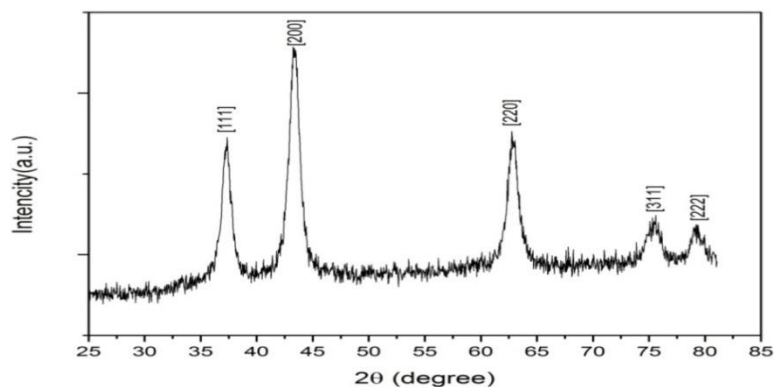
برای بررسی اثر اصلاح کننده اولئیک اسید در ساختار بلوری نانوذرات اکسید نیکل، پراش پرتو X قبل و بعد از اصلاح روی نانوذرات اکسید نیکل ثبت گردید که نتایج در شکل‌های (۳-۱)، (۳-۲) نشان داده شده است. پیک‌های مشخص شده از نمونه‌ها با 2θ برابر $37/2$ ، $43/3$ ، $62/8$ ، $75/2$ ، $79/4$ درجه به خوبی با کارت استاندارد JCPDS با شماره $04-0835$ مربوط به ساختار مکعبی اکسید نیکل مطابقت دارند. این پیک‌ها به ترتیب با صفحات بلوری $[111]$ ، $[002]$ ، $[220]$ ، $[311]$ ، $[222]$ فاز مکعبی NiO مطابقت دارند [۸]. همان‌طور که در شکل (۳-۲) مشاهده می‌شود الگوی XRD نانوذرات NiO اصلاح شده با اولئیک اسید مشابه نمودار XRD نانوذرات NiO می‌باشد. با توجه به این نتایج می‌توان انتظار داشت که اصلاح نانوذرات تأثیری بر ساختار بلورین آن‌ها ندارد. نمودار XRD نشان می‌دهد که بعد از اصلاح ارتفاع پیک بیشتر شده، با این حال هنوز هم مطابق با الگوی XRD مربوط به NiO اصلاح نشده می‌باشد. اندازه متوسط ذرات NiO و نانوذرات اصلاح شده به وسیله اولئیک اسید با توجه به رابطه‌ی دی‌بای-شرر (۳-۳) محاسبه شده است.

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (3-3)$$

در این رابطه K مقدار ثابت برابر $0/9$ ، λ طول موج پرتو X با $1/54 \text{ \AA}$ ، θ زاویه تابش و β پهنای نصف ارتفاع ماکزیمم پیک ($2\theta = 43/41$) است. اندازه متوسط ذرات اکسید نیکل و نانو ذره اصلاح شده با اولئیک اسید برای هر دو برابر 8 نانومتر به دست آمد.



شکل ۳-۱ طیف XRD نانوذره اکسید نیکل اصلاح نشده

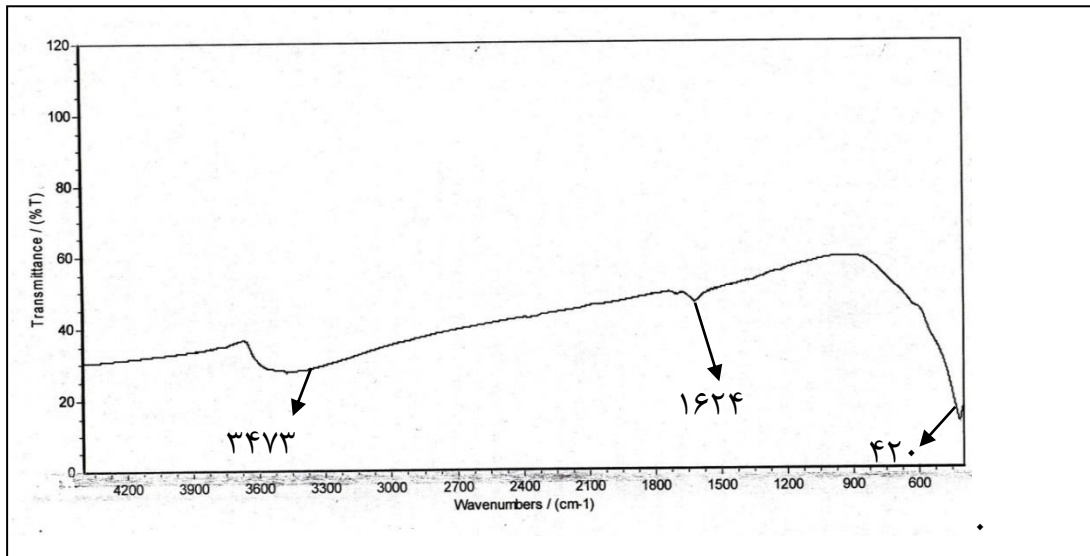


شکل ۳-۲: طیف XRD نانو ذره اکسید نیکل اصلاح شده

۳-۲ بررسی طیف‌های FT-IR نانوذرات سنتز شده و اصلاح آن

نانوذرات اکسید نیکل بر پایه‌ی شیوه‌ی گزارش شده در بخش (۳-۲) تهیه شد.

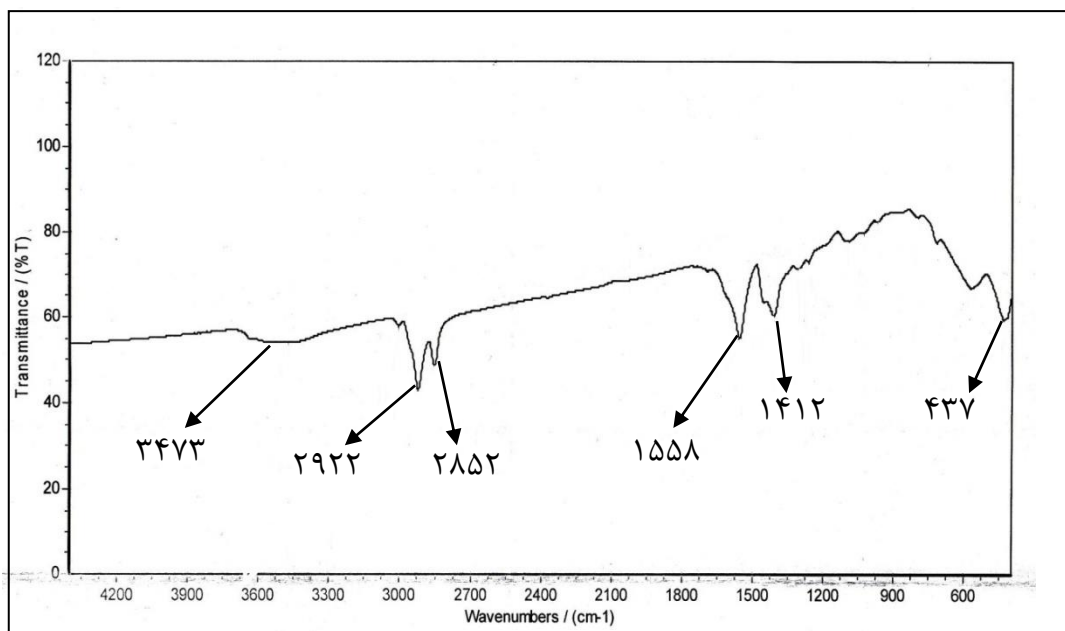
در طیف FT-IR نانوذرات اکسید نیکل تهیه شده (شکل ۳-۳)، نوار پهن مشاهده شده در نواحی $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوند O-H مولکول آب موجود در سطح نانوذره اکسید نیکل مربوط می‌شود [۳۲]. ارتعاش خمشی این پیوند در ناحیه‌ی 1624 cm^{-1} مشاهده شده است. همچنین نوار جذبی قوی در ناحیه‌ی 420 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند قوی Ni-O می‌باشد [۳۲].



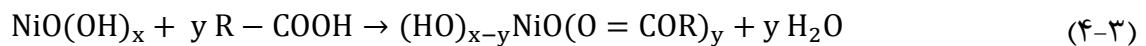
شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانوذرات NiO اصلاح نشده

شکل (۳-۴) طیف FT-IR نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید را نشان می‌دهد. در این طیف علاوه بر نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی Ni-O در ناحیه 437cm^{-1} ، نوارهایی در نواحی 3473 ، 2922 ، 2852 ، 1558 و 1412cm^{-1} هم مشاهده شدند. نوار جذبی در ناحیه 3473cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل موجود در سطح نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید می‌باشد. شدت پیک در این ناحیه در شکل (۳-۴) نسبت به شکل (۳-۳) کاهش یافته که نشان دهنده الحاق اولئیک اسید بر سطح نانوذره است ولی همگی OH های سطحی درگیر اصلاح سطح نشده‌اند. دو نوار جذبی در نواحی 2852 و 2922cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیل و متیلن موجود در ساختار اولئیک اسید پوشانده شده بر سطح نانوذرات است. دو نوار مشاهده شده در نواحی 1558 و 1412cm^{-1} را می‌توان به ترتیب به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن گروه کربوکسیلات (C=O) بنیان اولئیک اسید متصل به سطح نانوذرات اکسید نیکل نسبت داد. اختلاف این دو نوار در حد 146cm^{-1} نشان دهنده اتصال اولئات به صورت لیگاند دو دندانه به سطح نانوذره اکسید نیکل است [۳۳]. وجود این نوارهای جذبی نشان-

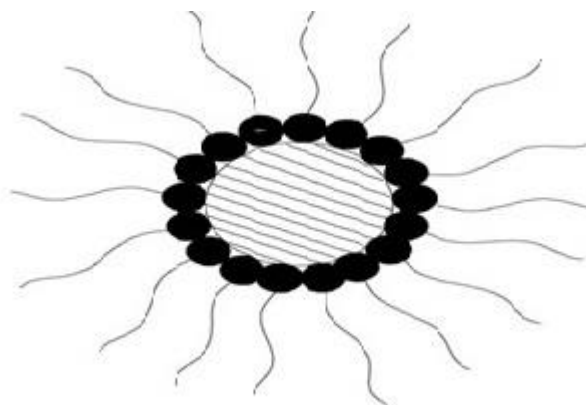
دهنده‌ی اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل توسط اولئیک اسید می‌باشد. از طرفی نوار جذبی در ناحیه‌ی $1720-1700\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل اولئیک اسید آزاد در این طیف مشاهده نشد. این مطلب نشان می‌دهد که یک لایه تک مولکولی از اولئیک اسید در سطح نانوذرات اکسید نیکل تشکیل شده است. اتصال اولئیک اسید به سطح نانوذرات اکسید نیکل را می‌توان به صورت زیر نشان داد.



شکل ۳-۴: طیف FT-IR نانوذرات NiO اصلاح شده با اولئیک اسید



مدل ساختاری پیشنهاد شده برای نانوذرات NiO اصلاح شده با اولئیک اسید در شکل (۳-۵) نشان داده شده است. در این مدل سر قطبی اسید یعنی (COOH) با گروه OH متصل شده، به طوری که پوشش سطحی در پوسته نانوذره ایجاد کند و سر غیر قطبی به سمت بیرون قرار می‌گیرد.



شکل ۳-۵: مدل ساختاری پیشنهاد شده برای نانوذرات NiO اصلاح شده با اولئیک اسید

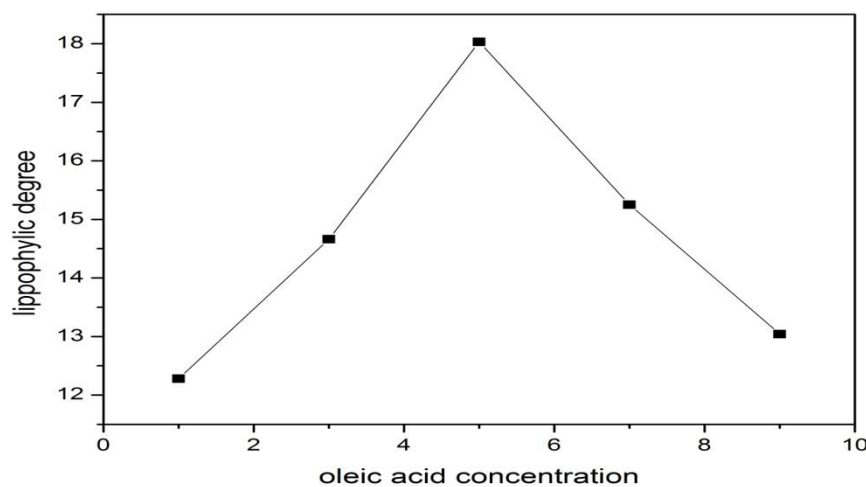
۳-۳ بررسی عوامل موثر بر درجه چربی دوستی

نانوذرات معدنی متداول نظیر اکسیدهای فلزی، قطبیت سطحی بالا و بنابراین پایداری کمی در محیط‌های آلی دارند. در نتیجه، اصلاح سطح نانوذرات توسط مولکول‌های آلی نقش مهمی در تهیه نانوکامپوزیت آلی- معدنی ایفا می‌کند. درجه چربی دوستی سطح نانوذرات به وسیله پراکنده شدن مقدار معینی از نانوذرات در آب و سپس تیتراسیون آن با حلال آلی تعیین شد [۳۴]. هنگامی که نانوذرات اکسید نیکل اصلاح نشده در آب قرار بگیرند؛ به سرعت ته نشین می‌شوند در حالی که نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید در سطح آب شناور می‌شوند. هرچه مولکول‌های آلی بیشتری در سطح نانوذرات معدنی قرار بگیرد، قدرت چربی دوستی آن‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین از درجه چربی دوستی به عنوان معیاری از اصلاح سطح نانوذرات استفاده می‌کنند. عوامل مختلفی مانند مقدار اصلاح کننده، دما و زمان انجام واکنش تاثیر بسزایی در فرآیند اصلاح دارند. لذا با توجه به درجه چربی دوستی می‌توان از میزان تاثیر آن‌ها اطلاع یافت.

۳-۳-۱ بررسی اثر مقدار اصلاح کننده

واکنش اصلاح شده بر پایه‌ی روش اشاره شده در بخش ۲-۶-۱ با مقادیر ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷،

۰/۹ میلی لیتر اولئیک اسید در ۱۰ میلی لیتر حلال اتانول (۱ تا ۹ درصد وزنی نسبت به حلال) بر روی ۰/۲ گرم نانوذره NiO انجام شد. داده‌های چربی دوستی نانوذرات در شکل (۳-۶) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش مقدار اصلاح کننده تا ۵ درصد وزنی درجه چربی دوستی افزایش یافت اما در مقادیر بالاتر از آن، درجه چربی دوستی کاهش می‌یابد. بنابراین وقتی که غلظت اصلاح کننده ۵٪ وزنی باشد، جذب اصلاح کننده در سطح نانوذرات به حالت اشباع می‌رسد و با افزایش مقدار اصلاح کننده درجه چربی دوستی بهبود نمی‌یابد. همچنین با افزایش مقدار اصلاح کننده، زنجیره‌ی طولانی هیدروکربنی اولئیک اسید با یکدیگر درگیر شده و مانع از اتصال گروه کربوکسیل (COOH) اولئیک اسید با گروه هیدروکسیل (OH) در سطح نانوذرات NiO می‌شود [۳۵]. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار ۵ درصد وزنی به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

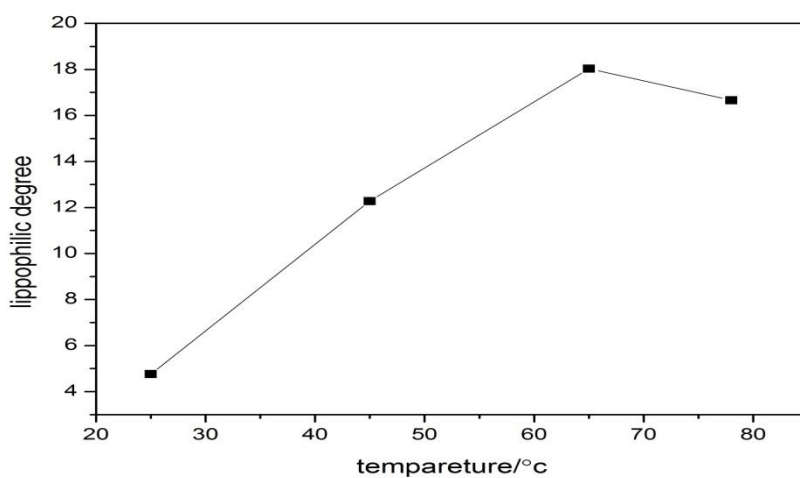


شکل ۳-۶: نمودار درصد چربی دوستی نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با غلظت‌های متفاوت اولئیک اسید (۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی)

۳-۳-۲ بررسی اثر دمای واکنش

طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۶-۲ اثر دمای واکنش اصلاح سطح مورد بررسی قرار گرفت.

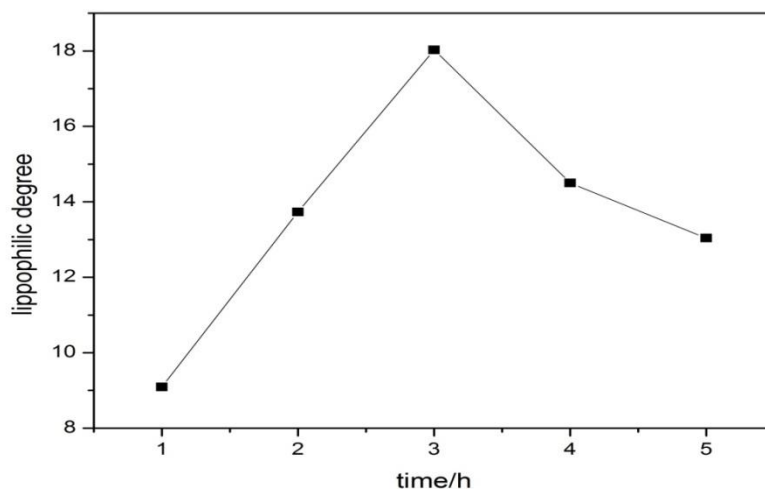
درجه چربی دوستی نانوذرات اصلاح شده در دماهای متفاوت در شکل (۷-۳) نشان داده شده است. مشاهده شده که در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد درجه چربی به ماکزیمم خود رسیده است. این رفتار نشان می‌دهد که در این دما جذب لایه‌های تک مولکولی از اولئیک اسید در سطح نانوذرات به یک حالت تعادل رسیده است. بنابراین دمای بهینه واکنش اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل توسط اولئیک اسید، ۶۵ درجه سانتی‌گراد است.



شکل ۷-۳: بررسی اثر دمای واکنش بر درجه چربی دوستی

۳-۳-۳ بررسی اثر زمان واکنش در اصلاح سطح

در این مورد نیز درجه چربی دوستی بالا نشان دهنده‌ی زمان مناسب برای اصلاح سطح می‌باشد. داده‌های درجه چربی دوستی در زمان‌های مختلف برای اصلاح سطح نانوذرات NiO توسط اسید اولئیک در شکل (۸-۳) نشان داده شده است. بر اساس نتایج حاصل، مشاهده شده که در زمان ۳ ساعت درجه چربی دوستی بیشترین مقدار را دارد. لذا زمان بهینه اصلاح سطح برابر ۳ ساعت می‌باشد.



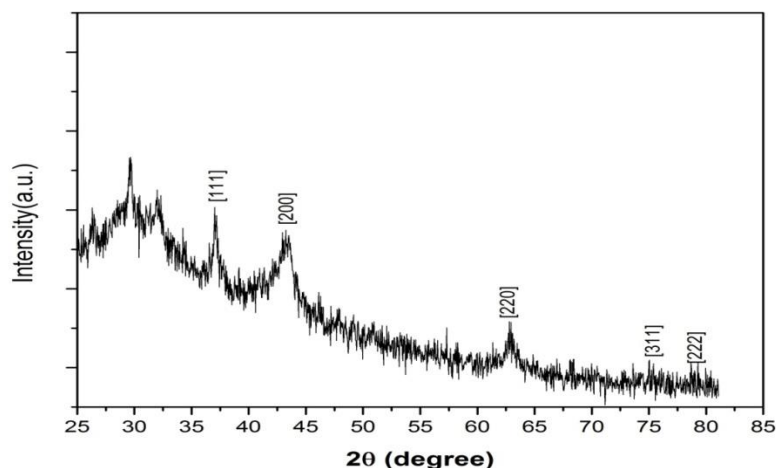
شکل ۳-۸: بررسی اثر زمان واکنش بر درجه چربی دوستی

۳-۴ شناسایی نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/NiO تهیه شده

بعد از مشخص شدن شرایط بهینه اصلاح سطح، نانوذرات NiO تحت این شرایط اصلاح شدند و سپس در ماده آلی متیل متاکریلات پراکنده شده و نانوکامپوزیت PMMA/NiO تهیه شد و تحت آنالیزهای مختلف قرار گرفت.

۳-۴-۱ طیف XRD نانوکامپوزیت پلیمر

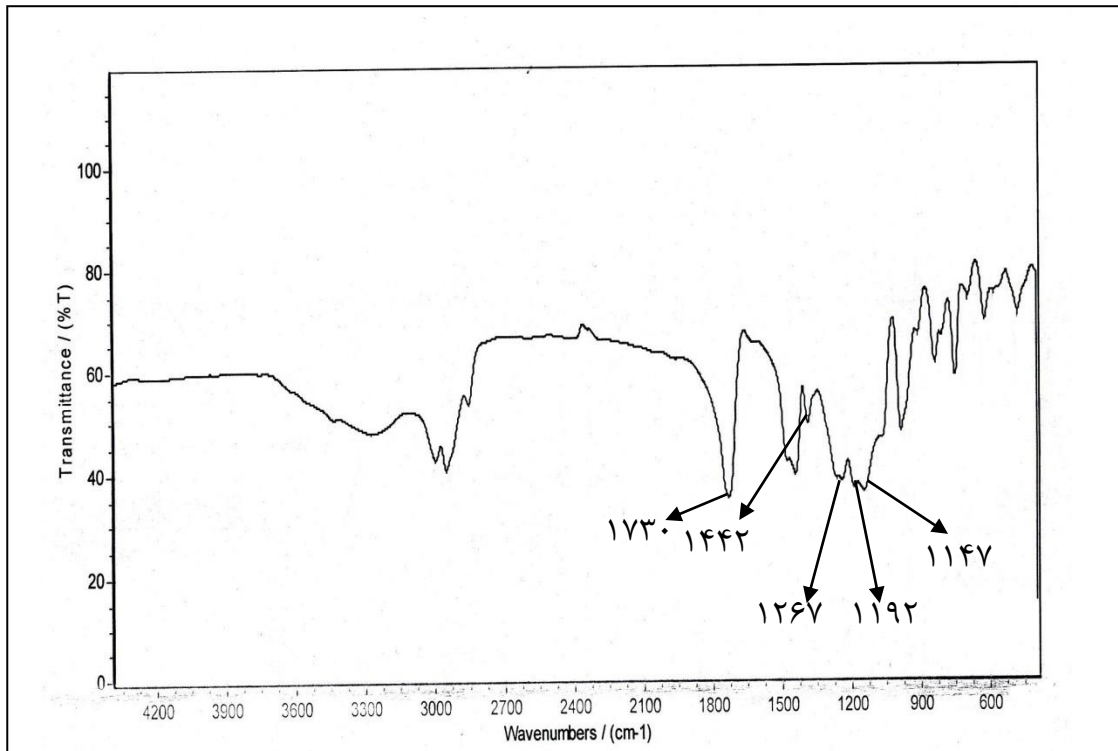
الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت PMMA/NiO در شکل (۳-۹) نشان داده شده است. در این مورد نیز صفحات بلوری [۱۱۱]، [۲۰۰]، [۲۲۰]، [۳۱۱] و [۲۲۲] مربوط به NiO با ساختار مکعبی مشاهده شده است. الحاق پلیمر به نانوذره NiO موجب کاهش بلورینگی آن شده به طوری که ارتفاع و شدت پیک نانوکامپوزیت نسبت به نانوذره NiO کاهش یافته است. این نشان می‌دهد که پلی (متیل متاکریلات) در صفحات نانوذرات اکسید نیکل در تمام جهات پیوند برقرار کرد [۳۶].



شکل ۳-۹: طیف XRD نانوکامپوزیت PMMA/NiO

۳-۴-۲ طیف بینی فرو سرخ (FT-IR) نانوکامپوزیت پلیمری

طیف FT-IR نانوکامپوزیت PMMA/NiO در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. نوار جذبی قوی در ناحیه 1730 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل (C=O) واحد ساختاری متیل-متاکریلات در پلیمر می باشد. نوار مشاهده شده در ناحیه 1442 cm^{-1} به ارتعاش خمشی CH_3 نسبت داده می شود [۳۵]. نوارهایی در نواحی 1267 ، 1192 ، 1147 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی پیوند C-O-C استر در پلی (متیل متاکریلات) می باشد [۳۲]. این نتایج نشان می دهد که پلی (متیل متاکریلات) به سطح نانوذرات اکسید نیکل متصل شده است.

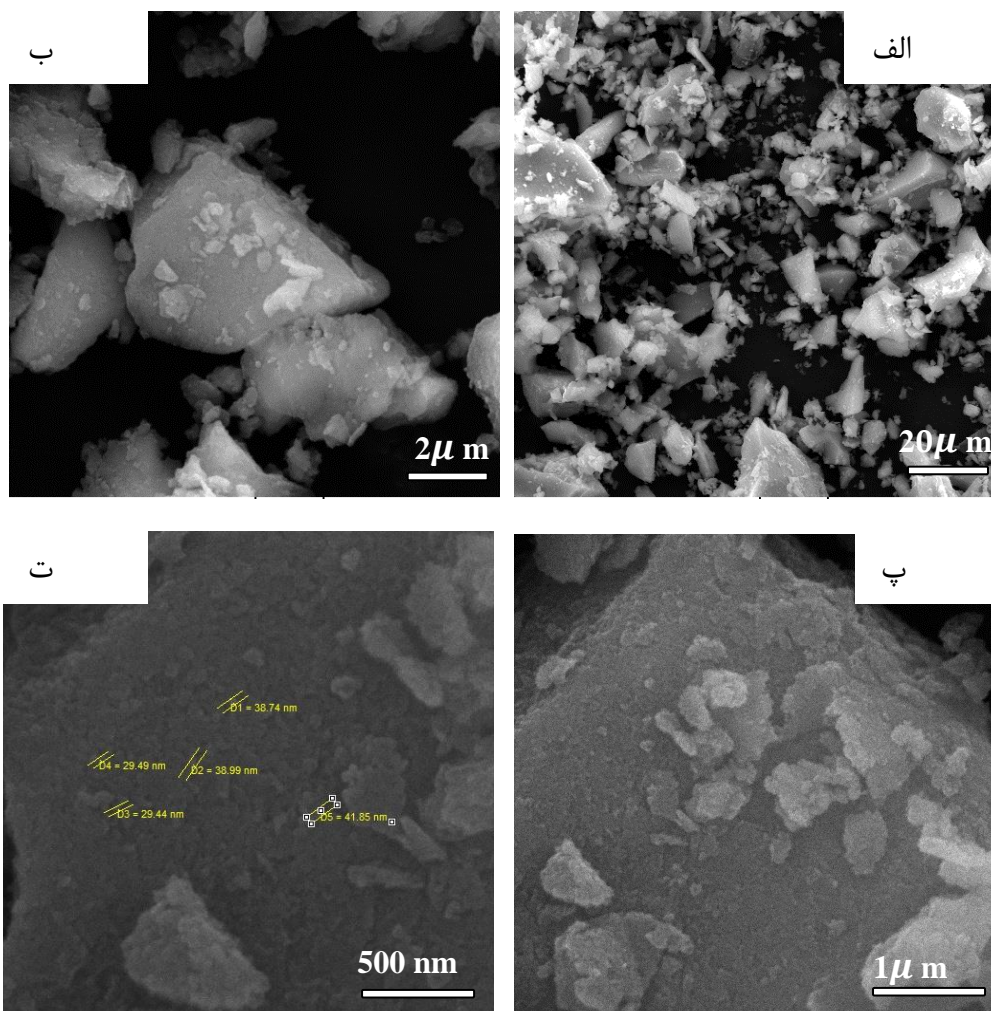


شکل ۳-۱۰: طیف FT-IR نانوکامپوزیت PMMA/NiO تهیه شده

۳-۴-۳ بررسی تصاویر SEM

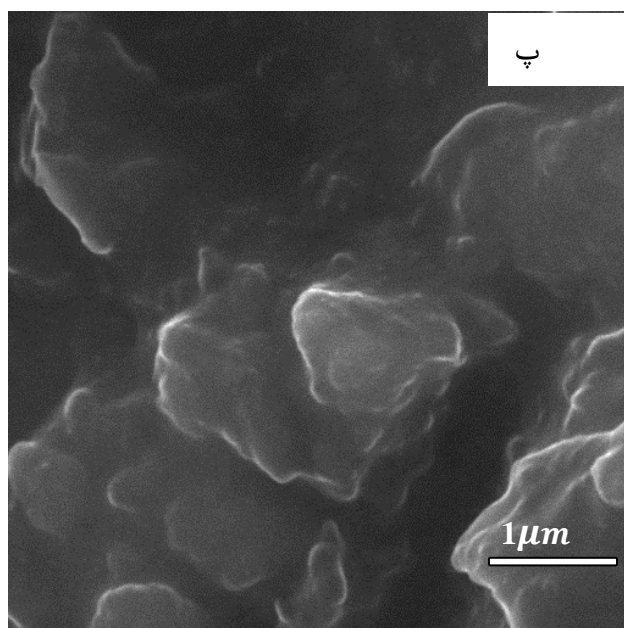
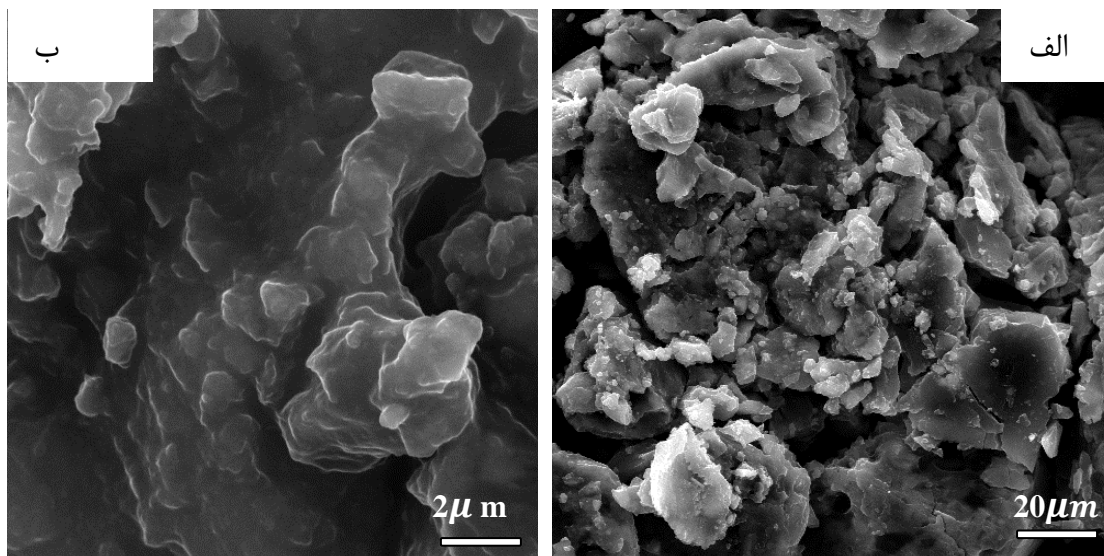
مورفولوژی سطح نانوذرات NiO، اصلاح شده و نانوکامپوزیت PMMA/NiO به وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. شکل (۳-۱۱)، (۳-۱۲) و (۳-۱۳) تصاویر SEM مربوط به نانوذرات NiO، اصلاح شده و نانوکامپوزیت PMMA/NiO را در مقیاس‌های مختلف نشان می‌دهد. در شکل (۳-۱۱) نانوذرات اکسید نیکل به صورت ذرات به هم چسبیده و منسجم هستند. در شکل (۳-۱۲) نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید، ذرات به صورت گدازه‌های ذوب شده غیر یکنواخت و در هم تنیده قرار گرفته‌اند. شکل (۳-۱۳) نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/NiO، به صورت لایه‌های نامنظم روی هم و پراکنده و متشکل از ذرات غیر یکنواخت تشکیل شده‌اند. از مقایسه تصاویر SEM ذرات برای سه ترکیب نانوذرات اکسید نیکل، نانوذرات اکسید نیکل

اصلاح شده با اولئیک اسید و نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/NiO می‌توان نتیجه گرفت با اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل با اولئیک اسید، اولاً مورفولوژی ذرات تغییر کرده به‌طوری که ذرات چسبیده با تشکیل سطوح غیریکنواخت به گدازه‌های ذوب شده غیریکنواخت تبدیل شدند، ثانیاً ذرات منسجم‌تر و توزیع آن یکنواخت‌تر شده است. اتصال نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید در پلیمر متیل‌متاکریلات باعث شده که در این مورد هم مورفولوژی تغییر پیدا کند و ذرات به‌صورت کلوخه‌های به‌هم چسبیده در آیند. در ضمن کلوخه‌های نانوکامپوزیت در این حالت بهتر از ذرات اولیه اکسید نیکل پخش شده‌اند.

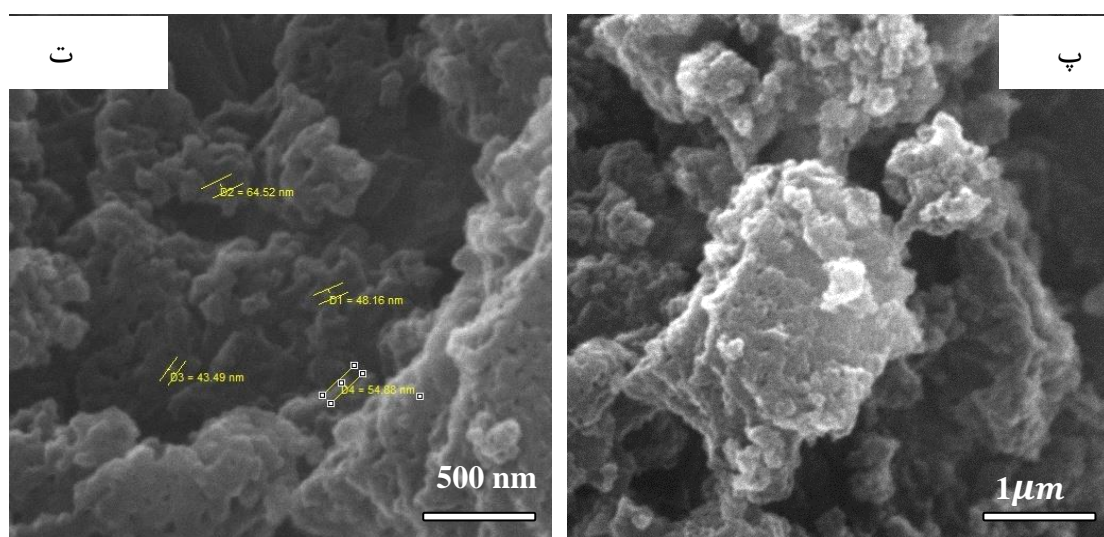
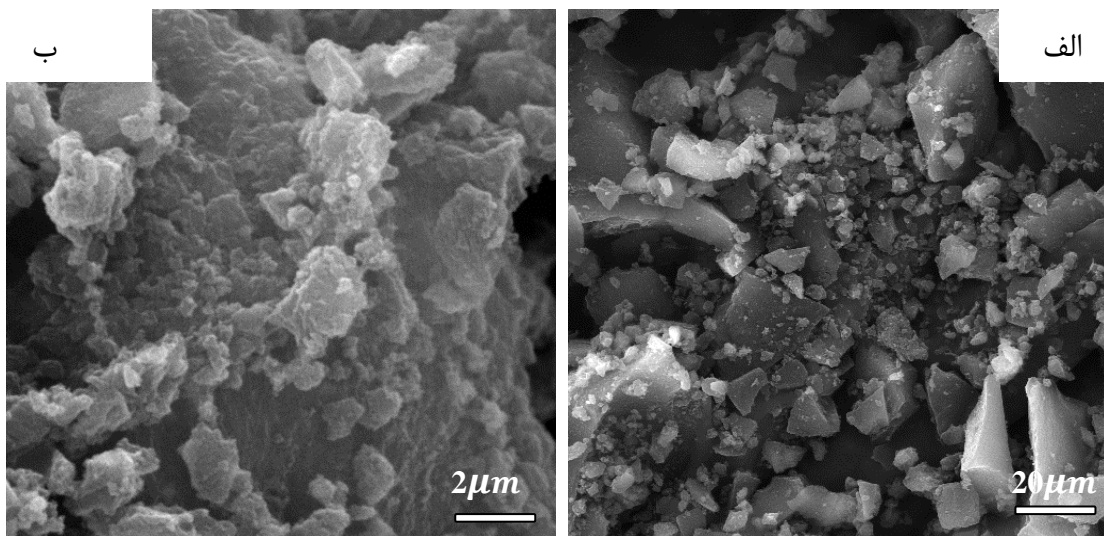


شکل ۳-۱۱: تصاویر SEM نانوذرات اکسید نیکل در مقیاس‌های، (الف) ۲۰ میکرومتر، (ب) ۲ میکرومتر، (پ)

یک میکرومتر و (ت) ۵۰۰ نانومتر



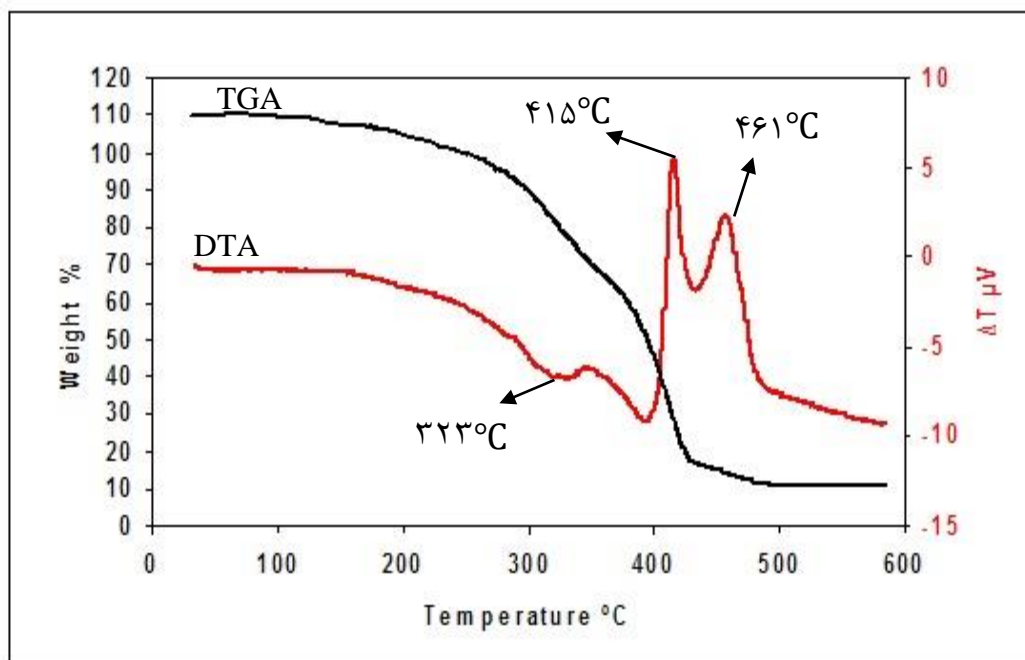
شکل ۳-۱۲: تصاویر SEM نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید در مقیاس‌های الف) ۲۰ میکرومتر، ب) ۲ میکرومتر، پ) یک میکرومتر



شکل ۳-۱۳: تصاویر SEM نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/NiO در مقیاس‌های الف) ۲۰ میکرومتر، ب) ۲ میکرومتر، پ) یک میکرومتر و ت) ۵۰۰ نانومتر

۴-۴-۳ آنالیز حرارتی TG/DTA

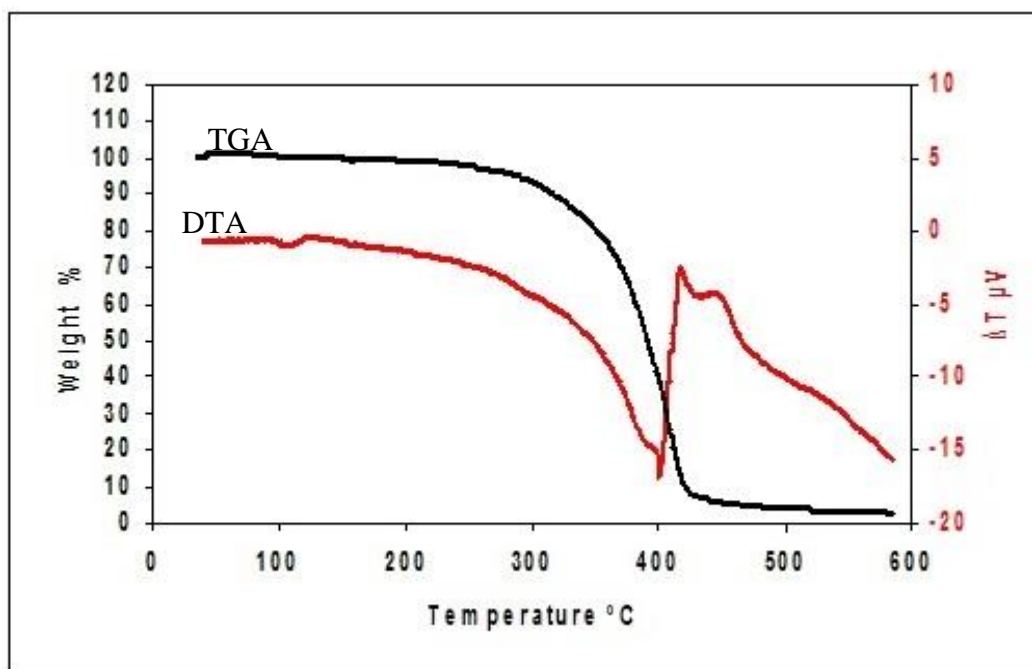
به منظور بررسی پایداری گرمایی نانوکامپوزیت پلیمری، آنالیز حرارتی آن و پلیمر ثبت شد. نمودار آنالیز حرارتی پلیمر PMMA و نانوکامپوزیت PMMA/NiO، به ترتیب در شکل‌های (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۴: نمودار تجزیه حرارتی PMMA

آزمایش وزن سنجی حرارتی TGA پلیمر PMMA و نانوکامپوزیت PMMA/NiO تحت جو اکسیژن و در محدوده‌ی دمایی (۶۰۰-۲۵) درجه سانتی‌گراد با سرعت روبش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام گرفت. منحنی TGA پلی (متیل متاکریلات) نشان داده که فرایند کاهش جرم در سه مرحله رخ می‌دهد. شروع دمای کاهش جرم در 180°C درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. یعنی پلیمر تا این دما می‌تواند پایدار باقی بماند و بالاتر از آن دما ناپایدار حرارتی است. اولین مرحله کاهش جرم در دامنه دمایی 180 الی 354 درجه سانتی‌گراد با مقدار 30 درصد رخ می‌-

دهد که همراه با یک فرایند گرماگیر در نمودار DTA در ۳۲۳ درجه سانتی‌گراد مربوط به تخریب پلیمر است. دومین و سومین مرحله کاهش جرم به ترتیب در دامنه دمایی ۳۵۵ الی ۴۵۸ و ۴۵۹ الی ۴۹۲ انجام می‌گیرد. دومین مرحله کاهش جرم با مقدار ۵۰٪ همراه با یک فرایند گرمازا در نمودار DTA در ۴۱۵ درجه سانتی‌گراد مربوط به سوختن بخشی از پلیمر است. سومین مرحله کاهش جرم با مقدار ۲۰٪ همراه با یک فرایند گرمازا در ۴۶۱ درجه سانتی‌گراد مربوط به سوختن بخش دیگری از پلیمر است. در دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد چیزی از پلیمر باقی نمی‌ماند یعنی همه آن از بین می‌رود.



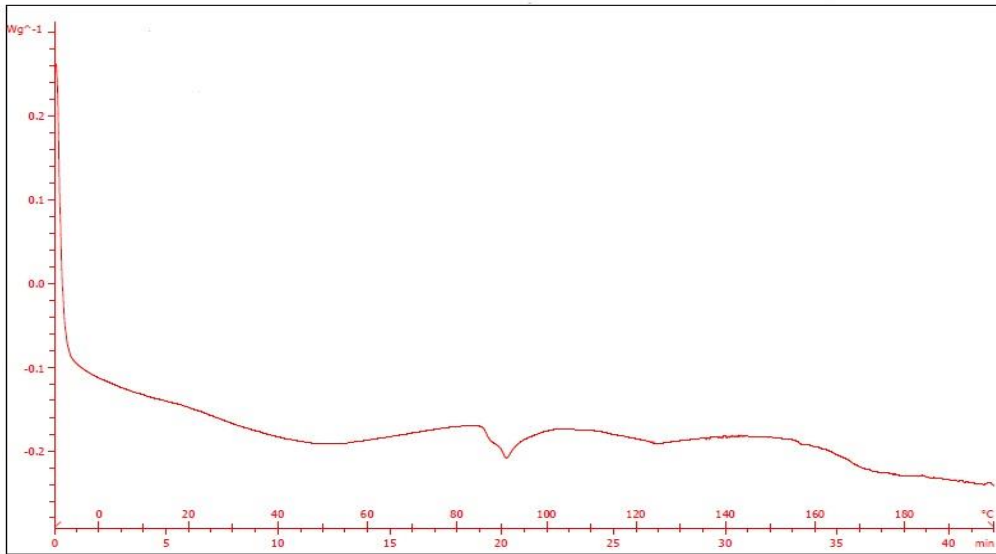
شکل ۳-۱۵: نمودار تجزیه حرارتی PMMA/NiO

رفتار مشابهی در آنالیز گرمایی نانوکامپوزیت پلیمری متیل متاکریلات با نانوذره اکسید نیکل مشاهده شده است؛ با این تفاوت که آغاز دمای کاهش جرم در ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت در اثر اتصال نانوذره NiO به پلی (متیل متاکریلات) دمای پایداری به

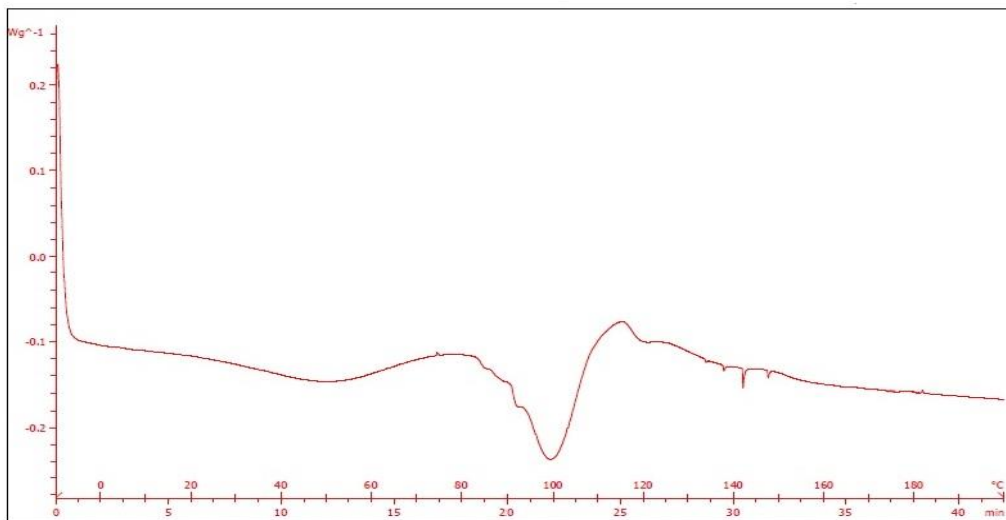
۲۱۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است. یعنی دمای پایداری نانوکامپوزیت 30°C بیشتر از پلیمر خالص است. اولین مرحله کاهش جرم در دامنه دمایی ۲۱۰ الی 405°C با مقدار ۷۵٪ رخ می‌دهد که همراه با یک فرآیند گرماگیر مربوط به تخریب پلیمر است. دومین و سومین مرحله کاهش جرم مجموعاً ۲۰٪ همراه با دو فرآیند گرمازا در دماهای ۴۳۵ و 461°C مربوط به سوختن پلیمر است. ۵٪ باقیمانده در نمودار TGA مربوط به باقیمانده NiO بعد از سوختن کامل پلیمر است. بدین معنی که نانوکامپوزیت پلی (متیل متاکریلات) حاوی ۵٪ نانوذره NiO است و دمای پایداری حرارتی این نانوکامپوزیت 30°C افزایش یافته است.

۳-۴-۵ آنالیز حرارتی DSC

جهت بررسی اثر نانوذره بر دمای انتقال شیشه‌ای پلی (متیل متاکریلات)، ترموگراف DSC نمونه‌های پلیمر پلی (متیل متاکریلات) و نانوکامپوزیت پلیمری ثبت و به ترتیب در شکل‌های (۳-۱۶) و (۳-۱۷) نشان داده شده است. انتقال شیشه پلیمر پلی (متیل متاکریلات) در دمای 90°C و نانوکامپوزیت پلیمری در 100°C اتفاق می‌افتد. بنابراین با تثبیت نانوذره اکسید نیکل ۵٪ در پلیمر پلی (متیل متاکریلات) دمای انتقال ۱۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است. این تغییر نشان می‌دهد که تحرک زنجیره‌های پلیمری در حضور نانوذرات NiO کمتر شده و نظم بیشتری یافته‌اند و با افزایش نظم زنجیره‌های پلیمری در حضور نانوذرات NiO، انرژی بلورینگی افزایش یافته و باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود.



شکل ۳-۱۶: منحنی DSC پلیمر PMMA



شکل ۳-۱۷: منحنی DSC نانوکامپوزیت PMMA/NiO

۵-۳ خاصیت فتوکاتالیزوری

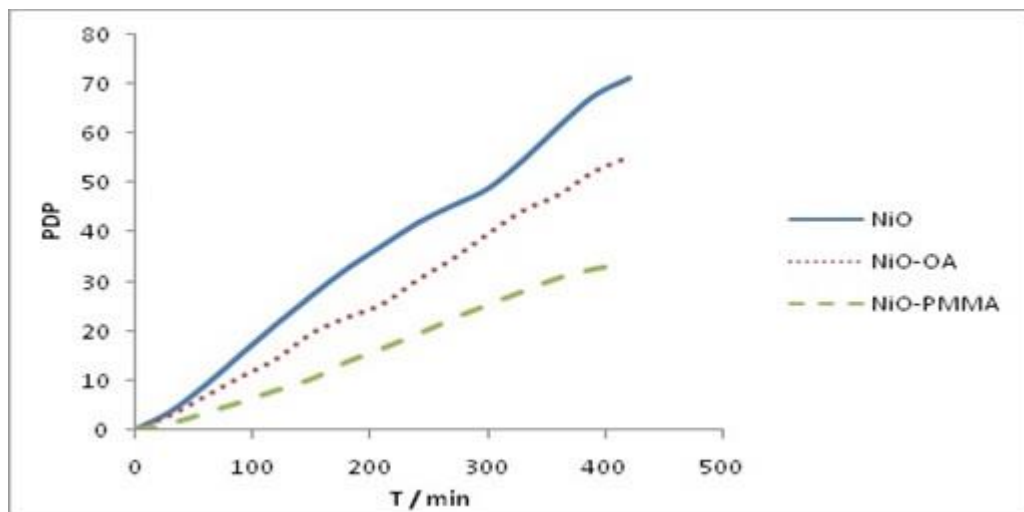
رفتار فتوکاتالیزوری نانوذرات NiO سنتز شده، نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید و

نانوکامپوزیت PMMA/NiO جهت تخریب محلول متیل اورانژ طبق روش گفته شده در بخش (۲-۹)

تحت تابش فرابنفش مورد بررسی قرار گرفتند.

در طیف الکترونی متیل اورانژ نوار جذبی در طول موج ۴۶۴ نانومتر مشاهده شده است. این نوار جذبی به علت وجود پیوند آزو در ساختار متیل اورانژ می‌باشد. کاهش جذب محلول در این طول موج به علت شکسته شدن پیوند آزو می‌باشد. با اندازه‌گیری جذب محلول متیل اورانژ در حضور نانوذرات NiO در طول موج ۴۶۴ نانومتر می‌توان از میزان تخریب رنگدانه متیل اورانژ مطلع شد.

در این راستا از درصد تخریب فتوکاتالیزوری به عنوان معیاری از فعالیت فتوکاتالیزوری استفاده شده است. درصد تخریب فتوکاتالیزوری برای محلول آبکی متیل اورانژ در حضور نانوذرات NiO، نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید و نانوکامپوزیت PMMA/NiO در حضور تابش فرابنفش در شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۸: نمودار درصد تخریب فتوکاتالیزوری نانوذرات NiO بر حسب زمان

نانوذرات NiO فعالیت فتوکاتالیزوری بالایی دارند. درحالی که نانوذرات پوشیده شده با اولئیک اسید و PMMA فعالیت فتوکاتالیزوری کمتری دارند. این رفتار به این دلیل است که نانوذرات NiO آب‌دوست بوده و می‌تواند مولکول‌های متیل اورانژ بیشتری از آب جذب کرده و تماس بیشتری با آن

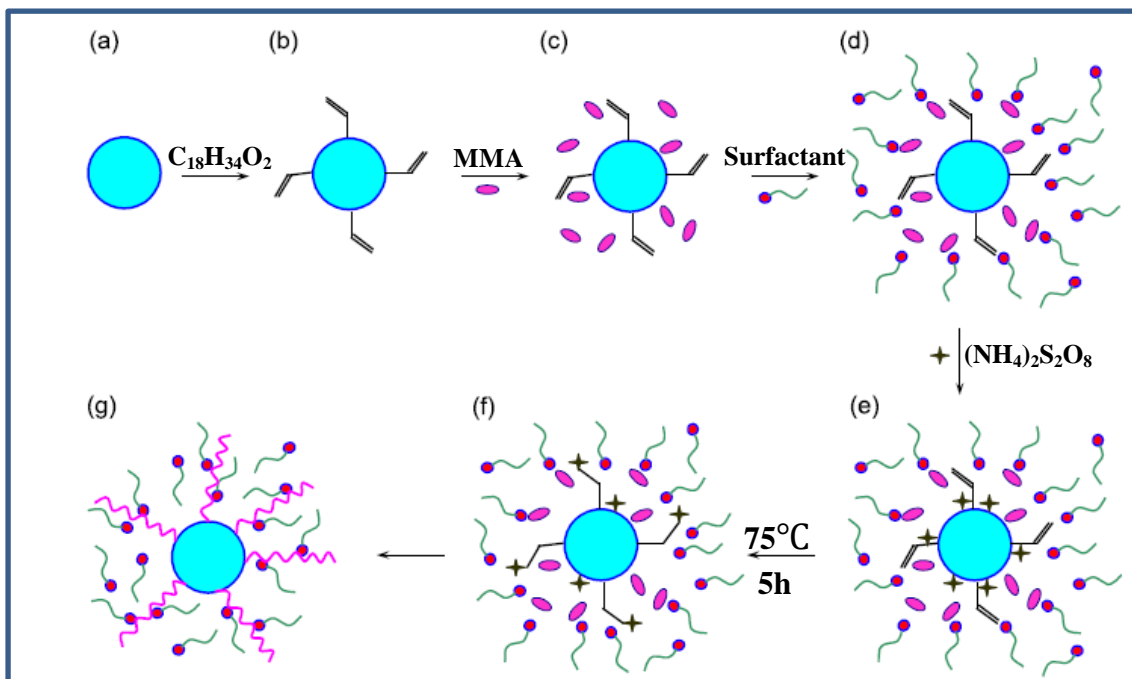
داشته باشد. در اثر تابش UV، جفت‌های الکترون-حفره ایجاد شده در سطح نانوذرات NiO، موجب تشکیل رادیکال‌های فعال OH شده که سبب تخریب متیل اورانژ می‌شود. بنابراین درصد تخریب فتوکاتالیزوری افزایش می‌یابد [۳۵]. درمقابل نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید آب‌گریز هستند و روی سطح محلول متیل اورانژ شناور بوده که منجر به کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری می‌شود. علت کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات NiO اصلاح شده در این است که زنجیره‌های بلند اولئیک اسید و پلی (متیل متاکریلات) در سطح نانوذرات مانع جذب مولکول‌های متیل اورانژ و همچنین تماس هوا با آن‌ها می‌شود؛ در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل کمتری ایجاد می‌شود و تخریب متیل اورانژ کاهش می‌یابد. علاوه بر این جذب تابش UV به خاطر لایه‌های اولئیک اسید و پلی متیل متاکریلات پیوند یافته در سطح نانوذرات کاهش می‌یابد. با کاهش تعداد فوتون‌های رسیده به سطح نانوذرات، میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش یافته که این امر نیز باعث کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری NiO می‌شود [۳۵].

تخریب فتوکاتالیزوری نانوذرات NiO بدون پوشش و اصلاح شده با اولئیک اسید و پیوند یافته با PMMA تحت شرایط یکسان کاملاً متفاوت بوده و فعالیت رنگبری آن بعد از اتصال با اولئیک اسید و PMMA کاهش می‌یابد. در نتیجه می‌توان گفت که زنجیره‌های هیدروکربنی اولئیک اسید و زنجیره‌های پلیمری با موفقیت روی سطح نانوذرات قرار گرفته‌اند که باعث کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری می‌شوند.

۳-۶ مکانیسم تهیه نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/NiO

مکانیسم احتمالی تهیه نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/NiO در شکل (۳-۱۹) نشان داده شده

است:



شکل ۳-۱۹: مکانیسم تهیه نانوکامپوزیت پلیمری

۳-۷ نتیجه گیری

نانوذرات NiO به روش رسوبدهی شیمیایی از طریق واکنش کلرید نیکل (II) با سود و سپس

کلسینه کردن در دمای $300^\circ C$ تهیه و سطح آن به وسیله اولئیک اسید اصلاح شد.

اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل به وسیله مولکول‌های آلی سبب پراکندگی بهتر آن‌ها

در محیط آلی می‌شود.

نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/NiO از طریق پلیمریزاسیون امولسیون درجا تهیه شد.

خواص حرارتی نانوکامپوزیت پلیمری به وسیله TGA و DSC بررسی و با PMMA خالص مقایسه شد. نتایج نشان داد که پایداری حرارتی نانوکامپوزیت بهبود یافته است.

۳-۸ آینده نگری

- مطالعه افزودن سورفاکتانت‌های دیگر در پلیمریزاسیون PMMA/NiO
- مطالعه سایر آغازگرها در پلیمریزاسیون PMMA/NiO و تاثیر آن بر خواص کامپوزیت
- بررسی نسبت‌های مختلف نانوذره به مونومر بر خواص کامپوزیت پلیمری PMMA/NiO

مراجع:

[1] W. Luther, (2004) "Industrial Applications of Nanomaterials- Chances and Risks" Future Technologies Division of VDI Technologiezentrum GmbH, Dusseldorf, Germany, 54, 7-9.

[۲] حبیب نژاد کوایم م، (۱۳۸۶) "نانومواد (تعاریف، خواص، روشهای تولید و کاربردها)"، انتشارات فراندیش، تهران، ص ۱-۳۰

[3] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi and R. Kumar, (2013) "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites-A review " *Prog. Polym. Sci.* doi.org/10.1016/02.003

[4] L. Zhang, L. An, B. Liu and H. Yang, (2011) "Synthesis and photocatalytic activity of porous polycrystalline NiO nanowires" *Appl. Phys. A.* 104, 69-75.

[5] R. H. Kodama, A. Makhlof and A. E. Berkowitz, (1997) "Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles" *Physic. Rev. Lett.* 79, 1393-1396.

[6] X. H. Huang, J. P. Tu, B. Zhang, C. Q. Zhang, Y. Li, Y. F. Yuan and H. M. Wu, (2006) "Electrochemical properties of NiO–Ni nanocomposite as anode material for lithium ion batteries " *J. Power Sources.* 161, 541-54.

[7] J. Moghaddam and E. Hashemi, (2013) "Fabrication and characterization of NiO nanoparticles by precipitation from aqueous solution" *Korean J. Chem. Eng.* doi: 10.1007/s11814-013-0233-2.

[8] L. A. Saghatforoush, M. Hassanzadeh, S. Sanati and R. Mehdizade, (2012) "Ni(OH)₂ and NiO nanostructures: synthesis, characterization and electrochemical performance" *Bull. Korean Chem. Soc.* 33, 2613-2618.

[9] M. Alagiri, S. Ponnusamy and C. Mutha, (2012) "Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by sol–gel method" *Mater. Sci.* 23, 728-732.

[10] A. Kalam, A. Al-Sehemi, A. S. Al-Shiri, G. Du and T. Ahmad, (2012) "Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by thermal decomposition of nickel linoleate and their optical properties" *Mater. Charact.* 68, 77-81.

[11] M. Mohammadjoo, Z. Naderi Khorshidi, S. K. Sadrneza and V. Mazinani, (2014) "Synthesis and characterization of nickel oxide nanoparticle with wide band gap energy prepared via thermochemical processing" *Nanosci. Nanotech. Inter. J.* 4, 6-9.

[۱۲] م. سالاری، م. رضایی، م. موسوی خویی، پ. مرعشی و ز. مصحفی، (۱۳۸۶)، فصلنامه

سرامیک ایران، شماره ۱۰

[13] A. Kumar Mondal, D. Su, Y. Wang, Sh. Chen and G. Wang, (2013) "Hydrothermal synthesis of nickel oxide nanosheets for lithium-ion batteries and supercapacitors with excellent performance" *Chem. Asian J.* 8, 2822-2832.

[14] Y. Wu, Y. He, T. Wu, T. Chen, W. Weng and H. Wan, (2006) "Influence of some parameters on the synthesis of nanosized NiO material by modified sol-gel method" *Mater. Lett.* 61, 3174-3178.

[15] D. Mohammadyani, S. A. Hosseini and S. K. Sadrnezhad, (2010) "Sonochemical synthesis of nickel oxide nano-particle" *Proceed. 3th Confer. Nanostruct. Kish, Iran*, 722-725.

[16] R. Kumar, A. Sharma, N. Kishore and N. Buhiraja, (2013) "Preparation and characterization of NiO nanoparticles by co-precipitation method" *J. Eng. Appl. Manage. Sci. Parad.* 6, 64-67.

[17] R. Y. Hong, J. H. Li, L. L. Chen, D. Q. Liu, H. Zi. Li, Y. Zhang and J. Ding, (2009) "Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles" *Powder Technol.* 189, 426-432.

[18] Z. Cao and Z. Zhang, (2001) "Deactivation of photocatalytically active ZnO nanoparticle and enhancement of its compatibility with organic compounds by surface-capping with organically modified silica" *Appl. Surf. Sci.* 257, 4151-4158.

[19] Z. Guo, X. Liang, T. Pereira, R. Scaffaro and H. T. Hahn, (2007) "CuO nanoparticle filled vinyl-ester resin nanocomposites: Fabrication, characterization and property analysis" *Compos. Sci. Technol.* 67, 2036-2044.

[20] X. Li, W. Chen, Ch. Bian, J. He, N. Xu and G. Xue, (2003) "Surface modification of TiO₂ nanoparticles by polyaniline" *Appl. Surf. Sci.* 217, 16-22.

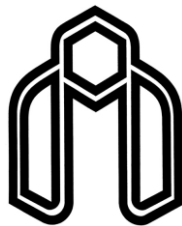
- [21] Y. Wang, W. Eli, L. Zhang, H. Gao, Y.Liu and P. Li, (2010) "A new method for surface modification of nano-CaCO₃ and nano-Al₂O₃ at room temperature" *Adv. Powder Technol.* 21, 203-205.
- [22] H. Yan, X. Zhang, L. Wei, Xu. Liu and B. Xu, (2009) "Hydrophobic magnesium hydroxide nanoparticles via oleic acid and poly(methyl methacrylate)-grafting surface modification" *Powder Technol.* 193, 125-129.
- [23] S. Nam and J. Boo, (2013) "Growth and surface treatment of TiO₂ nanorods using stearic acid solution" *Thin Solid Film.* 546, 35-37.
- [24] D. R. Paul and M. Robeson, (2008) "Polymer nanotechnology: nanocomposites" *Polym. J.* 49, 3187-3204.
- [25] S. Sinha Ray and M. Okamoto, (2003) "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing" *Prog. Polym. Sci.* 28, 1541-1545.
- [26] N.Tomczak, Sh. Gu, M. Han and G.J. Vancso, (2006) "Single light emitters in electrospun polymer nanofibers: effect of local confinement on radiative decay" *Eur. Polym. J.* 42, 2205-2210.
- [27] D. Tasis, N. Tagmatarchis, Al. Banco and M. Prato, (2006) "Chemistry of Carbon Nanotubes" *Chem. Rev.* 106, 1105-1136.
- [28] A.Yasmin, J. Luo and I. Daniel, (2005) "Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites" *Compos. Sci. Technol.* 66, 1182-1189.
- [29] Ch. Guan, Ch. Lu, Y. Cheng, Sh. Song and B. Yang, (2009) "A facile one-pot route to transparent polymer nanocomposites with high ZnS nanophase contents via in situ bulk polymerization" *J. Mater. Chem.* 19, 617-621.
- [30] S. S. Park, N.Bernent, H. T. Hahn and S. D. Roche, (2003) "Processing of iron oxide epoxy vinyl ester nanocomposites" *J. Compos. Mater.* 37, 465-476.
- [31] Y. Bahari Molla Mahaleh, S. K. Sadrnezhad, and D. Hosseini, (2008) "NiO nanoparticles synthesis by chemical precipitation and effect of Applied surfactant on distribution of particle size" *J. Nanomater.* 2008,1-4.
- [32] A. Khansari, M. Enhessari, M. Salavati-Niasari, (2013) "Synthesis and characterization of nickel oxide nanoparticles from Ni(salen) as precursor" *J. Clust. Sci.* 24, 289-297.
- [33] R. Hong, T. Pan, J. Qian, H. Li, (2005) "Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles" *Chem. Eng.* 119, 71-81.

- [34] P. Liu and Z. Su, (2013) "Preparation and characterization of PMMA/ZnO nanocomposites via in-situ polymerization method" *J. Macromol. Sci. B Phys.* 45, 131-138.
- [35] R.Y. Hong, J.H. Li, L.L. Chen, D.Q. Liu, H.Z. Li, Y. Zhen and J. Ding, (2009) "Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles" *Powder Technol.* 186, 426-432.
- [36] X. Guo, L. Zhao, L. Zhang, and J. Li, (2012) " Surface modification of magnesium aluminum hydroxide nanoparticles with poly(methyl methacrylate) via one-pot in situ polymerization" *Appl. Surf. Sci.* 258, 2404-2409.

Abstract

In this study NiO/PMMA composite was prepared in three step. Step in the first, nickel oxide nanoparticles synthesized by chemical precipitation via reaction between $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and calcined at 300°C for 2 h. to improve their dispersibility in an organi media, NiO nanoparticles were prepared by treating with oleick acid in ethanol. then, modified NiO nanoparticles was dispersed in methyl methacrylate monomer and in situ emulsion polymerization was carried out. Nanoparticles and nanocomposites were characterized by XRD, FT-IR, SEM. Thermal stability of the nanocomposite were investigated by TGA and DSC. finally, Nanoparticles and Nanocomposite photocatalyst activity were investigeted the photo deagradation of methyl orange by UV and calculated their PDP. modified nanoparticles and nanocomposite photocatalyst activity were minor than NiO nanoparticles.

Key Words: Surface Modification, NiO Nanoparicles, Nanocomposite, Oleick acid, Poly methylmethacrylate



University of Shahrood

Faculty of chemistry

**Preparation, characterization and properties of polymer composite
produced by incorporation of NiO nanoparticle**

Fatemeh Babaee Niavarzi

Supervisor:

Dr.Esmaeel Soleimani

February 2015