

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گرایش شیمی معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت دی اکسید قلع- پلی (متیل متاکریلات)

دانشجو:

سیده محجوبه قاسمی تروجنی

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

بهمن ۱۳۹۴

سایکونازی

جان ماراضحای خودده و دل مارا هوای خودده، و چشم ماراضحای خودده، و مارا از فضل و کرم خود آن ده که آن به.

یارب دل مارا تو به رحمت جان ده درد همه را به صبری درمان ده

این بنده چه داند که چه می باید جست دانه تو بی حرا نچه دانی آن ده

ماحصل آموخته ایم را تقدیم می کنم:

به آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زینبی ام است

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم

که هرچه آموختم در کتب عشق شما آموختم و هرچه بگو شتم قطره ای از دریای بی کران مهربانیتان را پاس توانم بگویم.

امروز هستی ام به امید شاست و فردا کلید باغ بهشت رضای شما

راه آوردی کران سنگ ترا این ارزان نداشتم تا به خاک پستان نثار کنم، باشد که حاصل تلاشم نیم کوزه غبار محسنتان را بزوداید.

بوسه بردستان پر مهرتان

و تقدیم به خواهر و برادرانم

به بهمنران مهربان زندگیم

که با هم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می دوزیم. قلم لبریز از عشق به شاست و خوشبختی تان منتهای آرزویم.

شکر و قدردانی

پاس بی کران پروردگار مکتاراکہ، ہستی مان بخشید و بہ طریق علم و دانش رہنمون مان شد و بہ ہم نشینی رحروان علم و دانش مفتخر مان نمود و خوشہ چینی از علم و معرفت راز و زیان ساخت۔

از استاد ارجمند جناب دکتر اسماعیل سلیمانی کہ در کمال سعہ صدر، از بیچ لگی در این عرصہ دیغ نمودند و سرپرستی این پروژہ را بر عہدہ داشتند بی نہایت پاسکزارم۔
از اساتید محترم داور جناب آقای دکتر بہرامیان و جناب آقای دکتر نصر اصفہانی بہ دلیل زحمت قرائت پایان نامہ و از جناب آقای دکتر باقریان، مانندہ محترم تحصیلات تکمیلی کہ در جلسہ دفاع بندہ حضور داشتند شکرم۔

تعهد نامه

اینجانب سیده محجوبه قاسمی تروجنی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت دی اکسید قلع- پلی (متیل متاکریلات) تحت راهنمایی آقای دکتر اسماعیل سلیمانی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه / رساله توسط اینجانب انجام شده و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه / رساله تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرکی یا امتیازی در

هیچ جا ارائه نشده است.

- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام >> دانشگاه صنعتی

شاهرود>> و یا >>shahrood university of technology<< به چاپ خواهد رسید.

- حقوق معنوی تمام افراد که در به دست آوردن نتایج اصلی پایان نامه / رساله تاثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه / رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه / رساله ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه / رساله ، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

تاریخ:

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق و نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحوی مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه / رساله بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

در این پژوهش نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 / پلی (متیل متا کریلات) در طی سه مرحله تهیه شد. ابتدا دی اکسید قلع از واکنش $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ با محلول آمونیاک در حضور سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیم- بروماید (CTAB) تهیه شد. سپس سطح نانوذرات به منظور پراکندگی بهتر و سازگاری مناسب در محیط آلی به وسیله ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متا کریلات اصلاح شد. نانوذرات اصلاح شده، در متا کریلات پخش و از طریق پلیمریزاسیون توده ای، نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 / پلی (متیل متا کریلات) تهیه شد. نانوذرات دی اکسید قلع و نانوکامپوزیت پلیمری به کمک تکنیک های طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه (FE-SEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس (EDX) شناسایی و تایید شدند. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت با استفاده از تکنیک های آنالیز گرمایی همزمان (TGA/DTG) و کالریمتر پیمایش تفاضلی (DSC) مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی آنالیزهای حرارتی بیانگر بهبود در رفتار گرمایی و دمای انتقال شیشه نانوکامپوزیت در مقایسه با پلیمر (پلی متیل متا کریلات) می باشد.

کلمات کلیدی : نانوذرات دی اکسید قلع، ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متا کریلات، نانوکامپوزیت پلیمری، پلیمریزاسیون توده ای، پلی (متیل متا کریلات)، اصلاح سطح.

1. S. M. Ghasemi Teroujeni, E. Soleimani "Synthesis and characterization of SnO₂ nanoparticle" 18th Iranian chemistry congress, 30 August – 1 September, 2015- Semnan university, page 257.
2. S. M. Ghasemi Teroujeni, E. Soleimani "Synthesis and characterization of SnO₂/poly(methylmethacrylate) nanocomposite" 18th Iranian chemistry congress, 30 August – 1 September, 2015- Semnan university, page 258.

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱ نانوذرات.....
۳	۱-۱-۱ روش‌های سنتز نانوذرات
۴	۲-۱-۱ ویژگی‌های نانوذرات
۴	۱-۲-۱-۱ فضای سطحی ویژه
۴	۲-۲-۱-۱ ویژگی‌های مغناطیسی
۵	۳-۲-۱-۱ ویژگی‌های نوری
۵	۴-۲-۱-۱ ویژگی‌های شیمیایی
۶	۲-۱ نانو ذرات دی اکسید قلع
۶	۱-۲-۱ کاربردهای دی اکسید قلع
۷	۲-۲-۱ روش‌های سنتز دی اکسید قلع
۷	۱-۲-۲-۱ هیدروترمال
۸	۲-۲-۲-۱ رسوب شیمیایی
۹	۳-۲-۲-۱ سل-ژل
۱۰	۳-۱ اصلاح سطح نانوذرات
۱۰	۱-۳-۱ اصلاح سطح نانوذرات بر اساس واکنش‌های آلی
۱۲	۲-۳-۱ اصلاح سطح بر اساس پلیمریزاسیون

۱۲	۳-۳-۱ اصلاح سطح بر اساس لایه‌های معدنی.....
۱۲	۴-۱ نانو کامپوزیت
۱۳	۱-۴-۱ پلیمری
۱۳	۲-۴-۱ فلزی
۱۴	۳-۴-۱ سرامیکی
۱۴	۱-۱-۴-۱ انواع نانو کامپوزیت پلیمری
۱۴	۱-۱-۴-۱ حاوی نانولوله‌ی کربنی
۱۵	۲-۱-۴-۱ حاوی نانو ذرات
۱۵	۳-۱-۴-۱ حاوی نانولایه‌ها
۱۵	۴-۱-۴-۱ حاوی نانو الیاف کربنی
۱۶	۲-۱-۴-۱ روش‌های تولید نانو کامپوزیت پلیمری
۱۶	۱-۲-۴-۱ اختلاط مستقیم
۱۶	۲-۲-۴-۱ فراآوری محلول
۱۷	۳-۲-۴-۱ پلیمریزاسیون درجا
۱۷	۵-۱ پلی(متیل متاکریلات)
۱۸	۱-۵-۱ روش‌های ساخت پلی(متیل متاکریلات)
۱۸	۱-۱-۵-۱ پلیمریزاسیون امولسیون.....
۱۹	۲-۱-۵-۱ پلیمریزاسیون توده‌ای
۲۰	۶-۱ مروری بر کارهای تحقیقاتی انجام شده

فصل دوم: بخش تجربی

۲۴	۱-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده
۲۵	۲-۲ دستگاه‌های آنالیز و شناسایی
۲۵	۱-۲-۲ الگوی پراش پرتوی ایکس
۲۵	۲-۲-۲ طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز
۲۵	۳-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی زمینه نشری و طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی ایکس
۲۶	۴-۲-۲ دستگاه آنالیز حرارتی همزمان و کالریمتر روبشی تفاضلی
۲۶	۳-۲ سنتز نانوذرات دی اکسید قلع
۲۷	۴-۲ اصلاح سطح نانوذرات دی اکسید قلع
۲۷	۵-۲ تهیه‌ی پلی(متیل متاکریلات)
۲۷	۶-۲ تهیه‌ی نانوکامپوزیت دی اکسید قلع/پلی(متیل متاکریلات)
۲۸	۷-۲ بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذرات دی اکسید قلع

فصل سوم : بحث و نتیجه‌گیری

۳۳	۱-۳ بررسی طیف‌بینی پراش پرتوی ایکس
۳۵	۲-۳ بررسی طیف FT-TR
۳۸	۳-۳ بررسی تصاویر FE-SEM
۴۱	۴-۳ آنالیز حرارتی همزمان TGA/DTG
۴۳	۵-۳ آنالیز حرارتی DSC
۴۵	۶-۳ بررسی خاصیت فتو کاتالیزوری نانوذرات

۴۷ ۷-۳ نتیجه گیری

۴۹ ۸-۳ آینده نگری

۵۰ ۹-۳ منابع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: روش‌های سنتز نانوذرات ۳
- شکل ۲-۱: واکنش‌های احتمالی گروه سیلان در مجاورت نانوذرات سیلیکا در محلول آب و الکل ۱۰
- شکل ۳-۱: مکانیسم پیشنهادی پلیمریزاسیون توده Cds/PMMA ۱۹
- شکل ۱-۳: طیف XRD نانوذرات دی اکسید قلع ۳۴
- شکل ۲-۳: طیف XRD نانوکامپوزیت SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات) ۳۵
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانوذرات دی اکسید قلع ۳۶
- شکل ۴-۳: طیف FT-IR نانوذرات دی اکسید قلع اصلاح شده با ۳-(تری متوکسی سیلیل) پروپیل - متاکریلات ۳۶
- شکل ۵-۳: طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات) ۳۷
- شکل ۶-۳: تصاویر FE-SEM مربوط به مورفولوژی نانو ذرات دی اکسید قلع در مقیاس‌های الف) ۳۸
- شکل ۷-۳: تصاویر FE-SEM مربوط به مورفولوژی نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات) در مقیاس‌های الف) 100 nm ب) 500 nm ۳۹
- شکل ۸-۳: نمودار EDX مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات) ۴۰
- شکل ۹-۳: نمودار TGA/DTG مربوط به پلی(متیل متاکریلات) ۴۱
- شکل ۱۰-۳: نمودار TGA/DTG مربوط به نانوکامپوزیت SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات) ۴۲
- شکل ۱۱-۳: نمودار DSC مربوط به پلی(متیل متاکریلات) ۴۴
- شکل ۱۲-۳: نمودار DSC مربوط به نانوکامپوزیت SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات) ۴۴
- شکل ۱۳-۳: نمودار درصد تخریب فتوکاتالیزوری نانو ذرات SnO_2 بر حسب زمان ۴۶

جداول

جدول ۱-۲: مواد شیمیایی مورد استفاده ۲۴

جدول ۲-۲: درصد تخریب رنگدانه متیل اورانژ به وسیله نانو ذرات ۲۹

جدول ۱-۳: نمودار EDX مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 / پلی (متیل متاکریلات) ۴۰

جدول ۲-۳: بررسی دمای انتقال شیشه و مقاومت حرارتی در نانوکامپوزیت های پلیمری ماده معدنی /

پلی (متیل متاکریلات) با روش های سنتز متفاوت ۴۸

فصل اول

مقدمه

در سال‌های اخیر فناوری نانو به یکی از مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقات در فناوری تبدیل شده است. این فناوری با گسترش در زمینه‌های مختلف به صورت یک فناوری بین رشته‌ای درآمده که در محدوده‌ی علوم، نظیر فیزیک، شیمی و بیوتکنولوژی وارد شده و قابلیت کاربردی وسیعی دارد. فناوری نانو بر پایه‌ی درک خواص و رفتار ماده در ابعاد نانو می‌باشد. مواد در ابعاد نانو ویژگی‌های منحصر به فردی می‌یابند که این امر سبب افزایش کارایی مواد نانو ساختار می‌شود. یکی از کاربردهای گسترده‌ی نانو ساختارها، استفاده از آن‌ها جهت تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌ها است و می‌توان گفت ظهور نانو ساختارها سبب توسعه‌ی علم نانوکامپوزیت شده، به طوری که مواد نانوکامپوزیتی به دلیل تولید محصولاتی با ویژگی‌های برتر، جایگزین مواد کامپوزیتی شده‌اند. در این راستا خواص پلیمرها به عنوان موادی پرکاربرد، سبک و ارزان می‌تواند توسط مقادیر کمی از نانوذرات بهبود یابد. به عبارتی می‌توان با الحاق مقدار کمی از نانوذرات که سبب بهبود در ویژگی‌های پلیمر می‌شوند، در ماتریس پلیمر، نانوکامپوزیت‌های پلیمری تولید نمود.

۱-۱ نانوذرات

کلمه‌ی Nano از کلمه‌ی یونانی Nanos به معنی کوچک گرفته شده است. نانوذرات به ذراتی گفته می‌شود که در همه ابعاد دارای ساختار نانو ($1-100\text{ nm}$) می‌باشند. این ذرات از پتانسیل بالایی برای استفاده در صنایع الکترونیکی، مکانیکی و شیمیایی برخوردارند. همچنین این مواد در فناوری‌هایی که از کاتالیزور استفاده می‌شود مانند داروسازی، حسگرها، رنگدانه‌ها و مواد مغناطیسی و الکترونیکی کاربرد دارند [۱]. نانوذرات را می‌توان از طیف وسیعی از مواد تولید کرد که متداول‌ترین آن‌ها سرامیک‌های اکسید فلزی^۱، سیلیکات‌ها^۲ و سرامیک‌های غیراکسیدی^۳ هستند. اگر چه نانوذرات ساخته شده از مواد دیگر به عنوان مثال نمونه‌های مبتنی بر مواد پلیمری و یا نیمه هادی‌های مرکب هم وجود دارند؛ اما دسته اول در بسیاری از کاربردهای امروزی متداول هستند [۲].

1- metal oxide ceramics

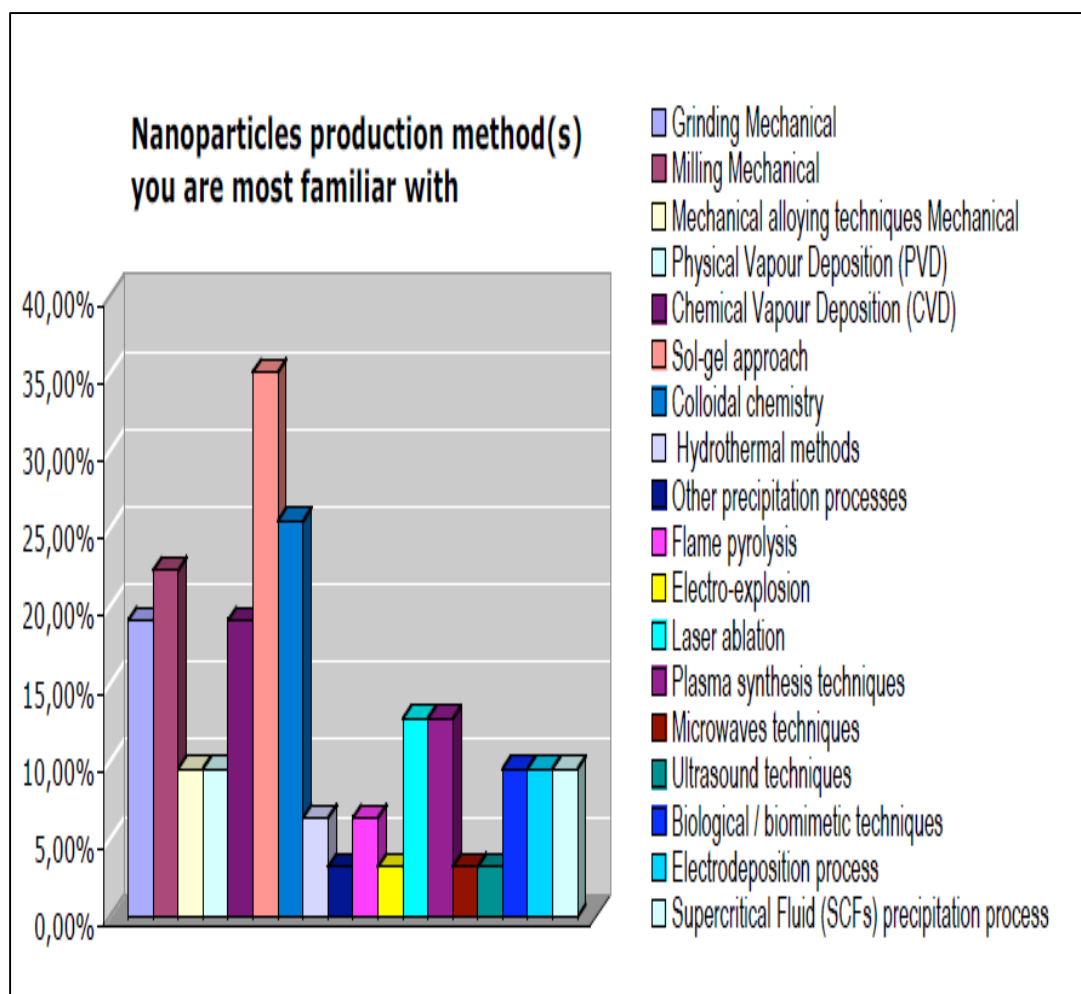
2- silicates

3- non-oxide ceramics

نانوذرات شکل‌های متفاوتی از جمله ورقه‌ای، کروی و درخت‌سان دارند. نانوذرات فلزی و اکسید فلزی به کاربرده شده معمولاً کروی و نانوذرات سیلیکات، دارای اشکال ورقه‌ای هستند [۲].

۱-۱-۱ روش‌های سنتز نانوذرات

نانوذرات با روش‌های متفاوتی تولید می‌شوند. متداول‌ترین روش، روش‌های حالت جامد، روش‌های تبخیر، روش‌های سنتز شیمیایی و روش‌های سنتز فاز گاز می‌باشند. طبق نظر متخصصان، اصلی‌ترین موانع در تولید نانوذرات را می‌توان به هزینه بالا و موانع فنی عمده نسبت داد. در برخی موارد محدود، کمبود تجهیزات مناسب و مشکلات زیست محیطی نیز از موانع محسوب می‌شوند. اگر چه نوع مشکلات و موانع، بستگی خیلی زیادی به روش تولیدی نانو محصولات دارد [۲].



شکل ۱-۱: روش‌های سنتز نانوذرات [۲]

۱-۱-۲ ویژگی‌های نانوذرات

۱-۲-۱-۱ فضای سطحی ویژه

با کاهش اندازه نانوذرات، نسبت سطح به حجم بیشتر می‌شود. علاوه بر فضای سطحی ویژه که به واکنش‌های کاتالیزوری مربوط می‌شود، ویژگی‌های دیگری مانند پایداری ناحیه سطحی، توپولوژی نانوذرات (ناهمواری) و ارتباط با ماتریس نیز از دیگر دیدگاه‌های وابسته هستند: نمونه خوب در این حوزه، کاتالیزورهای مبتنی بر فلزات گرانبها است که به دلیل فضای ویژه سطحی و تخلخل بالا، دارای فعالیت خیلی زیاد در مقایسه با کاتالیزورهای معدنی موجود هستند. همچنین این ویژگی در کاتالیزورهای اکسید فلزی مانند اکسید سریم برای کاتالیزورهای خودرو هم به کار می‌رود. با افزایش سطح ویژه ذرات فلزی، کارایی این مواد در کاربردهای خاص زیستی مانند به کارگیری نانوذرات نقره در کاربردهای ضد میکروبی نیز افزایش می‌یابد. همچنین، افزایش در مساحت ویژه باعث کاهش دمای پخت^۱ نانوذرات آهن می‌شود [۲].

۱-۲-۱-۲ ویژگی‌های مغناطیسی

در نانوذرات مغناطیسی با کاهش اندازه ذرات در حد نانومتر معمولاً باعث بهبود رفتارهای مغناطیسی می‌شود. به عنوان مثال مواد مغناطیسی نرم (قابل استفاده در انواع حسگرها) و همچنین مواد مغناطیسی سخت (که اصطلاحاً به آن‌ها آهنرباهای فنی تبادلی می‌گویند) وجود دارند که از بلوک‌های نانو مقیاس ساخته شده‌اند. موارد فوق دارای دو کاربرد اساسی، در واسطه‌های ذخیره سازی با چگالی بالا و پزشکی است. اگر نانوذرات به طور یکنواخت در ماتریس یا زیرلایه پراکنده شوند، می‌توان از نانوذرات به عنوان موادی برای ذخیره سازی داده‌ها استفاده کرد. نانوذرات فلزی به عنوان فروسیالات در زیست سیال‌ها به

1- Sintering temperature

کار می‌روند. هر نانوذره مغناطیسی فلزی (معمولاً با یک ساختار هسته/ پوسته) می‌تواند ویژگی‌های پارامغناطیسی بالایی از خود نشان دهد و می‌توان از آن‌ها در کاربردهای پزشکی استفاده کرد [۲].

۱-۱-۲-۳ ویژگی‌های نوری

جذب یا انتشار طول موج‌های خاص را می‌توان با انتخاب اندازه و واکنش با لیگاندهای خارجی کنترل کرد. به عنوان نمونه اگر اندازه نانوذره کمتر از طول موج بحرانی نور باشد، ماده شفاف خواهد شد. این خاصیت موجب می‌شود نانوذرات (مانند آهن، سیلیکات‌ها یا سرامیک‌های اکسید آهن) برای تولید فیلم‌های محافظ و کاربردهای پوششی از طریق ترکیب شفافیت با دیگر خصوصیات مانند خاصیت جذب اشعه ماورابنفش و مادون قرمز، قابلیت رسانایی، استحکام مکانیکی و غیره مناسب شوند. علاوه بر آن می‌توان از این ویژگی‌های جالب نوری (خاصیت جذب و فیلتر کردن نور) در لوازم آرایشی استفاده کرد. از نانوذرات آهن می‌توان در ساخت حسگرهایی با حساسیت بالا و تصویرهای پیشرفته میکروسکوپی در نمونه‌های زیستی استفاده کرد. نانوذرات سرامیک اکسید آهن، موادی با اختلاف مغناطیسی زیاد هستند که می‌توانند با ساطع کننده‌های نوری مناسب آغشته شوند [۲].

۱-۱-۲-۴ ویژگی‌های شیمیایی

واکنش‌پذیری می‌تواند مهم‌ترین ویژگی کاتالیزورها و کاربردهای مرتبط با آن (مانند حسگرها) باشد. از تلفیق واکنش‌پذیری و خاصیت کاتالیزوری، رشته مهمی از کاربردها ایجاد می‌شود که از آن جمله می‌توان به سوخت‌ها (افزودنی‌های سوختی)، پیل‌های سوختی و مواد منفجره اشاره کرد. نانوذرات فلزی می‌توانند در کاربردهای میکروب‌کشی استفاده شوند. نانوذرات پایدار نقره می‌توانند در پوشش‌های پلیمری فاز آبی و ضد میکروبی به کار گرفته شوند. همچنین می‌توان از این نانوذرات در ترکیب سرامیک-های ضد باکتری، لوازم حمام و پانسمان‌های زخم استفاده کرد. گذشته از این با افزودن نانوذرات فلزی (مثل روی، سرب و منگنز) می‌توان ویژگی‌های محافظتی پوشش‌ها را افزایش داد. ذرات فلزی که به

راحتی عامل دار می‌شوند، دارای خاصیت خودآرایی هستند و می‌توان از آن‌ها در اتصال زیرلایه‌ها (مثل حسگرهای زیستی، مکانیسم‌های کنترلی و رسانش دارو) بهره گرفت. آغشته‌سازی کامپوزیت‌های پلیمری با نانوذرات اکسیدی پیچیده، به شدت ویژگی‌های کاربردی کامپوزیت‌ها را در تماس با محیط‌های خشن افزایش می‌دهد. به علاوه ویژگی‌های شیمیایی خصوصاً کاتالیزوری اکسیدهای فلزات، توانایی‌های جالبی از خود نشان می‌دهند. در اغلب موارد شفافیت مشخصه‌ای است که می‌توان از آن در کاتالیزورهای نوری استفاده کرد [۲].

۱-۲ نانوذرات دی‌اکسید قلع

در سال‌های اخیر، سنتز و خواص فیزیکی نیمه‌رساناها در ابعاد نانو توجه زیادی را به خود جلب کرده است. مواد در اندازه نانومتر و ذرات نیمه هادی به دلیل کم هزینه بودن پتانسیل بزرگی در کارهای صنعتی دارند. از میان نیمه هادی‌های اکسیدهای فلزی مختلف، دی اکسید قلع با اختلاف نوار انرژی 3.4 eV به واسطه پایداری شیمیایی خوب، حساسیت بالای آن در دمای کم، برهم کنش قوی فیزیکی و شیمیایی در انواع جذب و ثبات حرارتی در هوا توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳-۵].

۱-۲-۱ کاربردهای دی‌اکسید قلع

دی‌اکسید قلع به عنوان ماده‌ی حسگر گاز برای ترکیب‌های گازی مانند CO و O_2 استفاده می‌شود. علاوه بر این دی‌اکسید قلع به طور گسترده در صنایع الکترونیک نوری، الکتروشیمیایی و باتری لیتیومی کاربرد دارد. دی‌اکسید قلع توجه کمی را در شیمی تجزیه به خود جلب کرده است؛ با این حال به عنوان پشتیبان برای هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان، اکسیداسیون CO ، واکنش استری شدن، کاهش NO/NO_2 به N_2 ، واکنش‌های هیدروژن دار شدن و به عنوان کاتالیزور برای اکسایش در ترکیبات آلی کاربرد دارد [۶].

مساحت سطح اکسید نیمه هادی با کاهش اندازه نانوذرات افزایش می‌یابد. مساحت سطح به این معنی است که بیشتر ناحیه‌های فعال سطحی برای واکنش با مولکول‌های گاز مورد نظر در دسترس هستند که باعث حساسیت بالاتر حسگرها می‌شود. پودرهای نانوکریستالی، ناحیه‌های سطحی بیش‌تری برای رساندن اکسیژن در جذب سطحی و تماس با گازها فراهم می‌کند [۵].

در بسیاری از برنامه‌های کاربردی، مساحت سطح بالای اکسیدهای فلزی مانند SnO_2 به دلیل زیاد بودن گروه‌های فعال سطحی مطلوب است. به طور کلی مساحت سطح را می‌توان با سورفکتانت‌های مختلف مانند ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌بروماید (CTAB)، دودسیل‌آمین و تترادسیل‌آمین افزایش داد [۶].

چین^۱ و همکاران اثر اندازه SnO_2 بر حساسیت حسگرها را مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که حساسیت سنسور گاز SnO_2 با H_2 و CO با کاهش اندازه بلور در محدوده کمتر از ۱۰ نانومتر افزایش می‌یابد [۵].

۲-۲-۱ روش‌های سنتز دی‌اکسید قلع

دی‌اکسید قلع به روش‌های مختلفی مانند سل-ژل، مایکروویو، کاهش کربوترمال، هیدروترمال و رسوب شیمیایی سنتز می‌شود. روش‌های سنتز، خواص پودر به دست آمده، به خصوص شکل، اندازه، مورفولوژی کریستال و درجه تبلور را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۴ و ۵].

۱-۲-۲-۱ هیدروترمال

سنتز هیدروترمال شامل استفاده از آب به عنوان حلال در دما و فشار بالا و ویژگی‌های خاصی از حلال مانند چگالی، گرانش و تغییر ضریب نفوذ می‌باشد. از مزایای این روش نسبت به روش‌های دیگر این است که محصول نهایی به راحت‌ترین شکل در درجه حرارت پایین بدون کلسینه شدن به دست می‌آید.

همچنین چون روش هیدروترمال با حلال آبی، در یک محیط بسته انجام می‌شود، با محیط زیست سازگار است.[۵].

جین^۱ و همکارانش دی‌اکسید قلع را به روش هیدروترمال به وسیله‌ی سورفکتانت‌های مختلف مانند AOT و CTAB با پیش ماده‌های $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و محلول آمونیاک در آب سنتز کردند. رسوب حاصل را با مخلوطی از آب و اتانول شستو دادند و در دمای ۶۰۰ درجه خشک کردند[۵].

گاجندیران^۲ و همکارانش نانوذرات دی‌اکسید قلع را با استفاده از روش هیدروترمال در حضور سورفکتانت کاتیونی ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌بروماید (CTAB)، سورفکتانت آنیونی سدیم‌دودسیل‌سولفات (SDS) و سورفکتانت کاتیونی پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) سنتز کردند. پراش پرتو ایکس ساختار تتراگونال و متوسط اندازه نانو ذرات دی‌اکسید قلع را ۵-۱۰ نانومتر نشان داد[۳].

۲-۲-۲-۱ رسوب شیمیایی

یکی از بهترین روش‌ها برای سنتز نانوذرات، روش رسوب‌گذاری شیمیایی است. روش رسوب شیمیایی یکی از قدیمی‌ترین روش‌های ساخت نانوذرات است که اولین بار جهت سنتز نانوذرات مگنتیت استفاده شد. مزیت این روش ارزان بودن و وقت‌گیر نبودن آن است و همچنین می‌توان در حجم کم واکنش، مقدار زیادی نانوذره ساخت. تحقیقات گسترده توسط پژوهشگران نشان می‌دهد که استفاده از این روش در تهیه کاتالیزور، منجر به صرفه‌جویی در مصرف انرژی و همچنین تهیه محصولی با خلوص بالا و توزیع یکنواخت اندازه ذرات می‌گردد[۷].

ساراوانا کومار^۳ و همکارانش در یک مطالعه سیستماتیک تاثیر غلظت منبع را بر روی خواص ساختاری و نوری نانوذرات دی‌اکسید قلع مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نانوذرات دی‌اکسید قلع را با استفاده از کلرید

1- Jain

2- Gajendiran

3- Saravanakumar

قلع دو آبه در آب و محلول آمونیاک در نقش ماده تثبیت کننده به روش رسوب شیمیایی سنتز کردند. پراش پرتو ایکس ساختار چهاروجهی و اندازه متوسط دی اکسید قلع را $4/9 - 7/6$ نانو متر نشان داد [۴].

تیان^۱ و همکاران، نانو ذرات منگنز الحاق شده به دی اکسید قلع را به روش رسوب شیمیایی سنتز کرده و خواص ریز ساختار و مغناطیسی آنها را مورد بررسی قرار دادند. پراش پرتو ایکس نشان داد که تمام نمونه‌ها ساختار روتیل و تتراگونال دارند و ابعاد سلول واحد a و b با افزایش غلظت منگنز کاهش می‌یابند که نشان دهنده‌ی جانشینی یون منگنز در شبکه دی اکسید قلع است [۸].

۱-۲-۲-۳ سل-ژل

یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای تولید نانوذرات از فاز مایع، روش سل-ژل است. در دو دهه‌ی اخیر مطالعات فراوانی درباره تولید فیلم‌های نازک و غشاهای سرامیکی انجام شده‌است. روش سل-ژل در مقایسه با روش‌های دیگر تولید نانوذرات فواید فراوانی دارد. از ویژگی‌های این روش، سادگی کار، کنترل پذیری ترکیب، عدم نیاز به تجهیزات ویژه، خلوص و همگنی محصول، امکان استفاده از عناصر آلاینده در غلظت‌های بالا و توانایی پوشش‌دهی سطوح بزرگ و پیچیده است [۹]. از دیگر مزایای این روش، سهولت الحاق و قابلیت آن برای ساخت فیلم بر روی بسترها در منطقه‌های بزرگ است. استفاده از نمک قلع به جای آلکوکسید قلع باعث می‌شود که این روش حتی ساده‌تر و کم هزینه‌تر از آماده سازی فیلم دی اکسید قلع به روش سل-ژل باشد. فرآیندهای سل-ژل بر اساس پراکندگی‌های کلوئیدی نانوذرات دی اکسید قلع، متفاوت هستند.

دیاز-فلورس^۲ و همکاران فیلم دی اکسید قلع را از پیش‌ماده سل نمک قلع تهیه کردند. آن‌ها فیلم‌های متراکم را به عنوان تابعی از تعداد لایه‌ها، درجه حرارت پخت و زمان پخت مورد بررسی قرار دادند [۱۰].

1- Tian

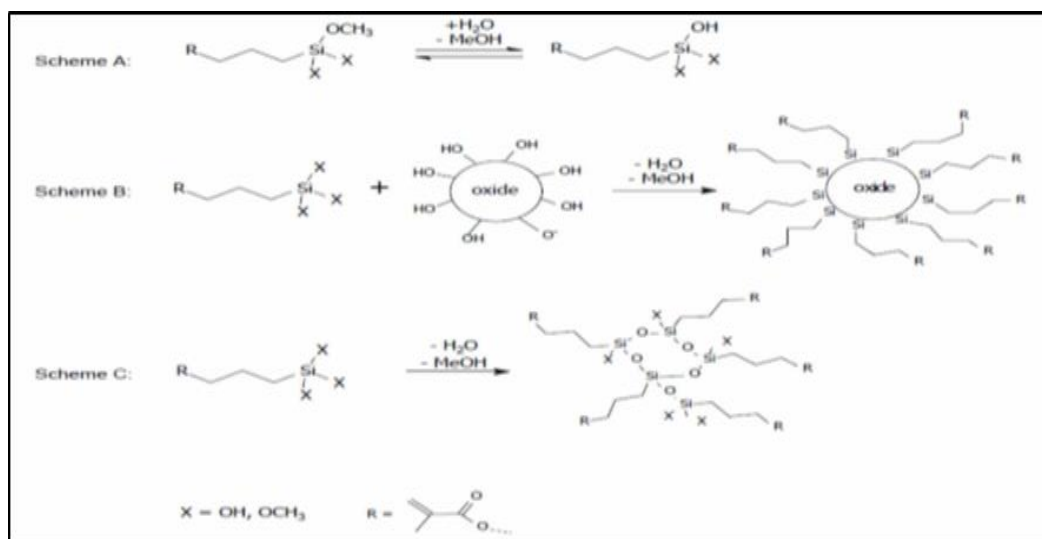
2- Diaz-Flores

۳-۱ اصلاح سطح نانوذرات

برای بسیاری از برنامه‌های کاربردی، سطح نانوذرات به منظور دستیابی به پراکندگی بهتر و برای ارتقاء میزان چسبندگی سطحی با ماتریس پلیمر باید اصلاح شود. اصلاح سطح در مواردی که واکنش شیمیایی مستقیم با سطح نتواند انجام شود نیز به کار می‌رود [۱۱]. راهبرد اصلاح سطح نانوذرات، به ساختار اتمی خاص سطح و اثرات متقابل با لیگاندها بستگی دارد. نیروی محرکه‌ی اصلی در فرآیند اصلاح سطح، اندرکنش‌های الکترواستاتیک و وان‌دروالسی می‌باشد. این نوع اندرکنش‌ها ضعیف بوده و چنانچه اتصال قوی لازم باشد واکنش شیمیایی انجام می‌گیرد [۱۲]. اصلاح سطح نانوذرات غالباً به وسیله‌ی مولکول‌های آلی، معدنی و پلیمرها انجام می‌گیرد.

۱-۳-۱ اصلاح سطح نانوذرات بر اساس واکنش‌های آلی

اصلاح سطح نانوذرات با ترکیبات سیلان‌دار از جمله روش‌های موثر در بهبود پخش‌پذیری نانوذرات در پوشش‌ها می‌باشد. با اصلاح سطح نانوذرات توسط ترکیبات سیلان‌دار، علاوه بر بهبود پخش‌پذیری نانوذرات در سیستم پوشش، در صورت وجود برهم‌کنش‌های فیزیکی/شیمیایی، خواص فیزیکی و عمومی بهبود می‌یابد [۱۳].



شکل ۱-۲: واکنش‌های احتمالی گروه سیلان در مجاورت نانوذرات سیلیکا در محلول آب و الکل

از عوامل جفت‌کننده سیلانی به دلیل ساختار ویژه دو عاملی که دارند و قادر به انجام واکنش با گروه سیلانول موجود در سطح سیلیکا و همچنین برقراری با بستر پلیمری می‌باشند، جهت اصلاح نانوذرات مختلف استفاده می‌گردد. فرآیند اصلاح به صورت واکنش‌های آبکافت و تراکم بین عوامل جفت‌کننده سیلانی و سطح نانوذرات توصیف می‌شود. ایجاد پیوند بین سیلان و سطح نانوذرات، گروه‌های هیدروکسیل سطح را از بین برده و سطح آب‌دوست را به سطحی آب‌گریز تبدیل می‌کند. نتیجه ایده‌ال از اصلاح سطح، دستیابی به پخش یکنواخت نانوذرات در بستر پلیمری می‌باشد [۱۳].

هاشمی-نسب^۱ و همکاران جهت ایجاد سازگاری نانوذرات سیلیکا و رزین اکریلیک پایه آبی و جلوگیری از تشکیل تجمعات ذرات، اصلاح سطح نانوسیلیکا را با آلکوکسی سیلان با نام متاریلوکسی‌پروپیل‌تری-متوکسی سیلان انجام دادند. آنها اثر عوامل تاثیرگذار، زمان واکنش، مقادیر سیلان و آب و pH بر میزان پیوند ترکیب سیلانی بر سطح نانوذرات سیلیکا را مورد بررسی قرار دادند. نتایج به دست آمده نشان داد میزان pH، آب و زمان واکنش نقش بسزایی در میزان پیوند ترکیب سیلان بر روی سطح نانوذرات سیلیکا دارند [۱۳].

استوچانوویچ^۲ و همکاران نانو کامپوزیت سیلیکا/پلی(متیل متاکریلات) را با روش مذاب با شفافیت نوری و خواص مکانیکی بالا سنتز کردند. آن‌ها سطح نانوذرات سیلیکا را با عامل جفت‌کننده γ -متاکریلوکسی-پروپیل‌تری‌متوکسی سیلان در اتانول اصلاح کردند. نتایج نشان داد که پراکندگی نانوذرات سیلیکا در اتانول در دمای پایین، نقش مهمی در پیوند نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلیمر دارد [۱۴].

1- Hashemi-nasab
2- Stojanvic

۱-۳-۲ اصلاح سطح بر اساس پلیمراسیون

اصلاح سطح نانوذرات بر اساس پلیمراسیون، اغلب بر اساس پلیمراسیون یونی یا رادیکالی آزاد صورت می‌گیرد. پلی (متیل متاکریلات) (PMMA) یک پلیمر پر کاربرد جهت اصلاح سطح نانوذرات می‌باشد. به عنوان نمونه می‌توان به اصلاح نانوکریستال‌های سولفید کادمیم (CdS) با پلی (متیل متاکریلات) طی فرآیند پلیمراسیون رادیکالی آزاد اشاره نمود [۱۵].

۱-۳-۳ اصلاح سطح بر اساس لایه‌های معدنی

انتخاب لایه‌های معدنی اکسیدهایی مانند زیرکونیا، تیتانیا، آلومینا و سیلیکا در اصلاح سطح، غالباً به دلیل نیازهای خاص نوری، الکتریکی و ویژگی‌های مکانیکی به کار می‌رود که براحتی از طریق روش‌های فاز محلول مانند سل - ژل تهیه می‌شوند [۱۷].

روش استوبر^۱ عمدتاً برای اصلاح سطح نانوذرات با لایه‌های سیلیکا (در حلال‌هایی با گستره‌ی وسیعی از آبدوستی یا آبگریزی) مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش شکل‌گیری پوسته‌ی سیلیس سبب تولید سطوح کاربردی برای اصلاح بیشتر می‌شود. از طرفی سازگاری زیستی نانوذرات را بهبود می‌بخشد و سبب کاهش سمیت می‌شود. روش استوبر به‌طور گسترده برای اصلاح نانوذرات کروی و دستیابی به یکنواختی در لایه‌ی پوششی برای نانو سیستم‌ها، نانولوله‌ها، نانومیله‌ها و ... به کار می‌رود [۱۸].

۱-۴ نانوکامپوزیت

مواد نانوکامپوزیتی در سال‌های اخیر در علوم محض و مهندسی، مورد بررسی و تحقیق زیادی قرار گرفته‌اند. این مواد، به دلیل تنوع زیاد، دارای کاربردهای فراوانی هستند. نانوکامپوزیت‌ها شامل مواد

¹- Stöber

چند فازي هستند که حداقل يکي از اجزاي تشکيل دهنده آن در يک بعد، اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر داشته باشد. در اين مواد زماني که يکي از فازها به ابعاد نانو مي‌رسد، خواص نانوکامپوزيت نسبت به کامپوزيت‌هاي مرسوم از همان فازها، تغيير مي‌کند. شايد ذکر است که براي رسيدن به خواص بهتر در نانوکامپوزيت‌ها مي‌بايست توزيع اندازه نانو ذرات و پراکندگي آنها در فاز ماتريس کامپوزيت را کنترل نمود. علت اينکه اين مواد نسبت به کامپوزيت‌هاي متداول خواص ويژه و مطلوب‌تري را از خود نشان مي‌دهند اين است که نيروهاي بين سطح مشترک تقويت کننده و زمينه در يک نانوکامپوزيت، به علت ابعاد نانومتری ذرات تقويت کننده، نسبت به اندازه اين نيروها در يک کامپوزيت معمولی قوی‌تر می‌باشند. نانوکامپوزيت‌ها از دو قسمت اصلی زمينه (ماتريس) و تقويت کننده تشکيل شده‌اند که زمينه از جنس پليمري، فلزي و سراميکي می‌باشد. هر يک از اين نوع کامپوزيت‌ها بر اساس خواصی که دارند، کاربردهای متفاوتی نیز خواهند داشت [۱۹].

۱-۴-۱ پليمري

کامپوزيت‌هاي زمينه پليمري، از يک رزين پليمري (پلاستيك تقويت شده درشت مولکول) به عنوان زمينه با رشته‌ای به عنوان عامل تقويت کننده تشکيل شده‌است. از ويژگي‌هاي اين دسته از کامپوزيت‌ها، کاربرد متنوع و گسترده، خواص خوب در دمای محیط، سهولت ساخت و هزينه کم است.

۱-۴-۲ فلزي

در کامپوزيت‌هاي زمينه فلزي، زمينه داراي يک فلز انعطاف‌پذير می‌باشد. برتری‌هاي اين نوع کامپوزيت نسبت به کامپوزيت‌هاي زمينه پليمري دمای عملکرد بالاتر، عدم اشتعال و مقاومت بيشتري در برابر سيالات آلي است. البته لازم به ذکر است اين نوع کامپوزيت‌ها نسبت به کامپوزيت‌هاي زمينه پليمري هزينه توليد بيشتري داشته و در نتيجه استفاده از آنها نیز محدودتر است.

۱-۴-۳ سرامیکی

این دسته از کامپوزیت‌ها به دلیل مقاومت عالی در برابر اکسایش در دمای بالا، با وجود احتمال شکست، بهترین گزینه برای استفاده در دماهای زیاد و تنش‌های شدید هستند؛ به ویژه در قطعات مهندسی که می‌بایست استحکام در دمای بالا داشته باشند. کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی تنها کامپوزیت‌هایی هستند که در دمای بالای ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد استحکام خود را حفظ می‌کنند [۱۹].

۱-۴-۱-۱ انواع نانوکامپوزیت پلیمری

۱-۴-۱-۱-۱ حاوی نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی فوق‌العاده چون اندازه کوچک، چگالی کم، سفتی و استحکام بالا و همچنین خواص حرارتی و الکتریکی بسیار عالی همواره مورد توجه محققان و پژوهشگران بوده‌اند و کاربردهای مختلفی دارند. یکی از کاربردهای مهم این مواد، استفاده به عنوان تقویت کننده در ساخت کامپوزیت‌های جدید و به ویژه کامپوزیت‌هایی با زمینه پلیمری است. امروزه نانوکامپوزیت‌ها به صورت فزاینده‌ای در صنایع گوناگون و به ویژه هوافضا کاربرد دارد که از آن جمله می‌توان به استفاده در قطعات سازه‌ای هواپیما، ترمز هواپیما و قطعات کامپوزیتی کابین هواپیما اشاره کرد. همچنین از نانوکامپوزیت‌های زمینه سرامیکی به دلیل دارا بودن خواص حرارتی مناسب به عنوان محافظ حرارتی در موشک‌ها و قطعات توربین استفاده می‌شود. تاکنون تحقیقات وسیعی در مورد تعیین خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی به روش‌های مختلف آزمایشگاهی، تحلیلی و عددی صورت گرفته‌است. برای نانوکامپوزیت‌های پلیمری، اثبات شده‌است که نسبت طول به قطر نانولوله پارامتری تأثیرگذار در میزان تقویت کنندگی نانولوله در نانوکامپوزیت است.

یکی از نکات کلیدی که مانع استفاده کامل از خواص استثنایی نانولوله‌های کربنی در کامپوزیت‌ها می‌شود، پراکندگی ناهمگن این مواد در فاز زمینه است. در مورد زمینه پلیمری این ناهمگنی بیشتر هم می‌شود که با عکس‌های گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی قابل تأیید است [۲۰].

۴-۱-۱-۲ حاوی نانوذرات

نانوذرات بیشترین کاربرد را به عنوان فاز تقویت کننده در نانوکامپوزیت‌ها دارند. اضافه کردن ذرات فلزی و برخی ذرات آلی و غیرآلی به ماده‌ی زمینه، باعث بهبود ماده‌ی زمینه (پلیمر) می‌شود. برای نمونه با جاسازی ذرات نانومتری شیشه‌ای در پلیمرها می‌توان نانوکامپوزیت‌های نوری تولید کرد؛ مثلاً پوشش‌های اپوکسی حاوی نانوذرات SiO_2 توانایی جذب اشعه‌ی ماوراءبنفش را دارند [۲۱].

۴-۱-۱-۳ حاوی نانولایه‌ها

در این نانوکامپوزیت‌ها، تقویت کننده شامل نانولایه‌های سیلیکاتی (خاکرس) و گرافیتی می‌باشد. به طور کلی سه حالت برای نانوکامپوزیت‌های لایه رسی وجود دارد، جا داده شده، ورقه ورقه و فاز جدا شده که حالت ورقه ورقه با توزیع مناسب، حالت ایده آل جهت بهبود استحکام و خواص حرارتی است. از مزایای عمده‌ی نانوکامپوزیت پلیمری با تقویت کننده‌ی خاکرس می‌توان به پایداری حرارتی، کاهش نفوذ پذیری، کاهش ضریب انبساط حرارتی و افزایش سختی و استحکام اشاره کرد [۲۲].

۴-۱-۱-۴ حاوی نانوالیاف کربنی

نانوالیاف به عنوان ماده‌ی پرکننده در پلیمرهای مختلف استفاده می‌شود. خواص نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوالیاف کربنی نظیر چگالی پایین، انبساط حرارتی کم، مقاومت بالا در برابر شوک‌های حرارتی و استحکام در دماهای بالا باعث شده که این نانوکامپوزیت‌ها کاربردهای مختلف در صنایع خودرو و هوافضا داشته باشند [۲۳].

۱-۴-۱-۲ روش‌های تولید نانوکامپوزیت پلیمری

به‌طور کلی سه روش برای تولید نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری وجود دارد: اختلاط مستقیم، فرآوری محلول و پلیمراسیون درجا. نکته‌ی مهم که در تمام روش‌های تولید نانوکامپوزیت پلیمری اهمیت دارد اصلاح فصل مشترک بین پلیمر و نانوذرات می‌باشد. استفاده از فرآیندهای سطحی سبب توزیع یکنواخت فاز تقویت‌کننده در بستر پلیمری شده و در پی آن مدول و استحکام نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد [۲۴].

۱-۴-۱-۲-۱ اختلاط مستقیم

در این روش ابتدا نانوذرات به روش سوسپانسیون در یک حلال حل و سپس به محلول پلیمری اضافه و مخلوط حاصل به‌وسیله یک پرس هیدرولیک در یک قالب تزریق و در نهایت صفحات نازک به دست می‌آید. در این روش انتخاب نوع بستر، انتخاب نوع ذرات و سازگاری بین این دو گونه با یکدیگر و نحوه‌ی توزیع ذرات مهم است. از معایب این روش، محدودیت در میزان فاز تقویت‌کننده (مواد پرکننده) و کلوخه‌شدن (به هم چسبیدن) ذرات است. این روش معمولاً جهت تولید نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری حاوی نانوالیاف کربنی استفاده می‌شود [۲۴].

۱-۴-۱-۲-۲ فرآوری محلول

با استفاده از این روش می‌توان بر محدودیت‌های روش اختلاط مستقیم تا حدودی غلبه کرد. در این روش به دو صورت نانوکامپوزیت پلیمری سنتز می‌شود. اگر ماده‌ی زمینه و نانوذرات تقویت‌کننده در یکدیگر قابل حل شدن باشند، محلول حاصل را می‌توان در یک قالب ریخته و نانوکامپوزیت تولید نمود و اگر ماده‌ی زمینه و نانوذرات تقویت‌کننده قابل حل در یکدیگر نباشند، مخلوط مواد نانوکامپوزیت در یک حلال مناسب حل، و در نهایت با تبخیر حلال، نانوکامپوزیت مورد نظر به‌دست می‌آید [۲۴].

۱-۴-۱-۲-۳ پلیمریزاسیون درجا

در این روش، بستر پلیمری در حضور نانوذرات شکل گرفته و مونومر در حین رشد (پلیمر شدن)، ذرات پراکنده را دربر می‌گیرد. نکته‌ی کلیدی در این روش، نحوه‌ی توزیع نانوذرات در مونومر است که با کنترل پیوند بین نانوذرات و ماده‌ی زمینه می‌توان توزیع مورد نظر را به‌دست آورد. اغلب نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری را می‌توان با این روش تهیه کرد [۲۴].

عباسیان^۱ و همکاران نانوذرات اکسید روی را سنتز کردند. آن‌ها ذرات به دست آمده را با استفاده از پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد شناسایی قرار داده و سپس سطح نانوذرات را به وسیله جفت کننده سیلانی اصلاح کردند تا پخش‌شدگی و امتزاج‌پذیری خوبی بین ذرات معدنی و زمینه‌ی پلیمری ایجاد گردد. سپس نانوذرات اصلاح شده با مونومر متیل‌استایرن به روش پلیمریزاسیون رادیکالی درجا تحت واکنش قرار دادند. نقش نانوذرات اکسید روی بر روی خواص حرارتی و دمای انتقال شیشه‌ای پلی (متیل‌استایرن) با استفاده از تکنیک‌های TGA و DSC را مورد ارزیابی قرار دادند [۲۵].

۱-۵ پلی (متیل متاکریلات)

پلیمرها زمینه کاربردی زیادی دارند که از آن جمله می‌توان به کاربرد آن در الکترونیک، پزشکی، حمل و نقل هوایی، چسب، و غیره اشاره کرد. پلی (متیل متاکریلات) به عنوان یک ماده ارزان به طور گسترده در مواد ترموپلاستیک استفاده می‌شود. استفاده از این پلیمر هنوز هم به دلیل افزایش خواص فیزیکی و شیمیایی سودآور است. به عنوان مثال شفافیت عالی، مقاومت بالا در برابر گرما و نور، خواص سطحی خوب، ثبات بیولوژیکی، فراوری آسان و همچنین اصلاح آسان از این ویژگی‌هاست.

گالکا^۱ و همکاران پایداری حرارتی پلی(متیل متاکریلات) را با تجزیه و تحلیل حرارتی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها فیلم پلی(متیل متاکریلات) را تحت تابش فرابنفش قرار داده و پایداری حرارتی آن را بررسی کردند. مشخص شد که پایداری حرارتی در واکنش رادیکال آزاد افزایش یافته است و برای نمونه تحت تابش UV، پایداری حرارتی پلی(متیل متاکریلات) وابسته به ساختار شیمیایی ترکیب اصلاح شده پلیمر است. به طور کلی پایداری حرارتی نمونه‌ی تحت تابش در حضور مواد افزودنی بالاتر می‌رود [۲۶].

۱-۵-۱ روش‌های ساخت پلی(متیل متاکریلات)

۱-۱-۵-۱ پلیمریزاسیون امولسیون

پلیمریزاسیون امولسیون یک روش معمولی سنتز نانوذرات هسته-پوسته بر اساس جاذبه الکتریکی بین ذرات که در آن یک نوع ذرات متشکل از مونومر و توسط امولسیفایر تثبیت می‌شود. لاتکس پلیمریزه همچنین می‌توانند به طور مستقیم مخلوط شده و بر روی لایه‌های معدنی از طریق تعامل اسید و باز پوشش داده شوند [۲۷].

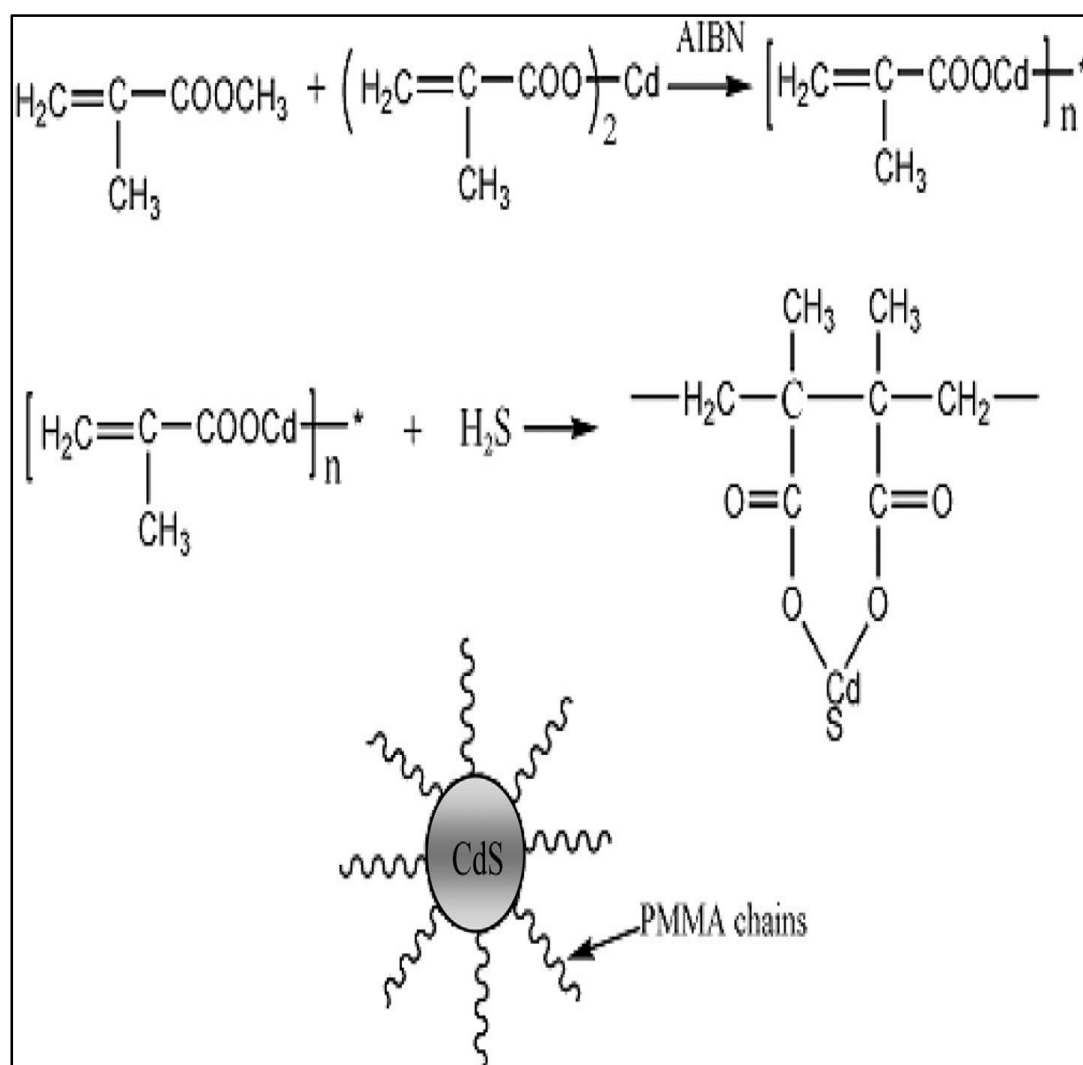
زو^۲ و همکاران نانوکامپوزیت سیلیکا/پلی(متیل متاکریلات) را با استفاده از سیلیکای اصلاح شده با ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات در هر دو شرایط اسیدی و قلیایی به روش میکرو امولسیون سنتز کرده و ساختار هسته-پوسته و دیگر مورفولوژی‌های ذرات نانوکامپوزیت را با توجه به pH، غلظت سیلانول و عامل اصلاح کننده بررسی کردند. آن دریافتند که با اضافه کردن مونومر اضافی محتویات جامد نانوکامپوزیت معدنی / پلیمر افزایش می‌یابد [۲۷].

1- Galka
2- Xu

۲-۱-۵-۱ پلیمریزاسیون توده‌ای

روش صنعتی تهیه‌ی پلی‌متیل متاکریلات، پلیمریزاسیون توده (بالک) می‌باشد. در این روش، پلیمریزاسیون در غیاب حلال و تنها در حضور منومر و مقدار کمی از آغازگر شروع می‌شود. به همین جهت پلیمر حاصله شفاف و عایق الکتریسته بوده و از خلوص بالایی برخوردار است [۲۸].

دینگ^۱ و همکاران نانوکامپوزیت کادمیوم سولفید/پلی‌متیل متاکریلات را به روش پلیمریزاسیون توده سنتز کرده و مکانیسم شکل ۳-۱ را برای آن پیشنهاد دادند [۲۸].



شکل ۳-۱: مکانیسم پیشنهادی پلیمریزاسیون توده‌ای برای تهیه CdS/PMMA

۱-۶ مروری بر کارهای تحقیقاتی انجام شده

ژو^۱ و همکاران، نانوذرات سیلیکا را با متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح و سپس خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های حاوی درصدهای مختلف نانوذرات را بررسی کردند. بر اساس نتایج به دست آمده خواص نانوکامپوزیت‌های حاصل، از جمله ریخت‌شناسی سطح و خواص مکانیکی در مقایسه با پوشش‌های بدون نانوذرات، بهبود پیدا کرد [۲۹].

چن^۲ و همکارانش اثر سیلیکای اصلاح شده توسط ترکیبات سیلان مختلف را بر روی پراکنش ذرات و خواص نانوکامپوزیت پلی‌یورتان بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که ذرات اصلاح شده با سیلان‌های زنجر بلند، پراکنش و خواص مکانیکی بهتری دارند [۳۰].

ما^۳ و همکارانش از مقادیر مختلف تتراتوکسی سیلان و ترکیب درصدهای مختلف از منومرهای متیل متاکریلات و بوتیل‌اکریلات استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که دمای انتقال شیشه نانوکامپوزیت سیلیکا/پلی‌اکریلات در مقایسه با پلیمر افزایش یافته و همچنین جذب UV نانو کامپوزیت نسبت به پلیمر بهبود یافته است [۳۱].

هانگ^۴ و همکارانش سطح نانوذرات سیلیکا را به کمک عامل جفت کننده سیلانی ۷-متاکریلوکسی-پروپیل تری متوکسی سیلان (KH570) اصلاح و سپس تحت واکنش با پلی (متیل متاکریلات) به روش توده‌ای درجا قرار دادند. طی بررسی‌های انجام شده با طیف سنجی مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز حرارتی مشخص شد که دمای انتقال شیشه و مقاومت سطحی نانوکامپوزیت سیلیکا/پلی (متیل متاکریلات) در مقایسه با پلیمر افزایش یافته است [۳۲].

1- Zhu
2- Chen
3- Ma
4- Hong

دزونوزوویک^۱ و همکارانش سطح نانوذرات TiO_2 را توسط ۶-پالمیتات آسکوربیک اسید اصلاح و در واکنش با پلی (متیل متاکریلات) به روش پلیمریزاسیون توده‌ای درجا قرار داده و تاثیر TiO_2 را بر پایداری حرارتی پلی (متیل متاکریلات) با تجزیه حرارتی مورد ارزیابی قرار دادند. دریافتند که دمای انتقال شیشه نانوکامپوزیت بیشتر از دمای انتقال شیشه پلیمر است [۳۳].

کوگج^۲ و همکاران نانوذرات ZnO و سپس نانوکامپوزیت ZnO/PMMA را سنتز و خاصیت حرارتی و جذب در ناحیه UV را بررسی کردند. نتایج نشان داد که پایداری حرارتی افزایش یافته و جذب در ناحیه فرابنفش انجام یافته است [۳۴].

زنگ^۳ و همکاران کمپلکس ترکیبی پلی (متیل متاکریلات) / سیلیکا را از طریق پیوند زدن راهبردی مبتنی بر تابش اشعه ماوراءبنفش در حضور محلول آبی آهن تهیه کردند. آن‌ها سطح نانو ذرات به وسیله ۳- (متاکریلوکسی) پروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح کردند. در مرحله‌ی بعد پلی (متیل متاکریلات) را به نانوذرات سیلیکا در حضور آغازگر FeCl_3 پیوند داد. محصولات توسط روش‌های FT-IR، TGA، TEM، DLS و XPS شناسایی شدند. نتایج نشان داده است که پلی (متیل متاکریلات) به آسانی با نانوذرات سیلیکا تحت تابش UV پیوند داده و ذرات ترکیبی هسته- پوسته تشکیل شده است که نانوسیلیکا به عنوان هسته اصلی و پلی (متیل متاکریلات) به عنوان لایه‌های پوسته می‌باشند [۳۵].

یانگ^۴ و همکاران سطح نانو ذرات سیلیکا را با دو عامل اصلاح سطح کننده (۳- پروپیل) متیل دی- متوکسی سیلان (APMDMO) و (۳- آکریلوکسی پروپیل) تری متوکسی سیلان (APTMO) اصلاح و نانوکامپوزیت پلیمری پلی (متیل متاکریلات) / سیلیکا را به روش پلیمریزاسیون حلالی سنتز کردند و خواص حرارتی و مکانیکی آن را بررسی کردند. نتایج نشان داد که نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده با

1- Džunuzović

2- Kogej

3- Zhang

4- Yang

APTMOs خواص مکانیکی بهتری دارند. همچنین پایداری حرارتی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر افزایش یافته است [۳۶].

با توجه به مطالب اشاره شده بالا، در این پژوهش تاثیر نانوذرات دی اکسید قلع بر خواص گرمایی و فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت SnO_2 / پلی (متیل متاکریلات) بررسی شد. در ابتدا نانوذرات دی اکسید قلع به روش رسوب شیمیایی سنتر و سپس سطح نانوذرات با ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات اصلاح شد. در نهایت نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 / پلی (متیل متاکریلات) به روش پلیمراسیون توده ای تهیه شد. نانوکامپوزیت پلیمری به وسیله ی آنالیزهای مختلف نظیر FT-IR، XRD، FE-SEM و EDX شناسایی و نقش نانوذرات دی اکسید قلع بر خواص حرارتی، دمای انتقال شیشه پلی متیل متاکریلات با استفاده از آنالیزهای گرماسنجی و DSC بررسی شد. همچنین خواص فتوکاتالیزوری نانوذرات دی-اکسید قلع، دی اکسید قلع اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلیمری تحت تابش UV بر متیل اورانژ مورد ارزیابی قرار گرفت.

فصل دوم

بخش تجربی و آزمایشگاهی

در این بخش بعد از معرفی مواد شیمیایی و دستگاه‌های آنالیز که در راستای اهداف این پروژه می‌باشد به توضیح روش‌های آزمایشگاهی انجام شده جهت سنتز نانوذرات دی اکسید قلع، اصلاح سطح آن و تهیه نانوکامپوزیت SnO_2 / پلی‌متیل متاکریلات پرداخته می‌شود.

۱-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده

در این قسمت نام و فرمول شیمیایی ماده‌ی استفاده شده، همچنین نام شرکت سازنده در جدول ۱-۲ آمده است. مواد به صورت خریداری شده و بدون انجام هیچ‌گونه عملیات خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

جدول ۱-۲ : مواد شیمیایی مورد استفاده

ردیف	نام ساده شیمیایی	فرمول شیمیایی	شرکت تولید کننده
۱	کلرید قلع دو آبه	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	مرک
۲	ستیل تری‌متیل آمونیوم بروماید (CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	مرک
۳	محلول آمونیاک ۲۵٪	NH_4OH	مرک
۴	اتانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	مرک
۵	۳-تری‌متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$	مرک
۶	بنزوئیل پروکساید (BPO)	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$	مرک
۷	متیل متاکریلات (MMA)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	مرک
۸	متیل اورانژ	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	مرک

۲-۲ دستگاه‌های آنالیز و شناسایی

۱-۲-۲ الگوی پراش پرتوی ایکس

الگوی پراش پرتوی ایکس^۱ نمونه‌های پودری توسط دستگاه XRD مدل Bruker D8 ثبت گردید. XRD دستگاهی چند کاربردی و غیرمخرب جهت شناسایی و تشخیص فازهای معدنی، ساختمان بلوری مواد و سنجش ویژگی‌های ساختاری (ترکیب فازی، اندازه بلور، فصل مشترک و صفحات بلوری) در مقادیر کم از انواع نمونه‌ها می‌باشد.

۲-۲-۲ طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز

از دستگاه Spectrum RX1 FT-IR مدل Perkin - Elmer به منظور مطالعه و بررسی گروه‌های عاملی استفاده شد و جهت تهیه قرص از KBr استفاده گردید. عملکرد دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز^۲ براساس برهم‌کنش پرتوی زیر قرمز با ماده است. از مشخصه‌های دستگاه FT-IR دقت و حساسیت بالا، توانایی پردازش اطلاعات و سرعت بالای دستگاه می‌باشد.

۳-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی زمینه نشی و طیف‌سنج پراش انرژی

پرتوی ایکس

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی زمینه نشی^۳ (FE-SEM) به همراه طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی ایکس^۴ (EDX) مدل Mira 3-XMU، FE-SEM، جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها و آنالیز عناصر موجود در ترکیب استفاده گردید. اتصال طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی ایکس به دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی زمینه نشی علاوه بر بررسی مورفولوژی سطح نمونه، آنالیز عناصر موجود

1- X-Ray Diffraction

2- Fourier Transform Infrared Spectroscopy

3- Field Emission Scanning Electron Microscopy

4- Energy dispersive X-Ray

در ترکیب را نشان می‌دهد. در دستگاه FE-SEM انجام عملیات روبش در خلاء توسط پرتوی الکترونی تابنده بر سطح نمونه، منجر به ایجاد تصویری در صفحه کامپیوتر می‌شود (با تغییر ابزار مثبت پرتو می‌توان تصاویری با اطلاعات مختلف به عنوان مثال توزیع فازها، ترکیبات موجود در نمونه و زبری سطح و... را مشخص کرد). در این راستا انرژی پرتوهای ایکس ساطع شده از نمونه به کمک طیف‌سنج پراش انرژی (EDX) اندازه‌گیری و از آنجا که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصر به فرد است، مجموعه‌ی منحصر به فردی از پیک‌ها در طیف پرتوی ایکس مشاهده می‌شود که نماینده‌ی وجود آن عناصر در ترکیب می‌باشد.

۴-۲-۲ دستگاه آنالیز حرارتی همزمان و کالریمتر روبشی تفاضلی

از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (TGA/DTG)^۱ مدل METTLER TOLEDO ساخت کشور سوئیس جهت بررسی تغییرات جرم نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیت پلیمری استفاده شد. همچنین از دستگاه کالریمتر روبشی تفاضلی^۲ (DSC) ساخت کشور سوئیس مدل METTLER TOLEDO جهت بررسی دمای انتقال شیشه^۳ (Tg) پلیمر و نانوکامپوزیت سنتزی استفاده گردید.

۳-۲ سنتز نانوذرات دی اکسید قلع

۰/۴۵ گرم (۲/۶ میلی‌مول) کلرید قلع دوآبه در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول حل شد. سپس ۰/۱۱ گرم (۳/ میلی‌مول) ستیل‌تری‌متیل-آمونیم‌بروماید (CTAB) به محلول فوق اضافه و مخلوط تحت همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت تا محلول شفاف طی همزدن به دست آید. ۰/۵ میلی‌لیتر محلول آمونیاک به مخلوط بالا اضافه شد که بلافاصله رسوب سفید رنگ تشکیل شد. همزدن مخلوط ۳۰ دقیقه ادامه پیدا کرد و رسوبات حاصله سانتریفوژ و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته و در آن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد طی ۶ ساعت خشک شد. رسوب خشک در کوره در دمای ۳۰۰ درجه

1- Thermal Gravimetric Analysis/ Differential Thermal Analysis

2- Differential Scanning Calorimetry

3- Glass transition temperatures

سانتی‌گراد طی ۲ ساعت کلسینه شد. طیف‌های FT-IR، XRD و FE-SEM نمونه‌ی دی‌اکسیدقلع ثبت گردید [۳۷].

۲-۴ اصلاح سطح نانوذرات دی‌اکسیدقلع

۰/۱۵ میلی‌لیتر (۳۷ میلی‌مول) ۳- (تری‌متوکسی‌سیلیل) پروپیل متاکریلات در ۵ میلی‌لیتر مخلوط آب و اتانول حل شد. ۰/۱ گرم (۰/۴ میلی‌مول) نانوذرات دی‌اکسیدقلع به محلول فوق اضافه و طی ۳۰ دقیقه تحت امواج صوتی (حمام التراسونیک) قرار گرفت. سوسپانسیون حاصل طی ۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به وسیله‌ی همزن مغناطیسی با سرعت ۷۵۰ دور بر دقیقه حرارت داده شد. رسوب به وسیله سانتریفیوژ از محلول جدا شد و عملیات شستشو ۳ مرتبه تکرار شد. سرانجام رسوب حاصل طی ۱۴ ساعت در آن در ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. طیف‌های FT-IR، XRD و FE-SEM نانوذرات اصلاح شده ثبت گردید.

۲-۵ تهیه‌ی پلی (متیل متاکریلات)

در یک بالن دو دهانه ۲۵ میلی‌لیتری یک میلی‌لیتر مونومر متیل متاکریلات، ۱/۵ درصد وزنی (۰,۰۰۹ گرم) بنزوئیل پروکساید اضافه کرده، سپس به مدت یک ساعت تحت امواج فراصوت (التراسونیک) پخش شد و طی یک ساعت در دمای ۷۵ درجه تحت جو نیتروژن قرار گرفت. سپس رسوب حاصل طی دو ساعت در دمای اتاق خشک شد و طیف FT-IR نمونه‌ی پلی‌متیل متاکریلات ثبت گردید، همچنین رفتارهای گرمایی آن، توسط دستگاه‌های آنالیز حرارتی همزمان (TGA/DTG) و کالریمتر روبشی تفاضلی (DSC) ثبت گردید [۲۸].

۲-۶ تهیه نانوکامپوزیت دی‌اکسیدقلع/پلی‌متیل متاکریلات

در بالن دو دهانه ۲۵ میلی‌لیتری ۰/۰۴۷ گرم نانوذرات اصلاح شده و یک میلی‌لیتر مونومر متیل-متاکریلات اضافه کرده و سپس طی یک ساعت تحت امواج فراصوت (التراسونیک) پخش شد. به منظور

بر هم‌کنش بهتر نانوذرات و مونومر، مخلوط یک شب در دمای اتاق نگهداری شد. جهت پخش بهتر ذرات، مخلوط را یک ساعت تحت امواج فراصوت قرار داده و ۱/۵ درصد وزنی بنزوئیل‌پروکساید به آن اضافه و طی یک ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد تحت جو نیتروژن قرار گرفت و رسوب حاصل طی دو ساعت در دمای اتاق خشک شد. طیف‌های XRD، FT-IR و FE-SEM نمونه‌ی SnO_2 /پلی‌متیل-متاکریلات ثبت گردید و رفتارهای گرمایی آن، توسط دستگاه‌های آنالیز حرارتی همزمان (TGA/DTG) و کالریمتر روبشی تفاضلی (DSC) انجام گرفت. همچنین خاصیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت پلیمری، بررسی شد [۲۸].

۷-۲ بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات

از لامپ جیوه‌ای ۵۰ وات بر روی پایه با قابلیت تنظیم ارتفاعی به گونه‌ای که نور لامپ کامل به سطح محلول آزمایش بتابد در این واکنش استفاده شد. آزمایش‌های اولیه نشان داد که نانوذرات دی‌اکسید قلع با داشتن خصلت نیم‌رسانا و اختلاف انرژی انتقال کم، تحت تابش UV رنگ متیل‌اورانژ را زایل می‌کند. در نتیجه فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات SnO_2 ، نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/SnO_2 بر روی متیل‌اورانژ بررسی شد. برای تهیه محلول استاندارد، ۰/۰۵ گرم متیل‌اورانژ (۰/۱۵۲ میلی‌مول) در ۵۰ میلی‌لیتر آب حل شد و به این ترتیب محلولی با غلظت ۱۰۰۰ ppm به دست آمد. ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول متیل‌اورانژ با غلظت ۱۰ ppm از رقیق سازی محلول استاندارد فوق در $\text{pH}=7$ تهیه و به یک بشر منتقل گردید؛ سپس ۰/۰۵ گرم نانوذرات SnO_2 به آن اضافه 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 میلی‌لیتر از مخلوط واکنش نمونه‌برداری 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 اندازه‌گیری شد. و در نهایت با استفاده از رابطه (۱-۲) درصد تخریب متیل‌اورانژ محاسبه شد که در آن A_0 ، جذب اولیه متیل‌اورانژ، A_t جذب محلول در زمان t و PDP درصد تخریب رنگدانه می‌باشد.

$$PDP = (A_0 - A_t/A_0) \times 100 \quad (1-2)$$

با روشی مشابه فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات SnO_2 اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/ SnO_2 بررسی شده است و درصد تخریب آن‌ها بر حسب زمان محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول (۲-۲) آورده شده است.

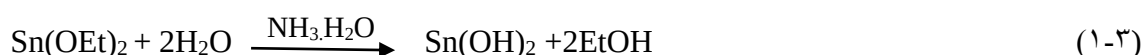
جدول ۲-۲ درصد تخریب رنگدانه متیل اورانژ به وسیله نانوذرات

درصد تخریب متیل اورانژ به وسیله SnO_2/PMMA	درصد تخریب متیل اورانژ به وسیله SnO_2/MPTS	درصد تخریب متیل اورانژ به وسیله SnO_2	زمان / دقیقه
.	.	.	۰
۴/۸۷	۶/۴۴	۹/۷۵	۶۰
۷/۲۴	۱۲/۵۸	۱۸/۹۴	۱۲۰
۱۱/۳۴	۱۹/۹۰	۲۸/۴۴	۱۸۰
۱۵/۷۲	۲۶/۲۸	۳۸/۳۲	۲۴۰
۲۰/۰۸	۳۴/۶۵	۵۰/۲۵	۳۰۰
۲۴/۳۲	۳۹/۴۴	۶۱/۹۵	۳۶۰
۲۹/۸۵	۴۷/۷۴	۷۳/۰۴	۴۲۰
۳۴/۲۵	۵۴/۲۴	۸۱/۳۲	۴۸۰
۳۷/۰۸	۵۹/۷۸	۸۷/۷۸	۵۴۰

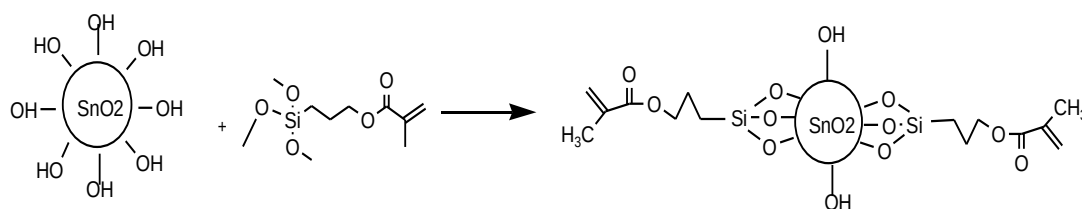
فصل ۲

بحث و نتیجه گیری

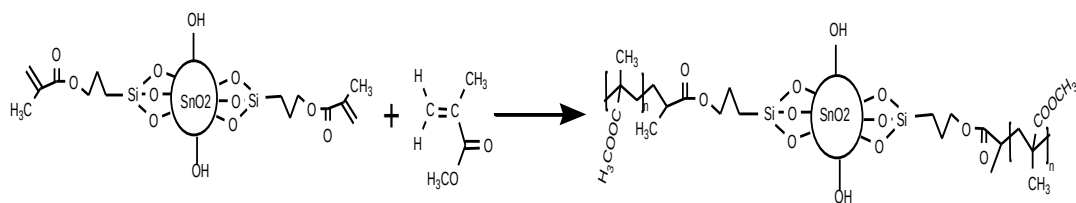
جهت سنتز نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات) لازم بود که نانوذرات دی اکسید قلع به- عنوان پیش ماده به کار گرفته شود. در این راستا با بررسی های انجام یافته از کارهای قبلی مان و دیگران تلاش شد نانوذرات دی اکسید قلع با خلوص بالا تهیه شود. در این روش، آلکوکسید قلع حاصل از واکنش دی اکسید قلع دو آبه و اتانول با محلول آمونیاک در مجاورت سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیم بروماید (CTAB)، نانوذرات دی اکسید قلع سنتز شد [۳۷].



نانوذرات دی اکسید قلع به خاطر انرژی کشش سطحی بالا در ماتریس پلیمر به صورت کلوخه درمی آید، بنابراین جهت پخش و پراکندگی بهتر دی اکسید قلع در ماتریس پلیمر لازم است که بر روی سطح آن اصلاح انجام گیرد. به این منظور، ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات در نقش اصلاح کننده ی سطح به کار گرفته شد. از طرفی پیوند دوگانه ی موجود در ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات، محل فعال برای کوپلیمر شدن با منومر متاکریلات در تشکیل نانوکامپوزیت پلیمری نیز می باشد. در این راستا باید توجه شود که اصلاح سطح مناسب نانوذرات هنگامی صورت می گیرد که گروه های هیدروکسیل در سطح نانوذرات بتواند با گروه متوکسی ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات پیوند برقرار کند.



بعد از سنتز و اصلاح سطح نانوذرات، نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات) به روش پلیمراسیون توده ای تهیه شد.



بررسی طیف‌های FT-IR، XRD، EDX و تصاویر FE-SEM از نانوکامپوزیت SnO_2 / پلی(متیل-متاکریلات) تایید کننده‌ی سنتز خوب نانوکامپوزیت پلیمری می‌باشد. سرانجام دمای انتقال شیشه، پایداری حرارتی و خواص فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت پلیمری بر متیل‌اورانژ توسط آنالیزهای DSC، STA و تابش UV مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل، بیانگر بهبود در رفتار پلی‌متیل‌متاکریلات می‌باشد.

۳-۱ بررسی طیف‌بینی پراش پرتوی ایکس

طیف XRD مربوط به نانوذرات دی‌اکسیدقلع و نانوکامپوزیت SnO_2 / پلی(متیل‌متاکریلات) ثبت و به ترتیب در شکل‌های ۳-۱ و ۳-۲ نشان داده شده است. پیک‌های مشخص شده در طیف XRD هر دو نمونه در شکل‌های ۳-۱ و ۳-۲ با 2θ برابر $26/8^\circ$ ، $33/8^\circ$ ، $51/8^\circ$ و $64/8^\circ$ درجه، مطابقت خوبی با کارت استاندارد با شماره ۴۱-۱۴۴۵ مربوط به ساختار تتراگونال دی‌اکسیدقلع با ابعاد $a=b=4/738 \text{ \AA}$ و $c=3/1874^\circ$ است. پیک مبنی بر حضور ناخالصی در طیف XRD مربوط به نانوذرات مشاهده نمی‌شود. اندازه متوسط بلورهای دی‌اکسیدقلع بر اساس داده‌های حاصله از پراش پرتوی X پیک اصلی (صفحه‌ی انعکاسی (۲۱۱) مطابق با معادله‌ی شرر ۳-۱ محاسبه شد [۳۸].

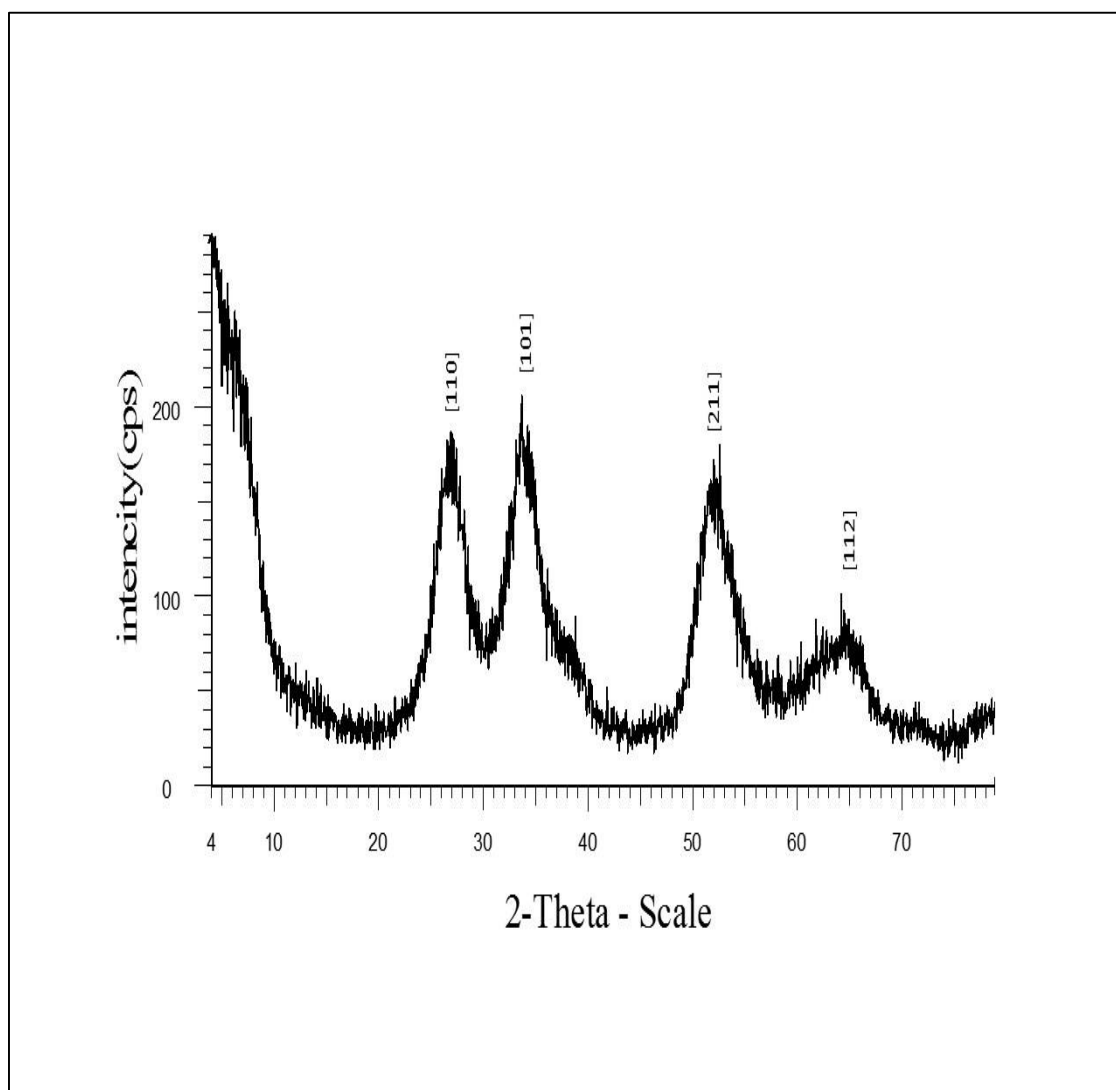
$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (3-1)$$

در این رابطه k ، λ ، θ ، B به ترتیب مقدار ثابت برابر با $0/89$ ، طول موج پرتوی ایکس برابر با $1/54 \text{ \AA}$ زاویه‌ی تابش و پهنای پیک در نیمه ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان (FWHM) می‌باشد. واحد B معمولاً بر حسب درجه است که توسط معادله‌ی ۳-۲ به واحد رادیان تبدیل می‌شود.

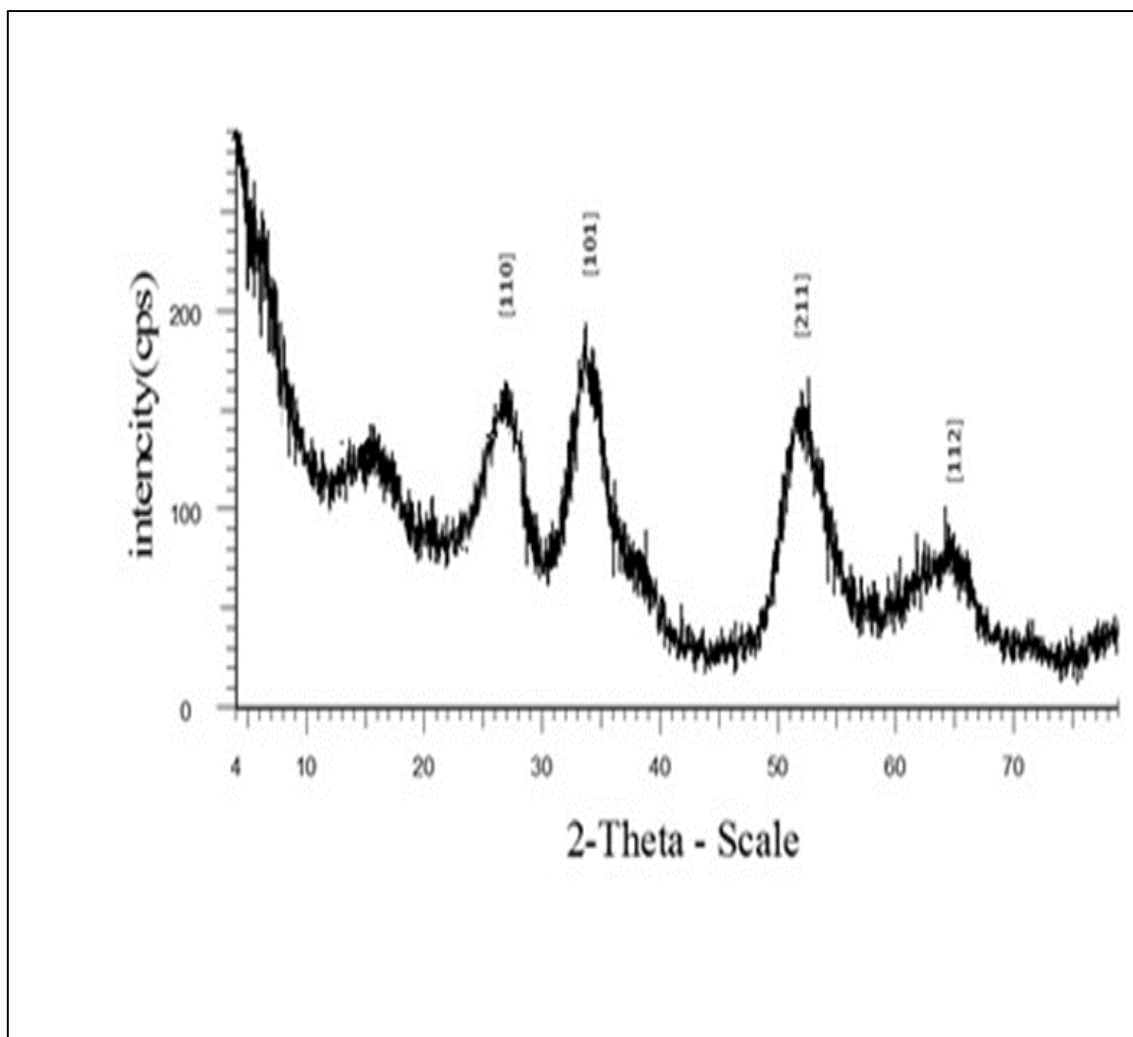
$$B = \frac{B \times 2\pi}{360}$$

(۲-۳)

اندازه‌ی متوسط دی‌اکسیدقلع بر اساس داده‌های حاصله از پراش پرتوی ایکس و مطابق معادله‌ی شرر ۶ نانومتر محاسبه شد. اندازه‌ی کوچک ذرات را می‌توان به استفاده از سورفکتانت در طی سنتز نانوذرات نسبت داد. در بررسی نمودار طیفی XRD نانوکامپوزیت SnO_2 / پلی(متیل متاکریلات) در شکل ۳-۲ علاوه بر وجود صفحات بلوری نانوذرات دی‌اکسیدقلع، یک پیک اضافی در 2θ برابر ۱۵ درجه مشاهده می‌شود که مربوط به پلی(متیل متاکریلات) است [۳۹].



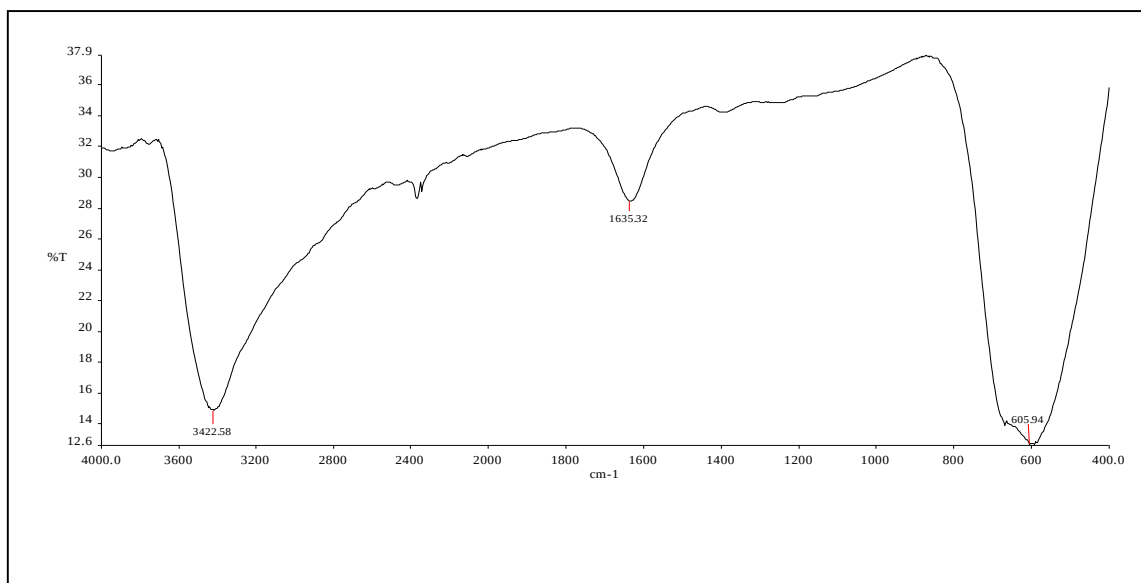
شکل ۳-۱ طیف XRD نانوذرات دی‌اکسیدقلع



شکل ۲-۳ طیف XRD نانوکامپوزیت SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات)

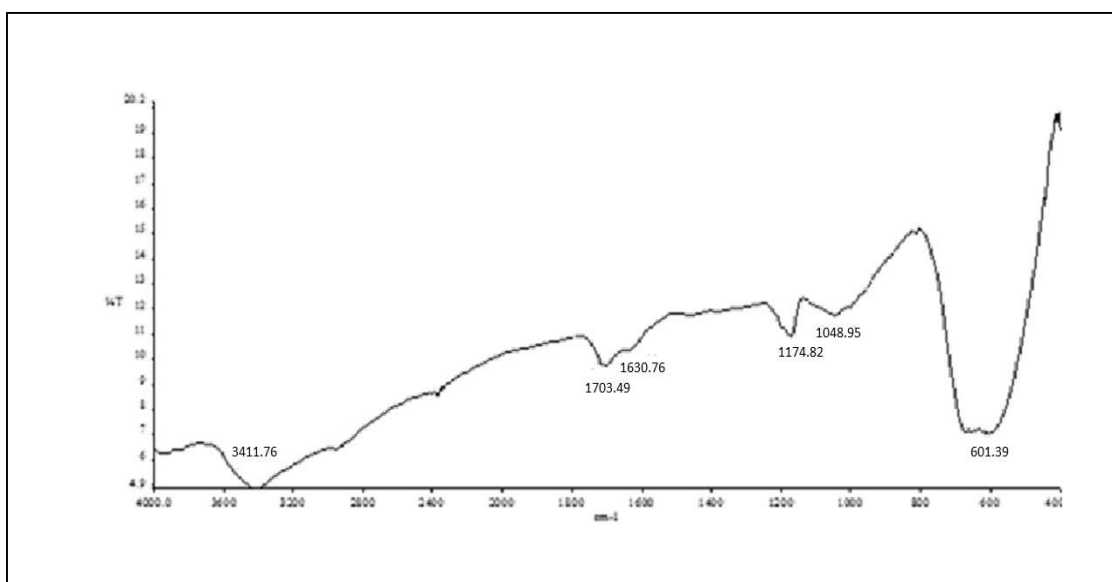
۲-۳ بررسی طیف FT-TR

نمودارهای طیف FT-IR نانوذرات دی‌اکسیدقلع، دی‌اکسیدقلع اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات) به ترتیب در شکل‌های ۳-۳، ۴-۳ و ۵-۳ نشان داده شده است. در نمودار طیفی نانوذرات دی‌اکسیدقلع در شکل ۳-۳ نوار پهن مشاهده شده در ناحیه 3422 cm^{-1} و نوار جذبی در ناحیه 1635 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی گروه‌های هیدروکسیل سطحی نانوذرات می‌باشد. نوار جذبی قوی در ناحیه 605 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Sn-O نانوذرات دی‌اکسیدقلع می‌باشد [۶].



شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانوذرات دی اکسید قلع

همان طور که اشاره شد، جهت اصلاح سطح نانوذرات SnO_2 با ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات باید گروه هیدروکسیل سطحی در سطح نانوذرات وجود داشته باشد. نمودار طیفی به خوبی وجود گروه هیدروکسیل را در سطح نانوذرات دی اکسید قلع نشان می دهد. شکل ۳-۴ نمودار طیفی FT-TR نانو-ذرات دی اکسید قلع اصلاح شده به وسیله ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات را نشان می دهد.

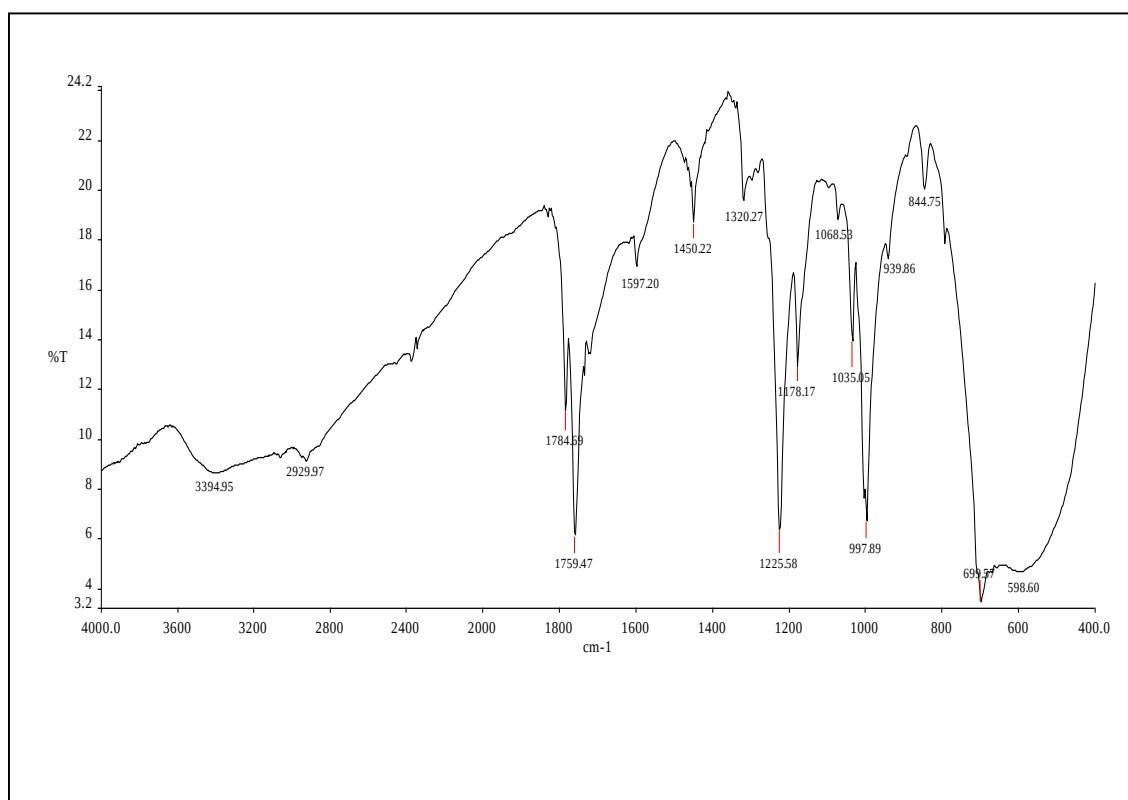


شکل ۳-۴: طیف FT-IR نانوذرات دی اکسید قلع اصلاح شده با ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات

در این نمودار طیفی علاوه بر ارتعاش کششی Sn-O در 601 cm^{-1} ، نوار جذبی در ناحیه 1703 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل است؛ که در طیف مربوط به نانو ذرات SnO_2 دیده نشد. نوار جذبی در ناحیه 3411 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل موجود در سطح نانوذرات دی‌اکسید قلع می‌باشد که شدت پیک در این ناحیه اندکی کاهش یافته و نشان‌دهنده‌ی اصلاح سطح نانوذرات دی‌اکسید قلع توسط ۳- (تری‌متوکسی‌سیلیل) پروپیل متاکریلات می‌باشد [۱۴].

نتایج حاصل از طیف FT-IR نانوذرات دی‌اکسید قلع سنتزی نشان‌دهنده‌ی وجود گروه‌های هیدروکسیل در سطح نانوذرات جهت فرآیند اصلاح سطح می‌باشد. همچنین طیف FT-IR نانوذرات دی‌اکسید قلع اصلاح شده، نشان‌دهنده‌ی اصلاح سطح مناسب و بیانگر ایجاد سطوح چربی دوست در نانوذرات (جهت پخش بهتر در منور متیل متاکریلات) می‌باشد.

نمودار طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات) شکل ۳-۵ نشان داده شده است.

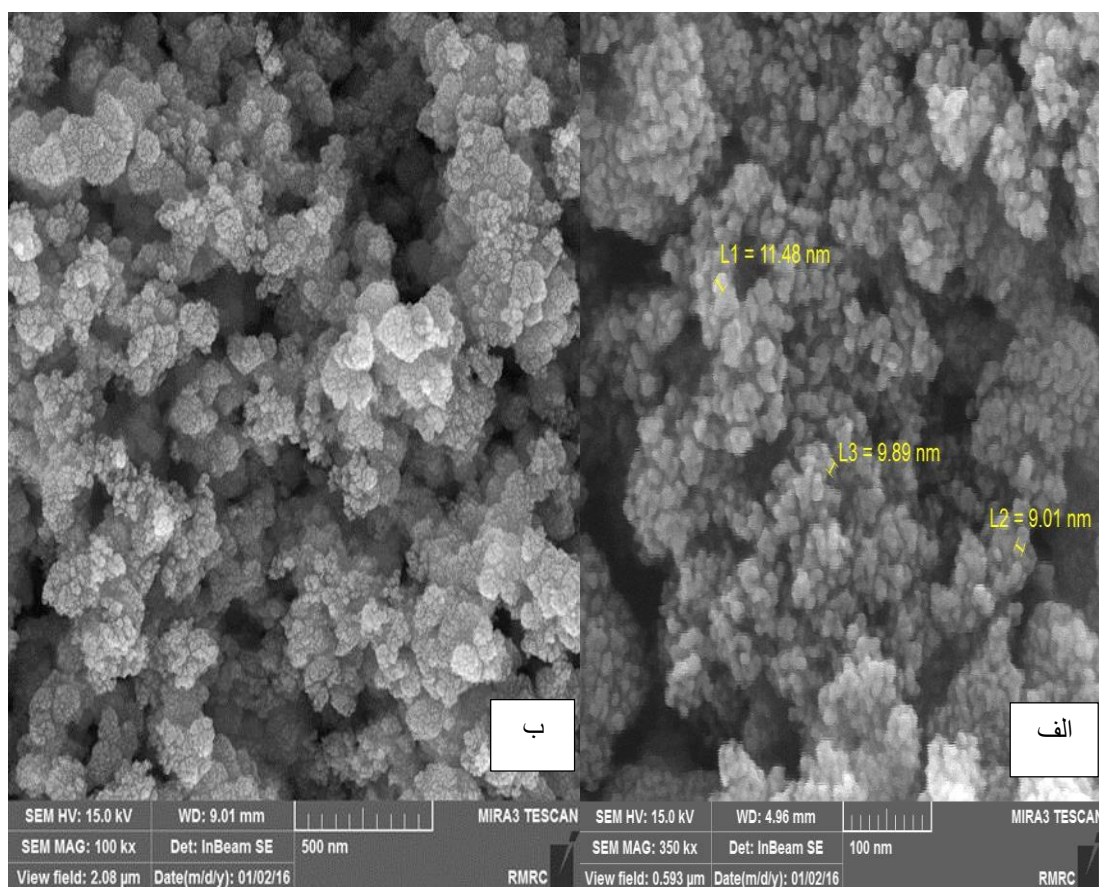


شکل ۳-۵: طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات)

نوار جذبی در 3394 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل، نوار جذبی در ناحیه 1759 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل، نوار جذبی در ناحیه 1450 cm^{-1} مربوط به C-H آلکیلی و نوار جذبی در ناحیه 1225 cm^{-1} مربوط به C-O اتری است [۴۱].

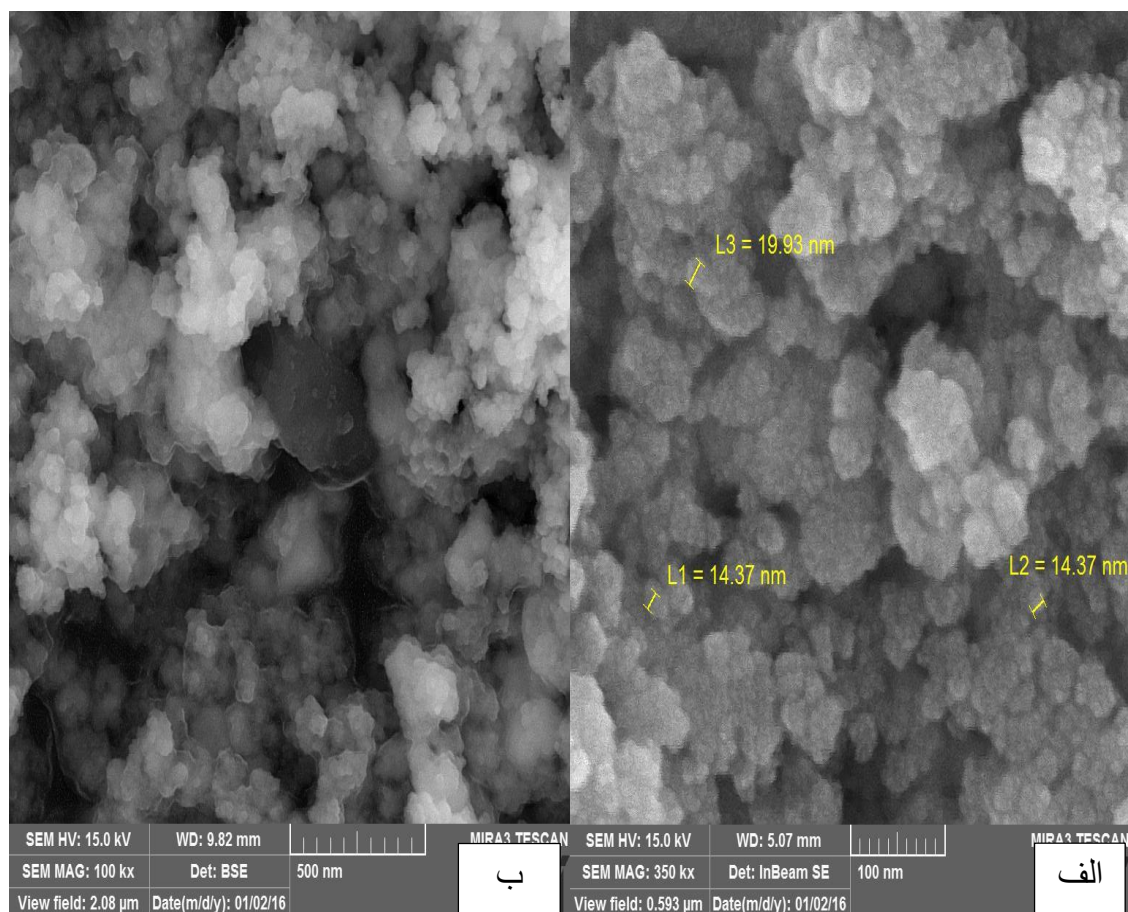
۳-۳ بررسی تصاویر FE-SEM

مورفولوژی سطح نانوذرات دی اکسید قلع و نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 / پلی (متیل متاکریلات) به وسیله- ی میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه مورد مطالعه قرار گرفته که به ترتیب در شکل های ۳-۶ و ۳-۷ نشان داده شده است. در شکل ۳-۶ نانوذرات دی اکسید قلع به هم چسبیده و منسجم بوده و اندازه ی متوسط ذرات در حدود ۹ نانومتر است.



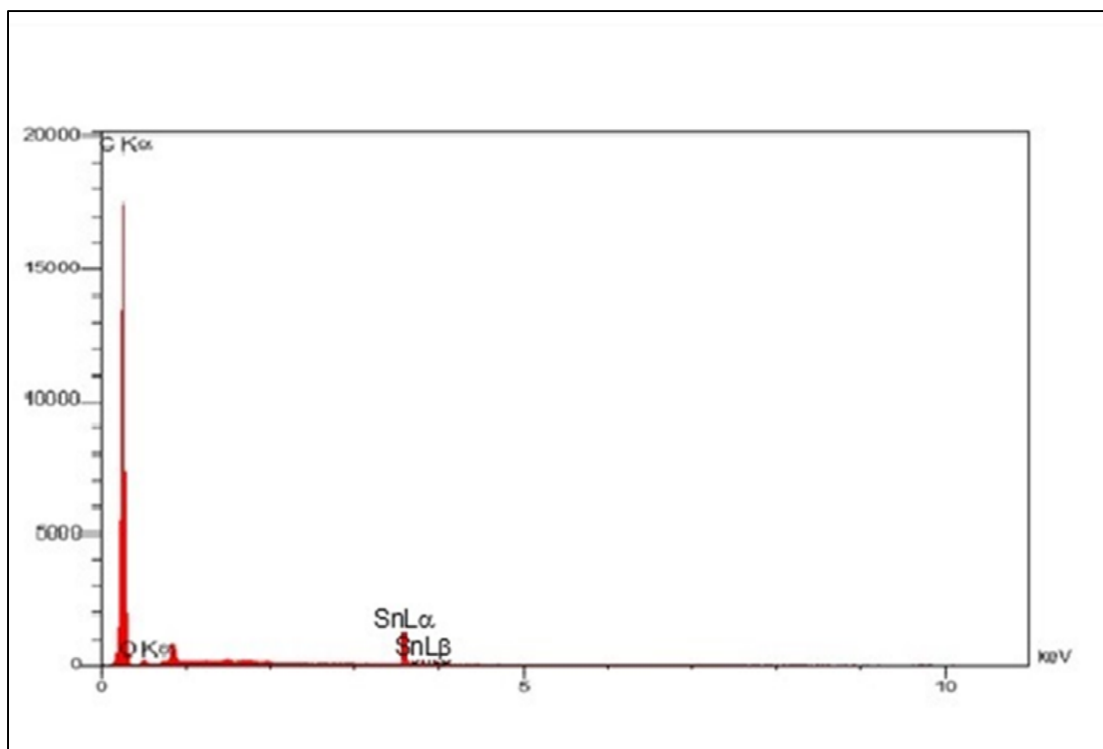
شکل های ۳-۶: تصاویر FE-SEM مربوط به مورفولوژی نانوذرات دی اکسید قلع در مقیاس های الف) 100 nm ب) 500 nm

شکل ۳-۷ مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 /پلی (متیل متاکریلات) را نشان می‌دهد. اندازه‌ی ذرات نانوکامپوزیت در حدود ۲۰ نانومتر می‌باشد این شکل نشان می‌دهد که نانوذرات دی‌اکسید قلع به طور یکنواخت در پلیمر پخش شدند.



شکل‌های ۳-۷: تصاویر FESEM مربوط به مورفولوژی نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 /پلی (متیل متاکریلات) در مقیاس‌های (الف) ۱۰۰ nm (ب) ۵۰۰ nm

طیف EDX نانوکامپوزیت پلیمری در شکل ۳-۸ اطلاعات کاملی از عناصر تشکیل‌دهنده‌ی موجود در بافت نانوکامپوزیت می‌دهد. جهت تشخیص الحاق نانوذرات به پلیمر می‌توان از آنالیز عنصری EDX کمک گرفت. وجود عناصر تشکیل‌دهنده‌ی نانوکامپوزیت بر اساس فرضیه‌ی قلع، اکسیژن و کربن استوار است که نمودار طیف EDX شکل ۳-۸ آن را تایید می‌کند. پیک‌های قلع، اکسیژن و به مقدار زیادی کربن در طیف EDX مشاهده شده است.



شکل ۳-۸ : نمودار EDX مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 / پلی (متیل متاکریلات)

داده‌های بدست آمده از آنالیز EDX در جدول ۳-۱ بیانگر وجود سه عنصر اکسیژن، قلع و کربن در نانوکامپوزیت سنتز شده می‌باشد.

جدول ۳-۱ : نمودار EDX مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 / پلی (متیل متاکریلات)

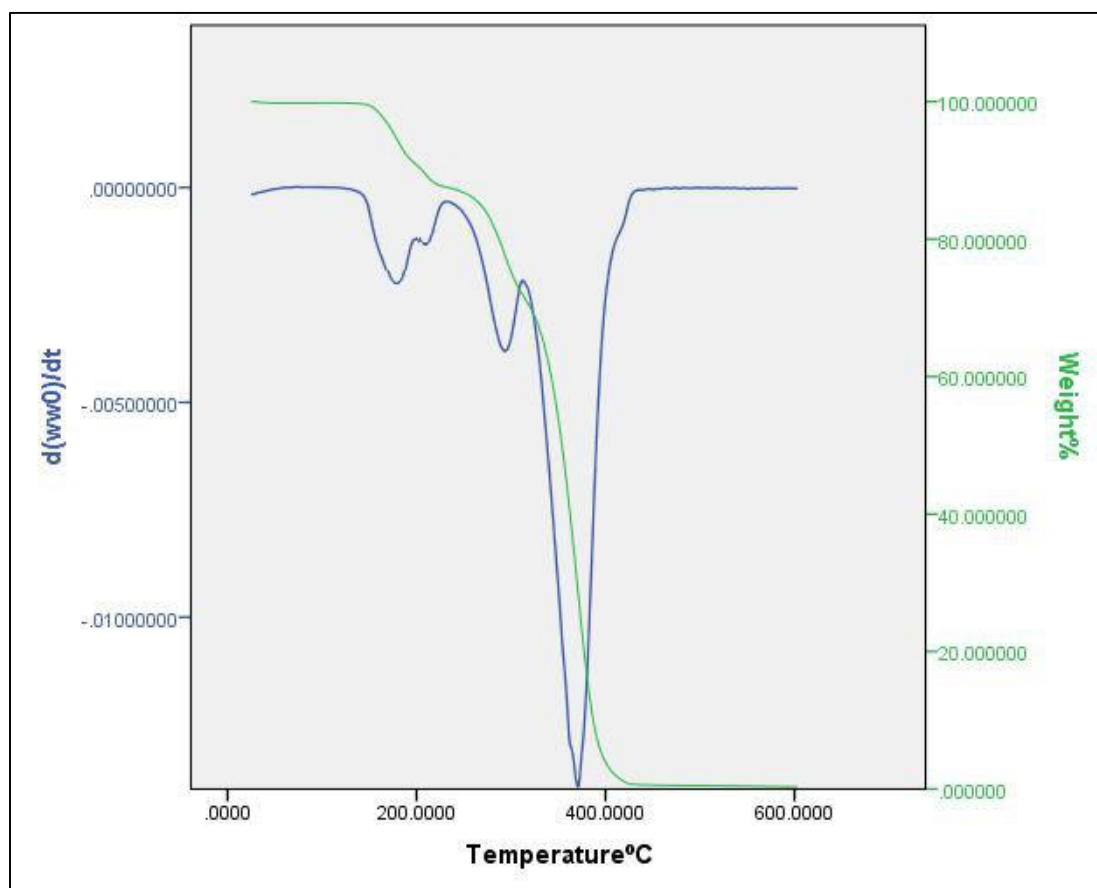
عنصر	درصد وزنی
قلع	۹/۳۴
اکسیژن	۴/۰۵
کربن	۸۶/۶۱

به این ترتیب، نتایج داده‌های مختلف نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت پلیمری SnO_2 / پلی (متیل - متاکریلات) به خوبی سنتز شده است.

۴-۳ آنالیز حرارتی همزمان TGA/DTG

به منظور بررسی پایداری حرارتی نانوکامپوزیت پلیمری، آنالیز حرارتی همزمان از پلیمر و نانوکامپوزیت پلیمری ثبت و به ترتیب در شکل‌های ۹-۳ و ۱۰-۳ نشان داده شده است. آزمون آنالیز حرارتی همزمان پلی (متیل متاکریلات) و نانوکامپوزیت پلیمری تحت جو نیتروژن و در محدوده دمایی ۲۵ الی ۶۰۰ درجه سانتی گراد با سرعت روبش ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه انجام گرفت.

شکل ۹-۳ طیف TG/DTG پلی (متیل متاکریلات) را نشان می‌دهد.

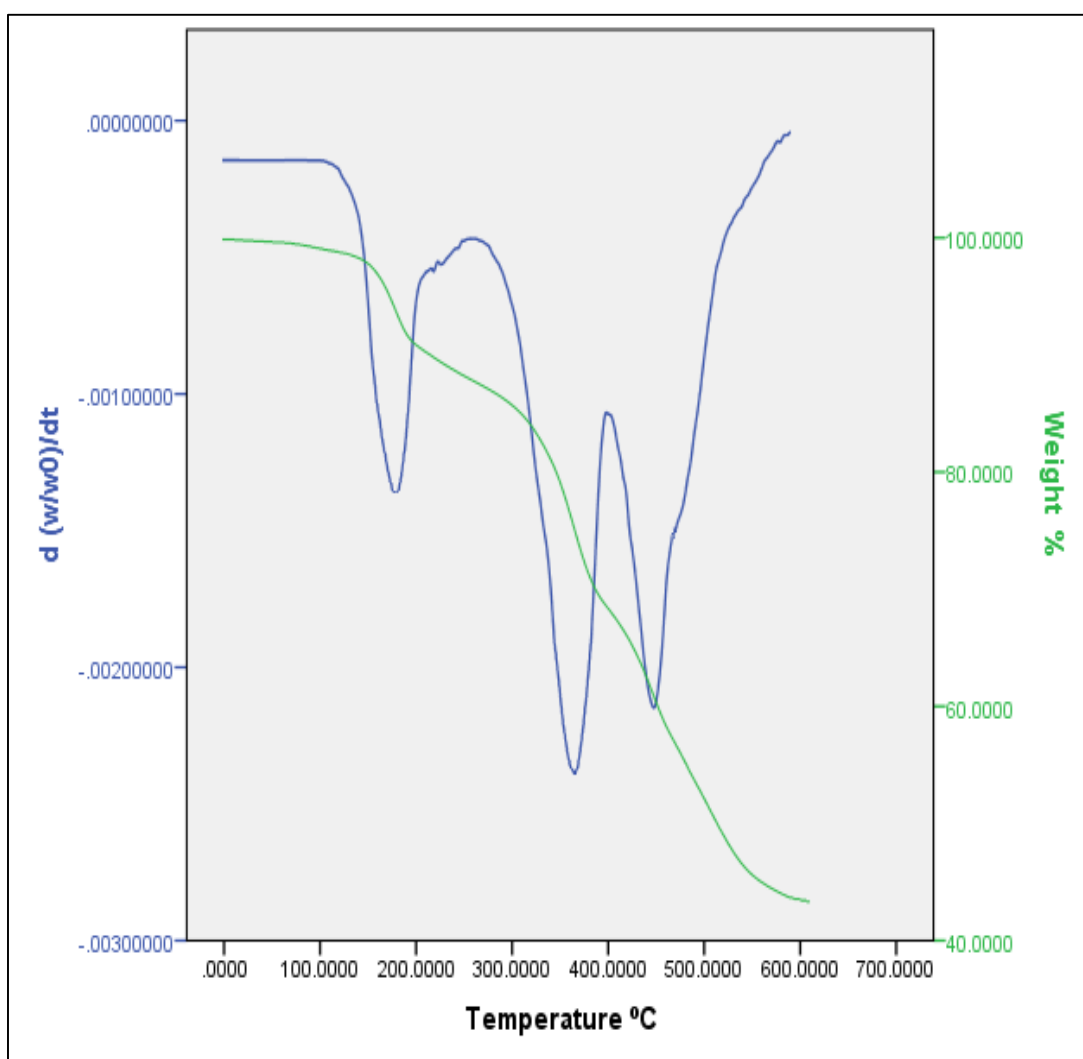


شکل ۹-۳: نمودار TGA/DTG مربوط به پلی (متیل متاکریلات)

برای پلی (متیل کریلات) کاهش جرم ۱۲ درصدی در محدوده دمایی ۱۳۰ الی ۲۰۰ درجه سانتی گراد اتفاق افتاده است که پیک مربوط به آن در نمودار DTG در دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد مشاهده می‌شود. این کاهش جرم مربوط به تخریب زنجیره‌های پلیمر با وزن مولکولی پایینتر می‌باشد. همچنین

این نمودار دارای پیک کوچکی در محدوده دمایی ۲۰۰ الی ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد با کاهش جرم ۶ درصدی می‌باشد که پیک مربوط به آن در نمودار DTG در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. تخریب زنجیره اصلی پلیمر از دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد شروع و در دمای ۴۴۰ درجه سانتی‌گراد به پایان می‌رسد. کاهش جرم ۸۰ درصدی مربوط به مجموع دو پیک در نمودار TGA می‌باشد و پیک‌های مربوطه در ۲۹۰ و ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد نمودار DTG نیز آمده است. کاهش جرم ۸۶ درصدی که از دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع و در ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد خاتمه یافته است مربوط به تخریب زنجیره‌های پلیمر با وزن مولکولی بالاتر می‌باشد [۲۶].

شکل ۳-۱۰: نمودار TG/DTG نانوکامپوزیت SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات) را نشان می‌دهد.

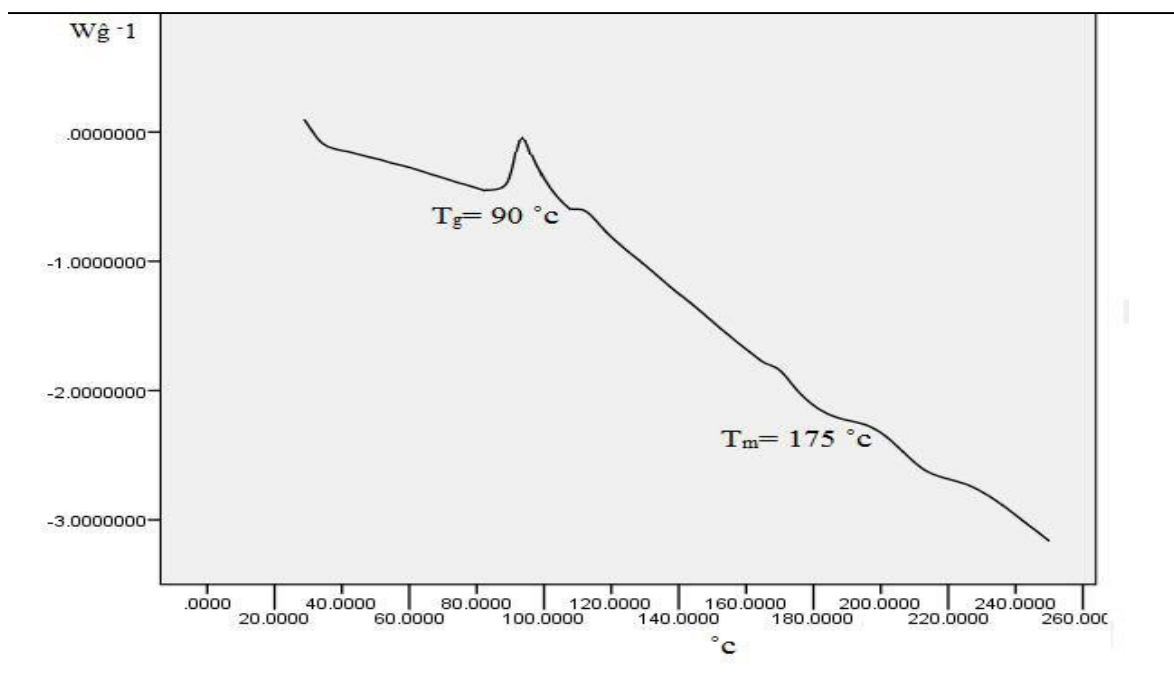


شکل ۳-۱۰: نمودار TGA/DTG مربوط به نانوکامپوزیت SnO_2 /پلی(متیل متاکریلات)

در نمودار TGA کاهش جرم ۱۲ درصدی در محدوده دمایی ۱۵۵-۲۰۵ درجه سانتی گراد داریم که پیک ماکزیمم در نمودار DTG در ۱۹۰ درجه سانتی گراد مشاهده شده است. کاهش جرم ۳۶ درصدی در محدوده دمایی ۲۱۰-۴۱۰ درجه سانتی گراد که پیک ماکزیمم آن در ۳۸۰ درجه است و همچنین کاهش جرم ۸ درصدی در محدوده دمایی ۴۱۰ تا ۴۹۰ درجه سانتی گراد که پیک ماکزیمم آن در نمودار DTG ۴۶۰ درجه سانتی گراد می باشد مربوط به تخریب پلیمر می باشد. نتایج آنالیز حرارتی پلی (متیل متاکریلات) و نانوکامپوزیت پلیمری نشان می دهد با حضور تقریباً ۵ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید قلع در بافت پلی (متیل متاکریلات)، مقاومت حرارتی آن به میزان ۲۵ درجه سانتی گراد افزایش یافته است. بنابراین پخش ۵ درصدی نانوذرات دی اکسید قلع در بافت پلی متیل متاکریلات سبب بهبود قابل ملاحظه ای در خواص حرارتی پلی (متیل متاکریلات) شده است. باید توجه داشت پایدارکننده های حرارتی موجب افزایش مقاومت پلاستیک ها از تجزیه و متلاشی شدن از طریق عواملی چون دریافت انرژی حرارتی ناشی از گرما، برش مکانیکی و یا واکنش های اکسیداسیون می شوند .

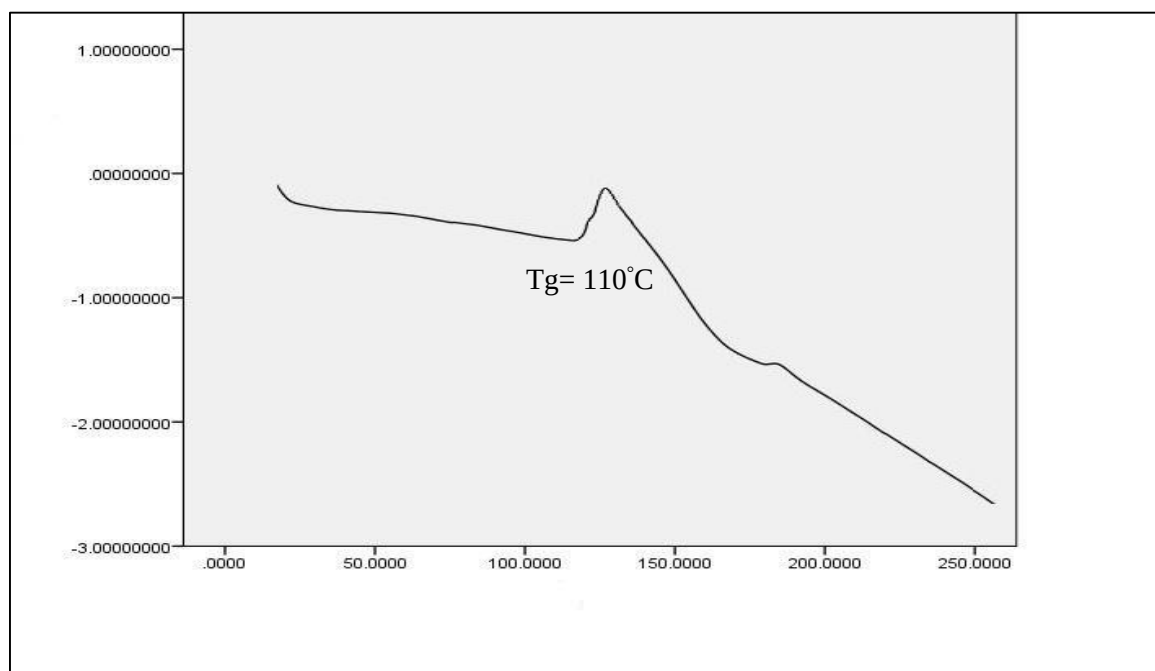
۳-۵ آنالیز حرارتی DSC

جهت بررسی دمای انتقال شیشه در نانوکامپوزیت SnO_2 / پلی (متیل متاکریلات) ، آنالیز حرارتی DSC از پلیمر و نانوکامپوزیت ثبت شده و به ترتیب در شکل های ۳-۱۱ و ۳-۱۲ نشان داده شده است. آزمون آنالیز حرارتی DSC با سرعت روبشی ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه در جو نیتروژن در محدوده دمایی ۲۵ الی ۶۰۰ درجه سانتی گراد انجام گرفته است.



شکل ۳-۱۱: نمودار DSC مربوط به پلی(متیل متاکریلات)

در بررسی نمودار DSC مربوط به پلی(متیل متاکریلات) در شکل ۳-۱۱ دمای انتقال شیشه در $90^{\circ}C$ درجه سانتی گراد و دمای ذوب در $175^{\circ}C$ درجه سانتی گراد مشاهده شده است.



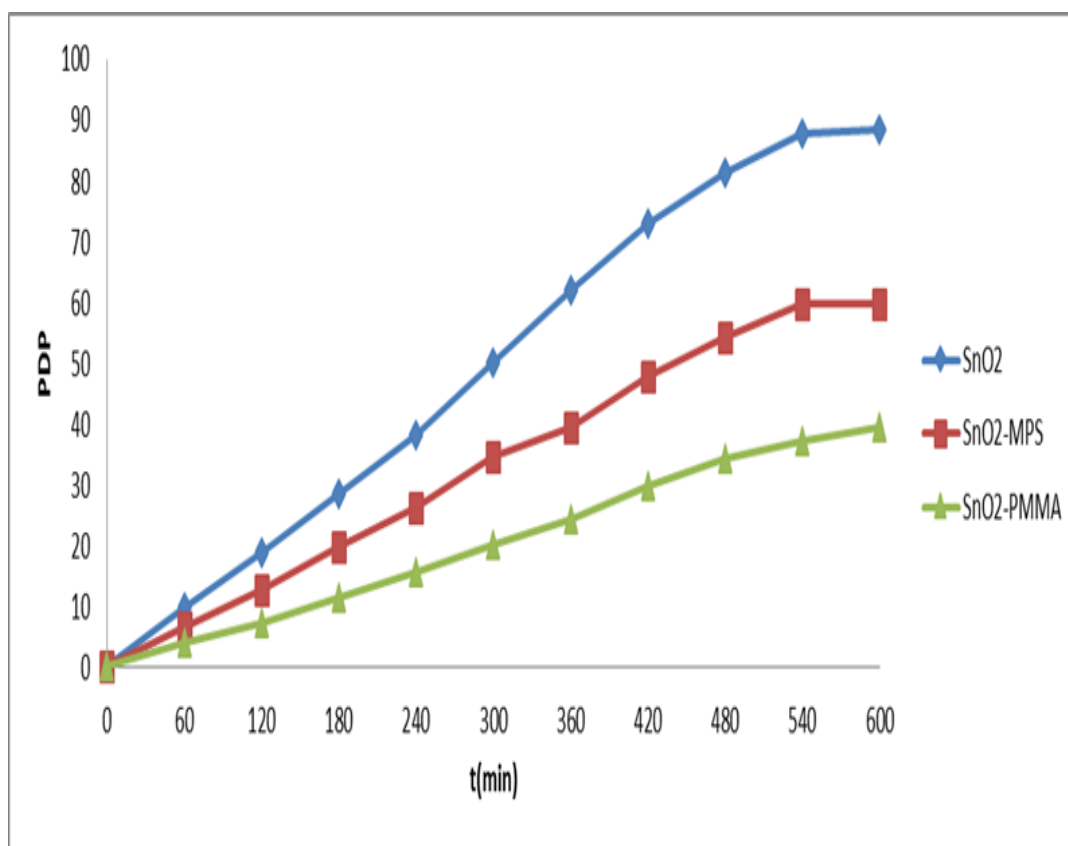
شکل ۳-۱۲: نمودار DSC مربوط به نانوکامپوزیت SnO_2 / پلی(متیل متاکریلات)

DSC از نانوکامپوزیت در شکل ۳-۱۲ نشان می‌دهد که دمای انتقال شیشه در ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و دمای ذوب در ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاده است. دمای انتقال شیشه (Tg) یک انتقال فاز مرتبه‌ی دوم کاذب (baseline shift) و در اصل دمایی است که پلاستیک هنگامی که بعد از گرم شدن به سرعت سرد شود از حالت خمیری شکل به حالت شیشه‌ای و سخت تغییر شکل می‌دهد. در این دما پیوندهای ثانویه‌ی ضعیف، عامل اتصال زنجیره‌های پلیمر به یکدیگر، شکسته و ماکرومولکول‌ها شروع به حرکت می‌کنند. بنابراین می‌توان گفت دمای انتقال شیشه (Tg) معیاری از درجه‌ی آزادی چرخشی است، و هر چه دمای انتقال شیشه یک پلیمر ترموپلاستیک کمتر باشد، نشان‌دهنده‌ی خاصیت پلاستیکی بیشتر آن است. بنابراین افزایش در دمای انتقال شیشه بیانگر ایجاد پیوند شیمیایی قوی بین نانوذرات و زنجیره‌های پلیمر می‌باشد. نتایج آنالیز DSC نشان می‌دهد که با الحاق ۵ درصد وزنی اکسید نیکل در ماتریس پلیمر، دمای انتقال شیشه ۲۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است. این افزایش دمای انتقال شیشه بیانگر افزایش نظم زنجیره‌های پلیمری و محدودیت آزادی حرکت در زنجیره‌های پلیمر در نتیجه‌ی ایجاد پیوند شیمیایی قوی بین نانوذرات و زنجیره‌های پلیمر است.

۳-۶ بررسی خاصیت فتوکاتالیزوری نانو ذرات

رفتار فتوکاتالیزوری نانوذرات SnO_2 ، نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/SnO_2 جهت تخریب محلول متیل‌اورانژ طبق روش گفته شده در بخش ۲-۷ تحت تابش فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. در طیف الکترونی متیل‌اورانژ نوار جذبی ماکزیمم در طول موج ۴۶۴ نانومتر مشاهده شده است. این نوار جذبی به علت وجود پیوند آزو در ساختار متیل‌اورانژ می‌باشد. کاهش جذب محلول در این طول موج نشان‌دهنده‌ی شکسته شدن پیوند آزو می‌باشد. با اندازه‌گیری جذب محلول متیل‌اورانژ در حضور نانوذرات SnO_2 در طول موج ۴۶۴ نانومتر می‌توان از میزان تخریب رنگدانه متیل‌اورانژ مطلع شد. در این راستا از درصد تخریب فتوکاتالیزوری به عنوان معیاری از فعالیت فتوکاتالیزوری استفاده شده است. درصد تخریب فتوکاتالیزوری برای محلول آبکی متیل‌اورانژ در حضور

نانوذرات SnO_2 ، نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلیمری PMMA/SnO_2 در حضور تابش فرابنفش در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۳: نمودار درصد تخریب فتوکاتالیزوری نانوذرات SnO_2 بر حسب زمان

نانوذرات SnO_2 فعالیت فتوکاتالیزوری بالایی دارند؛ درحالی که نانوذرات پوشیده شده با ۳-تری-متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات و PMMA فعالیت فتوکاتالیزوری کمتری دارند. این رفتار به این دلیل است که نانوذرات SnO_2 آب دوست بوده و می تواند مولکول های متیل اورانژ بیشتری از آب جذب کرده و تماس بیشتری با آن داشته باشد. در اثر تابش UV، جفت های الکترون-حفره ایجاد شده در سطح نانوذرات SnO_2 ، موجب تشکیل رادیکال های فعال OH شده که سبب تخریب متیل اورانژ می شود؛ بنابراین درصد تخریب فتوکاتالیزوری افزایش می یابد. درمقابل، نانوذرات اصلاح شده با ۳-تری-متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات آب گریز هستند و روی سطح محلول متیل اورانژ شناور بوده که منجر به کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری می شود. علت کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات اصلاح شده

در این است که زنجیره‌های بلند ۳- (تری‌متوکسی‌سیلیل) پروپیل متاکریلات و پلی (متیل متاکریلات) در سطح نانوذرات مانع جذب مولکول‌های متیل‌اورانژ و همچنین تماس هوا با آن‌ها می‌شود؛ در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل کمتری ایجاد می‌شود و تخریب متیل‌اورانژ کاهش می‌یابد. علاوه بر این، جذب تابش UV به خاطر لایه‌های ۳- (تری- متوکسی‌سیلیل) پروپیل متاکریلات 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 SnO_2 می‌شود. تخریب فتوکاتالیزوری به وسیله‌ی نانوذرات SnO_2 بدون پوشش و اصلاح شده با ۳- (تری‌متوکسی- سیلیل) پروپیل متاکریلات و پیوند یافته با PMMA تحت شرایط یکسان کاملاً متفاوت بوده و فعالیت رنگ‌بری آن بعد از اتصال با ۳- (تری‌متوکسی‌سیلیل) پروپیل متاکریلات و PMMA کاهش می‌یابد.

۷-۳ نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات دی‌اکسید قلع به‌علت دارا بودن خواص گرمایی عالی در نقش تقویت‌کننده‌ی ماتریس پلی (متیل متاکریلات) انتخاب شدند. جهت سنتز نانوکامپوزیت پلیمری، ابتدا نانوذرات دی-اکسید قلع به روش رسوب شیمیایی سنتز و پس از اصلاح سطح نانوذرات با ۳- (تری متوکسی- سیلیل) پروپیل متاکریلات، نانوکامپوزیت SnO_2 / پلی‌متیل متاکریلات به‌روش پلیمراسیون توده‌ای سنتز شد. نتایج آنالیز TGA/DTG و DSC نشان داد که مقاومت حرارتی و دمای انتقال شیشه به‌ترتیب ۲۵ درجه سانتی‌گراد و ۲۰ درجه سانتی‌گراد بهبود یافته است.

در پایان نتایج پایداری حرارتی و دمای انتقال شیشه با دو کار انجام گرفته مقایسه شد که اطلاعات مربوطه در جدول ۳-۱ گردآوری شده است.

جدول ۳-۲: بررسی دمای انتقال شیشه و مقاومت حرارتی در نانوکامپوزیت‌های پلیمری ماده معدنی/پلی(متیل متاکریلات) با روش‌های سنتز متفاوت

مرجع	زمان واکنش	درصد تخریب رنگدانه متیل اورانژ توسط نانوذرات	افزایش مقاومت حرارتی (°C)	افزایش دمای انتقال شیشه (°C)	روش سنتز	غلظت نانو ذرات	نانوکامپوزیت
۴۱	۵۴۰ min	۷۵	۳۴	۲/۲	پلیمریزاسیون حلالی	۴ درصد	Cu/پلی(متیل- متاکریلات)
۴۲	۵۴۰ min	۷۰	۳۰	۱۰	پلیمریزاسیون سوسپانسیون	۵ درصد	NiO/پلی(متیل- متاکریلات)
کار حاضر	۵۴۰ min	۸۵	۲۵	۲۰	پلیمریزاسیون توده‌ای	۵ درصد	SnO ₂ /پلی(متیل- متاکریلات)

مقایسه‌ی داده‌های جدول ۳-۱ نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت پلیمری تهیه شده در این کار پژوهشی، دمای انتقال شیشه را به مقدار بیشتری (۲۰ درجه سانتی‌گراد) و پایداری حرارتی را در دمای پایین تری (۲۵ درجه سانتی‌گراد) و خاصیت فتوکاتالیستی را به مقدار بیشتری (۸۵ درصد) نسبت به سایر کارهای مشابه انجام یافته، افزایش داده است. نانوذرات دی‌اکسید قلع توانسته‌اند سبب بهبود در پایداری حرارتی و دمای انتقال شیشه پلی‌متیل متاکریلات در نانوکامپوزیت پلیمری SnO₂/پلی‌متیل متاکریلات شوند.

۸-۳ آینده نگری

- می‌توان با وارد کردن مقادیر متفاوت از نانوذرات دی‌اکسیدقلع در نقش ماده‌ی تقویت‌کننده به بافت متیل متاکریلات، تاثیر نانوذرات بر این ویژگی پلی(متیل متاکریلات) را مورد بررسی قرار داد.
- بررسی تاثیر سورفکتانت‌های دیگر بر اصلاح سطح دی‌اکسیدقلع.
- بررسی تاثیر غلظت اصلاح‌کننده و دمای واکنش بر اصلاح سطح نانوذرات دی‌اکسیدقلع.

- [1] Thomas S., Zaikov G. E., (2010) "Recent advances in polymer nanocomposites: Synthesis and characterisation" *CRC Press, Leiden.Boston*, pp 1,3.
- [2] Pérez J., Bax L., Escolano C. (2005) " Roadmap report on nanoparticles" *W , W Espana sl, Barcelona*, 1-57.
- [3] Gajendiran J., Rajendran V. (2012) "Different surfactants assisted on the synthesis of SnO₂ nanoparticles and their characterization" *International Journal of Materials Biomaterials Applications*, 1-4.
- [4] Saravanakumar M., Agilan S., Muthukumarasamy N., Marusamy A., Prabakaran K., Ranjitha A., Maheshwari P. U. (2014) "Influence of source concentration on structural and optical properties of SnO₂ nanoparticles prepared by chemical precipitation method" *Indian Journal of Physics*, 88, 831-835.
- [5] Jain K., Shrivastava A., Rashmi R. (2006) "Synthesis and controlling the morphology of SnO₂ nanocrystals via hydrothermal treatment" *ECS Transactions*, 1, 1-7.
- [6] Adnan R., Razana N. A., Rahman I. A., Farrukh M. A. (2010) "Synthesis and characterization of high surface area tin oxide nanoparticles via the sol-gel method as a catalyst for the hydrogenation of styrene" *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57, 222-229.
- [۷] بهاری ع، اشرفی ف، تقوی خ، موسوی ف، زالی ز، غیاثیان ع (۱۳۹۰) " بررسی اثر سورفکتانت و باز در ویژگی های نانوذرات اکسیدنیکل سنتز شده به روش رسوب شیمیایی " همایش ملی نانومواد و نانو تکنولوژی. شاهرود، ۱-۴.
- [8] Tian Z. M., Yuan S. L., He J. H., Li P., Zhang S. Q., Wang C. H., Liu L. (2008) "Structure and magnetic properties in Mn doped SnO₂ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method" *Journal of Alloys and Compounds*, 466, 26-30.
- [۹] حقیقت ش، صدرنژاد س خ (۱۳۹۲) " تولید نانو فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم به روش سل- ژل و لایه نشانی روی الیاف طبیعی " فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد" ۱-۱۲.

[10] Diaz-Flores L. L., Ramirez-Bon R., Mendoza-Galvan A., Prokhorov E., Gonzalez-Hernandez J. (2003) "Impedance spectroscopy studies on SnO₂ films prepared by the sol-gel process" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 1037-1042.

[11] White M. A., Johnson J. A., Koberstein J. T., Turro N. J. (2006) "Toward the syntheses of universal ligands for metal oxide surfaces: Controlling surface functionality through click chemistry" *Journal of the American Chemical Society*, 128, 11356-11357.

[12] Deng Z., Chen M., Wu L. (2007) "Novel method to fabricate SiO₂/Ag composite spheres and their catalytic, surface-enhanced Raman scattering properties" *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 11692-11698.

[۱۳] هاشمی نسب ر، میرعابدینی م، خراسانی م، کلائی م (۱۳۹۱) "اصلاح نانوذرات سیلیکا با متاکریلواکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و بررسی اثر نانوذرات اصلاح شده بر پلیمریزاسیون درجای کوپلیمر استایرن-بوتیل اکریلات" نشریه علمی، پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱-۱۰.

[14] Stojanović D. B., Brajović L., Orlović A., Dramlić D., Radmilović V., Uskoković P. S., Aleksić R. (2013) "Transparent PMMA/silica nanocomposites containing silica nanoparticles coating under supercritical conditions" *Progress in Organic Coatings*, 76, 626-631.

[15] Chen L., Zhu J., Li Q., Chen S., Wang Y. (2007) "Controllable synthesis of functionalized CdS nanocrystals and CdS/PMMA nanocomposite hybrids" *European Polymer Journal*, 43, 4593-4601.

[16] Flesch C., Unterfinger Y., Bourgeat-Lami E., Duguet E., Delaite C., Dumas P. (2005) "Poly (ethylene glycol) surface coated magnetic particles" *Macromolecular Rapid Communications*, 26, 1494-1498.

[17] Ramesh S., Sominska E. (2002) "Synthesis and characterization of submicrospherical silica particles uniformly coated with nanocrystalline yttria stabilized zirconia" *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 61-64.

[18] Liz-Marzán L. M., Giersig M., Mulvaney P. (1996) "Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles" *Langmuir*, 12, 4329-4335.

[۱۹] جوان الماسی م، مهرآبادی ر، فنایی شیخ الاسلامی ط (۱۳۹۱) "بررسی انواع نانو کامپوزیت‌ها و کاربرد آنها در صنایع دریایی و نظامی" اولین همایش ملی توسعه سواحل مکران و اقتدار دریایی جمهوری اسلامی ایران، ۱-۱۲.

[۲۰] مندلی م، یوسفی م (۱۳۹۳) "تعیین محدوده مدول الاستیک نانوکامپوزیت های پلیمری تقویت شده با روش نانولوله های کربنی به روش تحلیلی" مجله مهندسی مکانیک مدرس، ۷، ۵۲-۶۰

[21] Singh R. P., Zhang M., Chan D. (2002) "Toughening of a brittle thermosetting polymer: effects of reinforcement particle size and volume fraction" *Journal of Materials Science*, 37, 781-788.

[22] Krikorian V., Pochan D. J. (2003) "Poly (L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: Fabrication, characterization, and properties" *Chemistry of materials*, 15, 4317-4324.

[23] Finegan I. C., Tibbetts G. G., Gibson R. F. (2003) "Modeling and characterization of damping in carbon nanofiber/polypropylene composites" *Composites Science and Technology*, 63, 1629-1635.

[۲۴] محمدی م، پایان نامه ارشد، (۱۳۹۴) "تهیه، شناسایی و بررسی نانوکامپوزیت پلی استایرن/اکسید نیکل"، دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود، ۹۸ ص.

[۲۵] عباسیان م، یگانه فتحی س، ختایی ع، (۱۳۹۳) "سنتز نانو کامپوزیت پلی(متیل استایرن)/نانو ذرات اکسید روی به روش پلیمریزاسیون درجا(همزمان)" پژوهش نفت، ۴۴-۵۲.

[26] Gałka P., Kowalonek J., Kaczmarek H. (2014) "Thermogravimetric analysis of thermal stability of poly (methyl methacrylate) films modified with photoinitiators" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 1387-1394.

[27] Xu P., Wang H., Tong R., Du Q., Zhong W. (2006) "Preparation and morphology of SiO₂/PMMA nanohybrids by microemulsion polymerization" *Colloid and Polymer Science*, 284, 755-762.

[28] Ding L., Li T., Zhong Y., Fan C., Huang J. (2014) "Synthesis and characterization of a novel nitric oxide fluorescent probe CdS-PMMA nanocomposite via in-situ bulk polymerization" *Materials Science and Engineering*, 35, 29-35.

- [29] Zhu A., Cai A., Yu Z., Zhou W. **(2008)** “Film characterization of poly (styrene-butylacrylate-acrylic acid)–silica nanocomposite” *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 51-58.
- [30] Chen G., Zhou S., Gu G., Yang H., Wu L. **(2005)** “Effects of surface properties of colloidal silica particles on redispersibility and properties of acrylic-based polyurethane/silica composites” *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 339-350.
- [31] Ma J. Z., Hu J., Zhang Z. J. **(2007)** “Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol–gel process” *European Polymer Journal*, 43, 4169-4177.
- [32] Hong R. Y., Fu H. P., Zhang Y. J., Liu L., Wang J., Li H. Z., Zheng Y. **(2007)** “Surface-modified silica nanoparticles for reinforcement of PMMA” *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 2176-2184.
- [33] Džunuzović E., Marinović-Cincović M., Vuković J., Jeremić K., Nedeljković J. M. **(2009)** “Thermal properties of PMMA/TiO₂ nanocomposites prepared by in-situ bulk polymerization” *Polymer Composites*, 30, 737-742.
- [34] Kogej K., Orel Z. C., Žigon M. **(2011)** “Polyol mediated nano size zinc oxide and nanocomposites with poly (methylmethacrylate)” *Express Polymer Letters*, 5, 604-619.
- [35] Zhang H., Li C., Guo J., Zang L., Luo J. **(2012)** “In situ synthesis of poly (methyl methacrylate)/SiO₂ hybrid nanocomposites via grafting onto strategy based on UV irradiation in the presence of iron aqueous solution” *Journal of Nanomaterials*, 2012,1-10.
- [36] Yang F., Nelson G. L. **(2004)** “PMMA/silica nanocomposite studies: Synthesis and properties” *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3844-3850.
- [37] Zhang J., Wang S., Wang Y., Xu M., Xia H., Zhang S., Wu S. **(2009)** “Facile synthesis of highly ethanol-sensitive SnO₂ nanoparticles” *Sensors and Actuators B: Chemical*, 139, 369-374.
- [38] Jiang L., Sun G., Zhou Z., Sun S., Wang Q., Yan S., Xin Q. **(2005)** “Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts” *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 8774-8778.
- [39] Zhou M., Liu Y., Chen J., Yang X. **(2015)** “Double shelled hollow SnO₂/polymer microsphere as a high-capacity anode material for superior reversible lithium ion storage” *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 1068-1076.

[40] Zheng J., Zhu R., He Z., Cheng G., Wang H., Yao K. (2010) "Synthesis and characterization of PMMA/SiO₂ nanocomposites by in situ suspension polymerization" *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 1975-1981.

[۴۱] مقدمی ر، پایان نامه ارشد، (۱۳۹۳) "تهیه، شناسایی و بررسی خواص کامپوزیت پلیمری ناشی از الحاق نانوذره مس (Π) اکسید" دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود، ۵۶ ص.

[۴۲] بابایی ف، پایان نامه ارشد، (۱۳۹۳) "تهیه، شناسایی و بررسی خواص کامپوزیت پلیمری تولید شده با نانو ذره اکسید نیکل (Π)" دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود، ۶۵ ص.

Abstract

In this research Poly(methylmethacrylate) / SnO₂ Polymer Nanocomposite was prepared in three stages. First, SnO₂ was prepared from reaction of SnCl₂.2H₂O with NH₄(OH) in the presence cetyltrimethylAmmoniumBromide (CTAB) as surfactant. Then, the surface of nanoparticles was modified in order to obtain better dispersing and proper compatibility in organic media by 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrilate. These Modified Nanoparticles, were dispersed in methylmethacrylate monomer and through bulk polymerization, nanocomposite Polymethylmethacrylate/SnO₂ nanocomposite was prepared. SnO₂ nanoparticles and polymer nanocomposites were identified and their structures were confirmed by the techniques of Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and Energy-dispersive X-ray (EDA) techniques. Thermal stability of the nanocomposite was assessed by the simultaneous thermal analysis (TG/DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) techniques. studying of nanocomposite compared with Poly(methylmethacrylate).

Keywords: SnO₂ nanoparticles ; 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrilate; polymer nanocomposite; bulk polymerization; Poly(methylmethacrylate; surface modification.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Synthesis and characterization of SnO_2 -poly(methylmethacrylate)
nanocomposite**

Seyede Mahjobe Ghasemi Terojeni

Supervisor:

Dr. Esmail Soleimani

February 2016