

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کامپوزیت پلیمری تقویت شده با نانو ساختارهای مس

نگارنده: رقیه طیبی

استاد راهنما

دکتر اسماعیل سلیمانی

مهر ماه ۱۴۰۰

تقدیم اثر

مقدس ترین واژه مادر لغت نامه دلم، مادر مهربانم که زندگیم را دیون مهر و عطوفت آن می دانم.

پدر، مهربانی مشق، بر دبار و حامی.

بمهرم که نشانه لطف الهی در زندگی من است.

برادر و خواهرم همراهم بهیچکی و پشتوانه های زندگیم

تشکر و قدردانی

پاس بیکران پروردگار یکتا را که، مستیمان بخشید

و به طریق علم و دانش ر، نمونه‌ان شد

همیشنی رهروان علم و دانش مستخرمان نمود و به و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

مراتب پاس صمیمانه خود را خدمت استادانه‌های بزرگوارم، جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی که در تمام مراحل انجام

این پایاننامه، همواره مشوق و پشتیبان من بوده و بار، نمودهای ارزنده و تقدیمی سازنده، را هکشتای اینجانب بوده اند، ابراز

مینمایم.

تعمدنامه

اینجانب **رقیه طیبی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **شیمی معدنی** دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کامپوزیت پلیمری تقویت شده با نانو ساختارهای مس تحت راهنمایی **دکتر اسماعیل سلیمانی** متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است 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 تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک 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 افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، 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، 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 نشر

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

چکیده

در این تحقیق، نانوکامپوزیت مس-گرافن اکسید کاهش یافته (Cu/RGO) با استفاده از عصاره آلوچه در نقش کاهنده از پیش ماده‌های مس(II) نیترات و گرافن اکسید تهیه شد. سپس نانوکامپوزیت Cu/RGO در نقش تقویت کننده به شبکه پلیمری پلی وینیل الکل (PVA) افزوده و نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل-مس-گرافن اکسید کاهش یافته (PVA-Cu-RGO) تهیه شد. در ادامه، نانوکامپوزیت‌ها به وسیله روش‌های متداول نظیر طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، الگوی پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، طیف سنجی مرئی-ماوراء بنفش (UV-Vis) و طیف سنجی رامان (Raman) شناسایی شدند. رفتار حرارتی نانوکامپوزیت‌ها به وسیله آنالیزهای حرارتی TGA-DTA و DSC بررسی شدند. نتایج نشان داد با افزودن تقویت کننده‌ها (نانوذرات مس و گرافن اکسید کاهش یافته) به پلی وینیل الکل، دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت‌ها بهبود می‌یابد.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت پلیمری، گرافن اکسید کاهش یافته، عصاره آلوچه، آنالیز حرارتی، پلی

وینیل الکل، نانوذرات مس

فهرست مطالب

ی	فهرست جداول
ک	فهرست اشکال
۱	فصل ۱: مقدمه و تئوری
۲	۱-۱ فناوری نانو..... ۲
۲	۲-۱ نانوذرات..... ۲
۳	۳-۱ سنتز سبز..... ۳
۴	۱-۳-۱ رویکرد پایین به بالا..... ۴
۵	۲-۳-۱ رویکرد بالا به پایین..... ۵
۵	۴-۱ عصاره گیاهان..... ۵
۶	۱-۴-۱ روش خیساندن..... ۶
۶	۲-۴-۱ روش دم کردن..... ۶
۶	۳-۴-۱ روش پرکولاسیون..... ۶
۷	۴-۴-۱ روش سوکسله..... ۷
۷	۵-۱ آلوچه..... ۷
۸	۶-۱ نانو ذرات مس..... ۸
۹	۷-۱ گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته..... ۹
۱۰	۸-۱ پلیمرها..... ۱۰
۱۰	۹-۱ پلی وینیل الکل..... ۱۰

۱۰-۱ نانوکامپوزیتها ۱۲

۱۱-۱ رفتار حرارتی پلیمرها ۱۳

۱۲-۱ مروری بر پژوهشهای انجام شده ۱۴

فصل ۲: بخش تجربی ۱۷

۱-۲ دستگاهها و مواد مورد استفاده ۱۸

۱-۱-۲ دستگاهها ۱۸

۲-۱-۲ مواد شیمیایی ۱۸

۲-۲ روش تهیه عصاره و نانوذرات ۱۹

۱-۲-۲ تهیه عصاره آلوچه ۱۹

۲-۲-۲ تهیه نانوذرات مس ۱۹

۳-۲-۲ تهیه فیلم پلی وینیل الکل ۱۹

۴-۲-۲ تهیه نانوکامپوزیت PVA/Cu ۲۰

۲-۲-۵ تهیه نانوکامپوزیت پلیمری PVA-Cu-RGO ۲۰

فصل ۳: بحث و نتیجه گیری ۲۱

۳-۱ شناسایی نانوکامپوزیت پلیمری سنتزی ۲۲

۱-۱-۳ طیف UV-Vis ۲۲

۲-۱-۳ طیف FT-IR ۲۳

۳-۱-۳ الگوی پراش XRD ۲۷

۳-۱-۴ تصاویر FE-SEM ۲۸

۳-۱-۵ طیف EDS ۳۲

۶-۱-۳ طیف رامان ۳۳

۳-۱-۷ آنالیز حرارتی TGA-DTA ۳۴

۴۰DSC ۸-۱-۳ آنالیز حرارتی

۴۲ ۲-۳ نتیجه گیری

۴۳ ۳-۳ آینده نگری

۴۴ مراجع

فهرست جداول

۱. جدول ۱-۲: فهرست مواد مورد استفاده ۱۸

فهرست اشکال

۱۰	شکل ۱-۱: گرافن اکسید	۲
۱۱	شکل ۲-۱: پلی وینیل الکل	۳
۲۲	شکل ۱-۳: طیف UV-Vis نانوذرات Cu	۴
۲۴	شکل ۲-۳: طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل	۵
۲۵	شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانوکامپوزیت PVA/Cu	۶
۲۶	شکل ۴-۳: طیف FT-IR نانوکامپوزیت PVA/RGO/Cu	۷
۲۷	شکل ۵-۳: الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت PVA/Cu	۸
۲۸	شکل ۶-۳: الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت PVA/RGO/Cu	۹
۳۰	شکل ۷-۳: تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت PVA/Cu	۱۰
۳۱	شکل ۸-۳: تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت RGO/Cu	۱۱
۳۲	شکل ۹-۳: طیف EDS نانوکامپوزیت های PVA/Cu	۱۲
۳۳	شکل ۱۰-۳: طیف EDS نانوکامپوزیت های PVA-Cu-RGO	۱۳
۳۴	شکل ۱۱-۳: طیف رامان فیلم PVA/RGO	۱۴
۳۶	شکل ۱۲-۳: طیف TGA پلی وینیل الکل	۱۵
۳۸	شکل ۱۳-۳: طیف TGA نانوکامپوزیت PVA/Cu	۱۶
۳۹	شکل ۱۴-۳: طیف TGA نانوکامپوزیت PVA/Cu/RGO	۱۷
۴۰	شکل ۱۵-۳: طیف DSC پلی وینیل الکل	۱۸
۴۱	شکل ۱۶-۳: طیف DSC نانوکامپوزیت PVA/Cu	۱۹
۴۲	شکل ۱۷-۳: طیف DSC نانوکامپوزیت PVA/Cu/RGO	۲۰

فصل ۱ : مقدمه و تئوری

۱-۱ فناوری نانو

فناوری نانو^۱، شاخه‌ای که شامل فیزیک، شیمی، زیست‌شناسی، دارو و علم مواد است. یکی از موضوعات اصلی در علوم نانو، ادغام اصول شیمی سبز^۲ با فناوری نانو است [۱]. ظهور علوم نانو و فناوری نانو استفاده از خواص ضد میکروبی نانوذرات فلزی را ارائه می‌دهد. خاصیت ضد باکتریایی این نانوذرات به دلیل وجود نسبت سطح به حجم بالا و اندازه کوچک است که سطح بالایی را برای تعامل با غشای میکروبی فراهم می‌کند [۲]. موضوع فناوری نانو شامل ویژگی‌های ساختاری مواد با اندازه‌های کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. چنین موادی به نانو ساختارها، نانوکامپوزیت‌ها و نانوذرات گفته می‌شود. ویژگی‌های اصلی نانومواد وابسته به اندازه آنهاست که به دلیل فعالیت استثنایی سطح و خصوصیات الکتریکی، مغناطیسی و نوری و همچنین اشکال در اندازه‌های نانو ایجاد می‌شوند. [۳].

هدف از فناوری نانو این است که، تولید و کاربرد ساختارها، دستگاه‌ها و سیستم‌ها با کنترل اشکال و اندازه‌ی آنها در مقیاس نانومتر را تامین کند. فناوری نانو می‌تواند به حل مشکلات زیست محیطی مانند استفاده کمتر از منابع غیرقابل برگشت، تولید مقادیر کم گازهای گلخانه‌ای، کاهش استفاده از سوخت فسیلی و کاهش آلودگی حمل و نقل و همچنین کاهش آلودگی ناشی از احتراق سوخت کمک کند [۴].

نگرانی‌هایی در مورد تأثیر فناوری نانو بر روی انسان وجود دارد زیرا نانوذرات به راحتی توسط سیستم های زنده قابل جذب هستند. به طور کلی استفاده از نانومواد در محیط زیست منجر به فرآورده های جانبی جدیدی می‌شود که خطراتی را به همراه دارد [۵].

۱-۲ نانوذرات

نانو ذرات^۳ به عنوان پایه‌های اصلی ساختار فناوری نانو در نظر گرفته می‌شوند، که دارای اندازه‌ی کوچک

^۱ Nanotechnology

^۲ Green chemistry

^۳ Nanoparticle

(بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) هستند و یک سطح بزرگ برای تعامل با ترکیبات فراهم می‌کنند. این ذرات به دو گروه تقسیم بندی می‌شوند: نانوذرات آلی و نانوذرات معدنی.

به نانو ذراتی که در ساختار خود عنصر کربن دارند نانو ذرات آلی می‌گویند. مانند نانولوله‌های کربنی، گرافن، گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته. در صورتی که نانو ذرات معدنی فاقد عنصر کربن هستند و شامل نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات فلز نجیب (پلاتین، طلا و نقره)، نانوذرات فلزی (نظیر مس و آهن) و نانوذرات نیمه هادی (نظیر تیتانیوم اکسید و اکسید روی) می‌باشند رایج‌ترین نانوذرات، نانوذرات فلزی هستند. نانوذرات فلزی به دلیل خواص نوری، مغناطیسی و کاتالیزوری متمایز هستند [۶]. خواص نانو ذرات با اندازه، شکل، رنگ و مورفولوژی آن ارتباط دارد. نانوذرات ساخته شده از مواد معدنی دارای ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی هستند. فرمولاسیون نانوذرات با استفاده از سنتز سبز یک رویکرد پیشرفته است که در آن عصاره گیاهی می‌تواند برای استخراج یک ماده غلیظ برای حفاظت از این نانوذرات و ارائه مزایای مختلف درمانی استفاده شود. نانوذرات فلزی در زمینه های مختلف مانند حسگرها، کاتالیزورها و دستگاه‌های ذخیره سازی اطلاعات به کار گرفته می‌شوند. روش- های فعلی تولید نانوذرات اغلب گران هستند و از مواد شیمیایی استفاده می‌کنند که به طور بالقوه برای محیط زیست زیان آور هستند، که این امر باعث توسعه پروتکل‌های "سبز" می‌شود. از میان تمام نانوذرات فلزی، نانوذرات مس با توجه به کاربردهای متنوع خود به عنوان مقاصد الکتریکی، کاتالیزوری، نوری، ضد باکتری و ضد قارچ توجه زیادی به خود جلب کرده اند. علاوه بر این، مس به دلیل در دسترس بودن و ارزان بودن، در مقایسه با فلزات Ag، Au و Pt برای موارد زیادی استفاده می‌شود. مفید بودن مس به عنوان عامل ضد میکروبی برای مدت طولانی شناخته شده است. این خاصیت موثر ضد میکروبی موجب به کارگیری آن در زمینه زیست پزشکی شده است [۷].

۳-۱ سنتز سبز

امروزه روش‌های سنتز سبز مورد توجه محققان قرار گرفته است، زیرا این روش‌ها دارای مزایای زیادی

مانند عوامل تثبیت کننده و پایدار کننده هستند. فرایند سنتز سبز، سازگار با محیط زیست و پایدار است و می تواند در حذف رنگ ها به دلیل استفاده از ظرفیت جذب بالا، هزینه تولید و سمیت کم استفاده شود. سنتز نانوذرات یک نقطه کانونی مهم است که در آن تلاش های مداوم توسط محققان برای پیشرفت های تکنولوژیکی و صنعتی صورت می گیرد [۸].

نانوذرات را می توان با استفاده از روش های مختلف مانند روش های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی سنتز کرد. روش های فیزیکی و شیمیایی شامل تخلیه لیزر، رسوب بخار شیمیایی^۱، پیرولیز، سل - ژل^۲ و احیاء شیمیایی است.

روش های فیزیکی و شیمیایی پر هزینه و خطرناک هستند و نیاز به انرژی زیادی دارند، همچنین زمان انجام آن ها طولانی و فرآیند خسته کننده ای برای جداسازی نانوذرات است و منجر به تولید ترکیبات سمی می شود که بر روی سطح ذرات جذب می شود و اثرات نامطلوب بر سلامت انسان دارد. اساساً، دو مسیر در سنتز نانوذرات با عنوان رویکرد «پایین به بالا»^۳ و رویکرد «بالا به پایین»^۴ وجود دارد، که روش بیولوژیکی یک رویکرد ترکیبی سبز است که می تواند به عنوان یک روش پایین به بالا طبقه بندی شود.

۱-۳-۱ رویکرد پایین به بالا

در رویکرد پایین به بالا اتم های فلزی جمع می شوند و نانوذرات را تشکیل می دهند. یا به عبارتی نانوذرات از واحدهای کوچکتر ساخته می شوند. در این روش سنتز نانوذرات با استفاده از روش های رسوب بخار شیمیایی، سل - ژل و احیاء شیمیایی انجام می شود.

^۱ Chemical vapor deposition

^۲ Sol-gel

^۳ bottom-up design

^۴ Top-down

۱-۳-۲ رویکرد بالا به پایین

در رویکرد بالا به پایین، نانوذرات با کاهش اندازه سنتز می شوند و از مواد توده ای به ذرات ریز متلاشی می شوند. این فرایند را می توان با روش های فیزیکی و شیمیایی از طریق تکنیک های کاهش نور، لیتوگرافی، تبخیر حرارتی و تخلیه لیزر انجام داد. با این حال، برای تهیه نانوذرات، روش سنتز سازگار با محیط زیست و اقتصادی مورد نیاز است [۲]. استفاده از عصاره های گیاهی در واکنش سنتز سبز یکی از شاخه های مهم سنتز نانوذرات است. بر اساس این روش، عصاره گیاهی یک عامل کاهنده در سنتز نانوذرات استفاده می شود. علوم سبز به کاهش قابل توجه زیاده های خطرناک آزاد شده به محیط زیست کمک کرده است.

روش های سبز نقش کلیدی در علوم انرژی و تولید روش های جدید برای ساخت سلول های خورشیدی، سلول های سوختی و باتری ها برای ذخیره سازی انرژی ایفا می کنند [۹].

۱-۴ عصاره گیاهان

مصرف میوه و محصولات آن نه تنها سلامتی فرد را بهبود می بخشد بلکه منجر به کاهش احتمال بیماری های مختلف مانند پیری زودرس، بیماری های قلبی عروقی، سرطان و... می شود. استخراج بخش های فعال از گیاهان با استفاده از حلال های انتخابی از طریق روش های استاندارد صورت می گیرد. فرآورده هایی که از گیاهان به دست می آیند، مخلوط نسبتاً پیچیده ای از متابولیت ها در حالت مایع یا نیمه جامد یا (پس از حذف حلال) به صورت پودر خشک هستند و برای استفاده خوراکی یا خارجی در نظر گرفته شده اند. نانوذراتی که از عصاره گیاهان تهیه می شوند، فعالیت های بیولوژیکی مختلفی دارند. دلیل اصلی استفاده از عصاره های گیاهی طبیعی استفاده از شیمی سبز در سنتز آنهاست، که این عصاره ها مقرون به صرفه، ایمن و دوست دار محیط زیست هستند، سلامتی انسان را به خطر نمی اندازند و ضایعات کمتری تولید می کنند [۱۰]. عصاره گیری از گیاهان و میوه ها با روش های مختلفی از قبیل

خیساندن^۱، دم کردن، سوکسله و پرکولاسیون^۲ انجام می‌شود.

۱-۴-۱ روش خیساندن

در روش خیساندن گیاه مورد نظر را در ظرف مناسب ریخته و مقدار مناسبی به آن حلال اضافه می‌کنند. عمل عصاره‌گیری را در مکانی که از تابش مستقیم نور خورشید محفوظ است، به‌منظور برقراری تعادل غلظت مواد موجود در حلال و گیاه عمل عصاره‌گیری را طی ۳ روز کامل به صورت مکرر در دمای اتاق هم می‌زنند. مخلوط حاصل را سه مرحله سانتریفوژ کرده و در هر مرحله فاز آبی (فاز رویی) جمع‌آوری می‌شود. سپس فازهای آبی جمع‌آوری شده را با کاغذ واتمن صاف می‌کنند. در ادامه حلال توسط حرارت (حداکثر دما ۵۰°C) تبخیر شده و عصاره بدست آمده تا زمان انجام آزمایش در دما ۱۵°C - نگهداری می‌شود.

۲-۴-۱ روش دم کردن

در فرآیند دم‌کردن، گیاه یا میوه‌ی مورد نظر، در مقدار مشخصی آب برای مدت زمان معین جوشانده می‌شود. سپس آن را خنک کرده و صاف می‌کنند. این روش برای استخراج مواد سازنده محلول در آب و مقاوم در برابر حرارت مناسب است. سپس حجم محلول استخراج شده را با جوشاندن به یک چهارم حجم اصلی کاهش می‌دهند. در ادامه، عصاره غلیظ خمیری و به همین ترتیب استفاده می‌شود [۱۱].

۳-۴-۱ روش پرکولاسیون

در این روش، از دستگاه پرکولاتور که اغلب به صورت استوانه‌ای یا قیفی است، استفاده می‌گردد. در قسمت انتهایی این ظرف یک شیر مناسب تعبیه شده است که به وسیله‌ی آن می‌توان سرعت خروج عصاره تهیه شده را تنظیم نمود. جهت انجام عصاره‌گیری، گیاه پودر شده را با مقداری از حلال مورد

^۱ Soaking method

^۲ Percolation

نظر مرطوب نموده و چند ساعت در آن قرار می‌دهند. این عمل، از خشک شدن محتویات گیاهی داخل پرکولاتور جلوگیری می‌نماید. گیاه مرطوب شده را از طریق غربال‌های مخصوص، داخل پرکولاتور عبور می‌دهند. سپس بقیه حلال را بر روی توده گیاهی اضافه کرده به‌طوری که حلال به طور یکنواخت در کل توده گیاهی نفوذ کند. طی زمان ۲۴ الی ۴۸ ساعت عمل پرکولاسیون، در حالی که حلال به طور کامل روی توده گیاهی را پوشانده باشد، انجام می‌شود. بعد از این مدت، ضمن ورود مرتب حلال از بالا عصاره قطره قطره از پرکولاتور خارج می‌شود.

۴-۴-۱ روش سوکسله

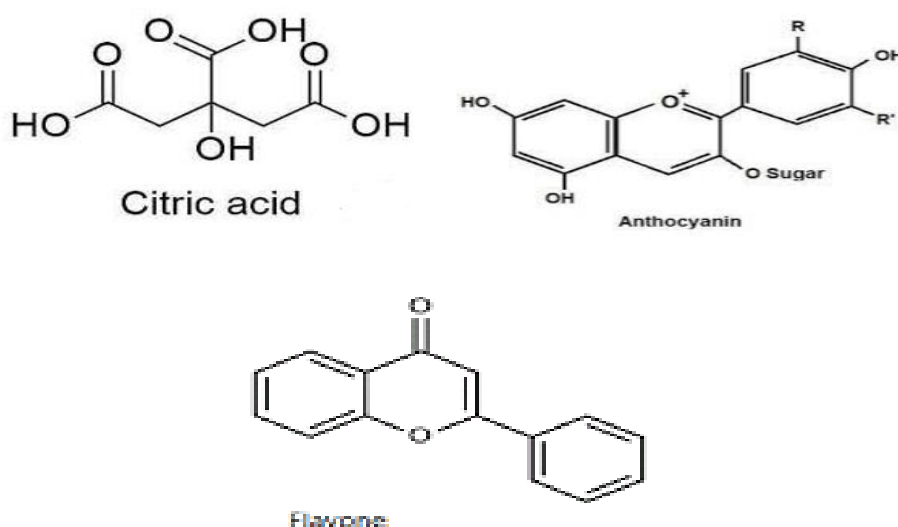
برای عصاره‌گیری در این روش، از دستگاه سوکسله استفاده می‌شود. ابتدا گیاه مورد نظر درون یک محفظه یا بالن تقطیر ریخته شده و به آن حلال اضافه می‌گردد. سپس تا نقطه جوش حلال، حرارت داده می‌شود. در ادامه با تبخیر مرتب حلال از بالن تحتانی، به طور مداوم حلال خالص بر روی ماده گیاهی قرار گرفته و موجب خروج کامل مواد موثر از درون سلول‌های گیاهی می‌گردد. با این دستگاه فقط می‌توان از حلال‌های خالص فرار و یا مخلوطی از حلال‌هایی که دارای نقطه جوش پایینی هستند، استفاده نمود. از این روش به طور کلی برای تهیه عصاره‌ها در مقیاس آزمایشگاهی استفاده می‌گردد. شایان ذکر است که دماهای بالا و مدت زمان طولانی، منجر به تخریب برخی ترکیبات حساس به حرارت در عصاره می‌گردد. از این رو کنترل زمان و دما در فرآیند تقطیر بسیار حائز اهمیت است.

۵-۱ آلوچه

آلوچه^۱ یا گوجه سبز درختی است از تیره‌ی گل سرخیان، میوه‌ای کوچک و آبدار، دارای پوست نازک به رنگ سبز یا سرخ است و یک هسته‌ی سخت دارد. این میوه بومی اروپا و آسیاست و نام علمی آن *Prunus cerasifera* و نام انگلیسی آن blackthorn می‌باشد. علاوه بر این، این ماده حاوی عوامل

^۱ Plums

فعال زیستی فراوانی مانند آنتوسیانین^۱، فلاونوئیدها^۲، کربوهیدرات ها، فنول ها، اسیدهای آلی از جمله اسید سیتریک^۳، مواد معدنی و ویتامین ها است. همچنین، به عنوان یک ترکیب درمانی برای کاهش خطر بیماری های مزمن مانند بیماری های قلبی عروقی و سرطان مورد استفاده قرار می گیرد [۱۲]. در شکل زیر فرمول های ساختاری برخی از ترکیبات موجود در آلوچه مانند سیتریک اسید، آنتوسیانین و فلاون که مسوول کاهش یون مس به نانوذرات مس می باشند، نشان داده شده است.



۱-۶ نانوذرات مس

مس^۴ عنصری با عدد اتمی ۲۹ از عناصر گروه واسطه می باشد که جایگزینی ارزان، برای فلزات گرانبها با طیف گسترده ای از کاربردهای بالقوه در علوم نانو است. مس را می توان به راحتی به اکسیدهای مس Cu_2O (زرد یا قرمز) یا CuO (سیاه) تبدیل کرد. بر خلاف دیگر فلزات مانند نقره و طلا، مس به اکسیداسیون توسط هوا بسیار حساس است. در نتیجه، سنتز نانوذرات مس فلزی معمولاً فضای بدون اکسیژن را می طلبد و همچنین اغلب نیاز است که سنتز در یک محیط کاهنده اتفاق بیفتد. امروزه،

^۱ Anthocyanin

^۲ Flavonoid

^۳ Citric acid

^۴ Copper

سنتزهای نانوذرات مس کاملاً مشخص و یکنواخت امکان پذیر است [۱۳].

۷-۱ گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته

گرافن^۱ یک آلوتروپ کربن است که شامل یک لایه نازک از اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 در یک شبکه‌ی بلوری لانه زنبوری است. گرافن دارای ویژگی‌های منحصر به فرد زیادی از جمله استحکام مکانیکی بسیار بالا، انعطاف پذیری، پایداری حرارتی و رسانایی خوب، سطح ویژه‌ی بزرگ، ضریب یانگ بالا، شفافیت نوری و.... است که با توجه به دارا بودن ویژگی‌های مناسب، گرافن و مشتقات آن در زمینه‌های مختلف علوم پزشکی و فیزیکی کاربرد فراوان دارند [۱۴ و ۱۵].

اکسید گرافن^۲، ساختار لایه‌ای گرافیت است که فاصله‌ی میان این لایه‌ها بیشتر و رنگ آن به دلیل اکسایش روشن تر از گرافیت است. اکسید گرافن در واقع صفحه گرافیتی با گروه‌های عاملی اپوکسی، هیدروکسیل، کربونیل است که وجود این گروه‌ها منجر به خاصیت آبدوستی آن می‌شود. همچنین اکسید گرافن از نظر الکتریکی ناپایدار است و حضور گروه‌های عاملی اکسیژن دار آن را از نظر حرارتی ناپایدار می‌کند.

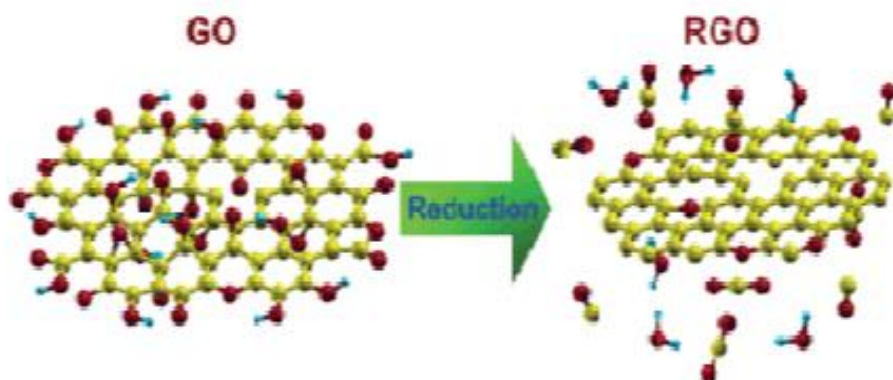
گرافن اکسید کاهش یافته (RGO)^۳ مشتقی از گرافن محسوب می‌شود که معمولاً از کاهش یافتن یا لایه برداری گرافیت به اکسید گرافن و بعد کاهش آن به گرافن با روش‌های مختلف مانند حرارتی، شیمیایی و الکتروشیمیایی تولید می‌شود [۱۶ و ۱۷].

ساختار مولکولی گرافن اکسید GO و گرافن اکسید کاهش یافته RGO در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.

^۱ Graphene

^۲ Graphene oxide

^۳ Reduced Graphene Oxide



شکل ۱-۱: ساختار گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته

۸-۱ پلیمرها

پلیمرها موادی با وزن ملکولی بسیار زیاد هستند که هم در طبیعت وجود دارند و هم به طور مصنوعی تهیه می‌شوند. از اتم‌های هیدروژن و کربن تشکیل شده‌اند و مجموعه‌ای از واحدهای تکرار شونده‌ی به هم متصل هستند. مولکول‌های تکرار شونده، مونومر نامیده می‌شوند. مواد پلیمری در برابر خوردگی مقاوم و تقریباً آبگریز هستند ولی خصوصیات حرارتی‌شان بسیار کمتر از مواد معمولی است. وزن پلیمرها در واحد حجم در مقایسه با فلزات بسیار کم است. پلیمرها به دلیل تراکم کمتر، نسبت سطح به حجم بالایی را ارائه می‌دهند. از پلیمرها و کامپوزیت‌های پلیمری به دلیل سبک بودن، کم هزینه بودن، مقاومت در برابر خوردگی عالی و پردازش آسان و غیره در همه جنبه‌های زندگی روزمره و صنعت بسیار استفاده می‌شود [۱۸ و ۱۹].

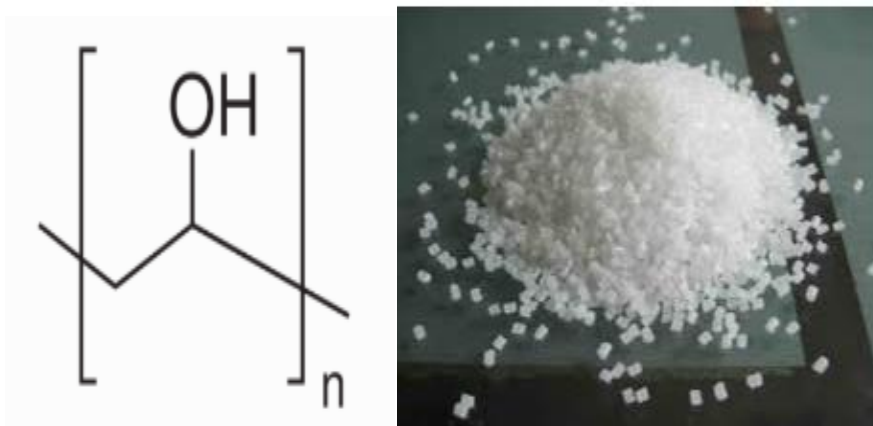
۹-۱ پلی وینیل الکل

پلی وینیل الکل (PVA)^۱ ماده‌ای غیر سمی، آب دوست و زیست سازگار و بسیار قطبی است به راحتی به دی اکسید کربن و آب تجزیه می‌شود، و به طور گسترده‌ای برای کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۰].

^۱ Polyvinyl alcohol

پلی وینیل الکل به طبقه‌ای از پلیمرهای تخریب پذیر تعلق دارد که در طب مدرن برای تولید ایمپلنت و پین های ایمنی و همچنین اجزای جایگزین خون که با انجماد و ذوب شدن محلول های پلیمری ایجاد می شوند، به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرد. همچنین این پلیمر ماده ای با استحکام و ثابت دی الکتریک بالا، ظرفیت ذخیره بار مناسب و خواص الکتریکی و نوری است. این پلیمر نیمه کریستالی است و یکی از ویژگی های مهم پلی وینیل الکل وجود مناطق بلورین و آمورف (بی شکل) است. در کامپوزیت های پلی وینیل الکل به واسطه ی تقویت کننده های رسانا هدایت کامپوزیت پلیمری افزایش می یابد [۲۱].

فیلم پلی وینیل الکل خالص در مقابل نفوذ پذیری گاز مقاومت نشان می دهد و از پایداری شیمیایی خوبی برخوردار است. اما به دلیل خاصیت آب دوست بودن آن، حتی اگر روی سطح مواد غذایی نیز استفاده شود، می توان آن را با آب شستشو و به راحتی از بین برد. علاوه بر این، پلی وینیل الکل در نگهداری مواد غذایی به کار گرفته می شود. بنابراین، محققان پلی وینیل الکل را با سایر مواد، مخلوط کرده اند تا خواص فیلم هایی را که می توانند برای نگهداری مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرند، بهبود بخشند [۲۲]. در شکل ۱-۲ ساختار پودری (الف) و ساختار شیمیایی (ب) پلی وینیل الکل نشان داده شده است.



شکل ۱-۲: (الف) پودر سفید رنگ پلی وینیل الکل (ب) فرمول شیمیایی پلی وینیل الکل

۱-۱۰ نانوکامپوزیت‌ها

کامپوزیت^۱ یا ترکیبی که حداقل یکی از اجزای تشکیل دهنده ی آن ابعادش بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد را نانوکامپوزیت^۲ می‌گویند. نانو کامپوزیت‌ها انواع مختلفی دارند که در زیر به آنها اشاره شده است.

۱- نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری^۳

۲- نانوکامپوزیت‌های پایه فلزی^۴

۳- نانوکامپوزیت‌های پایه سرامیکی^۵

در میان نانوکامپوزیت‌ها بیشترین توجه به نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری معطوف است. یکی از دلایل گسترش نانوکامپوزیت‌های پلیمری، خواص الکتریکی، مکانیکی، حرارتی و کاربردهای زیست محیطی آنها است [۲۳].

نانوکامپوزیت‌های پلیمری عموماً دارای استحکام زیاد، وزن کم، پایداری حرارتی بالا، رسانایی الکتریکی بسیار خوب و مقاومت شیمیایی بالایی هستند. تقویت پلیمرها با استفاده از مواد آلی و معدنی بسیار مرسوم می‌باشد. برخلاف تقویت‌کننده‌های مرسوم که در مقیاس میکرون می‌باشند، در نانوکامپوزیت‌ها، تقویت‌کننده‌ها ذراتی در ابعاد نانومتر می‌باشند. دلیل دوم توسعه نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری و افزایش تحقیقات در این زمینه، کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۳ میلادی است. استحکام و خواص الکتریکی نانولوله‌های کربنی به طور قابل ملاحظه‌ای با نانوالیاف‌های گرافیت و دیگر مواد پرکننده تفاوت دارد. نانولوله‌های کربنی موجب رسانایی و استحکام فوق العاده‌ای در پلیمرها می‌شوند. این دسته از نانوکامپوزیت‌ها به دلیل خواص منحصر به فردی که دارند، به طور گسترده‌ای در صنایع خودرو، هوافضا

^۱ composite

^۲ Nano composite

^۳ Polymer matrix nanocomposites

^۴ Metal matrix nanocomposites

^۵ Ceramic matrix nanocomposites

و بسته بندی مواد غذایی گسترش یافته‌اند. از دیگر کاربردهای نانوکامپوزیت‌های پلیمری پوشش‌های مقاوم به سایش، پوشش‌های مقاوم به خوردگی، حسگرها، آسترهای مقاوم در دمای بالا و غشاهای جداسازی گازها و سیالات نفتی می‌باشد. فاز تقویت کننده که در نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود، شامل نانوذرات، نانوصفحات، نانوالیاف و همچنین نانولوله‌ها می‌باشد. نانوذرات بیشترین کاربرد را به عنوان ماده تقویت کننده در نانوکامپوزیت‌ها دارند. نانوذره‌هایی که در تهیه اغلب نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود، از نوع خاک رس می‌باشند [۲۴].

۱۱-۱ رفتار حرارتی پلیمرها

مطالعه رفتار حرارتی شامل: دمای ذوب شدن، دمای بلورینگی و دمای نرم شدن است که توسط آزمون TGA^۱ و آزمون DSC^۲ انجام می‌شود. در آزمون TGA نمونه‌ها تحت تاثیر درجه حرارت در بازه ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت حرارتی ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه در محیط نیتروژنی قرار می‌گیرند و در نهایت کاهش وزن نمونه‌های کامپوزیتی به عنوان شاخص پایداری حرارتی ثبت می‌شود. در آزمون DSC نمونه‌ها تحت تاثیر درجه حرارت در بازه ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت حرارتی ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه در محیط نیتروژنی قرار می‌گیرند و نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در شرایطی که به آن اشاره شد، نگه داشته می‌شوند، سپس نمونه‌ها در دمای معین با سرعت حرارتی ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه خنک می‌شوند و دمای ذوب شدن و دمای نرم شدگی نمونه‌های کامپوزیتی ثبت می‌شود [۲۵]. هدایت حرارتی مواد پلیمری بسیار کمتر از فلزات است و به همین دلیل پلیمرها به عنوان عایق عمل می‌کنند. از طرف دیگر، ضریب انبساط حرارتی پلیمرها بیشتر از فلزات است که برای گرم کردن حرارت مبتنی بر دمای میانی مانند رادیاتورها، کندانسورها، اواپراتورها و سینک‌های الکترونیکی مناسب است. هدایت حرارتی مواد پلیمری با تقویت، به وسیله‌ی برخی از پرکننده‌های رسانا

^۱ Thermo Gravimetric Analysis

^۲ Differential Scanning Calorimetry

که تمایل به تشکیل کامپوزیت‌های رسانای گرمایی جدید با خواص مکانیکی و حرارتی خوب دارند، بهبود می‌یابد. به طور کلی، پرکننده‌های کربن از جمله گرافیت طبیعی، گرافن، نانو لوله کربن هدایت حرارتی بهتری را در مقایسه با سایر پرکننده‌ها نشان می‌دهند. انتخاب پرکننده باید بر اساس کاربرد، توانایی ساخت و هزینه انجام شود [۲۶].

۱۲-۱ مروری بر پژوهش‌های انجام شده

خانی و همکارانش در سال ۲۰۱۸ نانو ذرات مس را با استفاده از عصاره‌ی میوه کنار یا سدر (Ziziphus spina christi) در نقش کاهنده تهیه کردند. تغییر رنگ محلول از سبز تیره به قرمز آجری نشان دهنده سنتز نانو ذرات مس بود. همچنین فعالیت ضد میکروبی نانو ذرات مس و عصاره میوه در برابر باکتری‌های بیماری‌زا بررسی شد [۲].

تانگ^۱ و همکارانش خواص مکانیکی، حرارتی و محافظت در برابر اشعه ماوراء بنفش نانوکامپوزیت‌های پلی (وینیل الکل)/فلز-آلی را بررسی کردند. نتایج نشان داد که افزودن HKUST به دلیل توزیع همگن HKUST و برهمکنش‌های سطحی قوی بین PVA و HKUST باعث افزایش قابل توجهی در پایداری حرارتی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PVA شد. همچنین نانوکامپوزیت‌های PVA/HKUST-1 توانایی محافظت در برابر اشعه ماوراء بنفش و همچنین عبور نور مرئی رضایت‌بخشی را نشان دادند که نشان داد نانوذرات HKUST-1 می‌توانند به عنوان یک جاذب خوب UV در نانوکامپوزیت‌ها عمل کنند [۲۷].

الغنیم^{۲۲} هدایت الکتریکی، مورفولوژی و مکانیکی پلی وینیل الکل بارگذاری شده با نانولوله‌های کربنی تک جداره (SWCNT) را بررسی کرد. خواص مکانیکی در مقایسه با فیلم PVA خالص پس از افزودن SWCNT ها به طور قابل توجهی بهبود و افزایش یافت. همچنین، مورفولوژی فیلم‌های تهیه شده بر

^۱ Tang

^۲ Alghunaim

اساس TEM نشان داد که SWCNT ها به خوبی در ماتریس‌های PVA توزیع می‌شوند و حداکثر مقدار رسانایی الکتریکی هنگام افزودن CNT ها در ۵ مگاهرتز مشاهده شد. [۲۸].

نصرالله زاده و همکاران در سال ۲۰۱۷ نانو ذرات مس را با استفاده از عصاره برگ چغندر که یک روش سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه بود، سنتز کردند و فعالیت کاتالیزوری نانوذرات با آلدئیدهای عصاره به عنوان حلال سبز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان‌دهنده کاهش یون‌های Cu^{2+} به Cu^0 با ثبات بالا و بدون هیچ ناخالصی است [۲۹].

سنتز نانو ذرات نقره با استفاده از عصاره آلو و سدیم سیترات به عنوان عوامل کاهنده با مورفولوژی و اندازه های مختلف توسط محقق و همکارانش انجام شد. نانو ذرات نقره سنتز شده با هر دو روش شیمیایی و سبز دارای مورفولوژی تقریباً کروی و ساختار کریستالی با اندازه ذرات ۲۰ تا ۵۰ نانومتر بود [۱۲].

وانگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۹ نانو کامپوزیت پلیمری پلی متیل سیلوکسان/گرافن را با پوشش سیلیس تهیه و خواص الکتریکی و حرارتی آن را بررسی کردند. نشان دادند، به علت پوشش سیلیس عایق، سازگاری خوب بین اجزا، پیوند سطحی قوی، پراکندگی یکنواخت و مسیرهای انتقال حرارت با راندمان بالا، نانو کامپوزیت پلیمری دارای هدایت حرارتی بالا و عایق الکتریکی رضایت بخشی هستند [۳۱].

ژانگ^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۸ نانو کامپوزیت پلی وینیل الکل را توسط نانولوله های کربنی تهیه کردند و هدایت التریکی و مکانیکی کامپوزیت را بررسی کردند و نشان دادند که پرکننده‌های کربنی در مقایسه با پرکننده‌های سرامیکی، هدایت حرارتی و رسانایی الکتریکی بسیار بالا برای ساخت کامپوزیت‌های پلیمری هستند. [۳۲].

کاشاپ^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۶ نانو کامپوزیت پلیمری PVA/GO را تهیه کردند و خواص مکانیکی

^۱ wang

^۲ Zhang

^۳ Kashyap

و الکتریکی PVA خالص را با نانو کامپوزیت تهیه شده بررسی کردند و نشان دادند که کامپوزیت های PVA - rGO نیز مقاومت کششی بهتری نسبت به فیلم های PVA خالص از خود نشان دادند. اما نسبتاً کمتر از کامپوزیت های PVA-GO هستند. که دلیل آن توزیع همگن پرکننده ها و برهم کنش های سطحی قوی (پیوندهای هیدروژنی) بین پرکننده ها و پلیمر نسبت داده شد [۳۳].

شامی^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۹ نانو ذرات مس را در سطح پلی وینیل الکل نشاندهند و بعد از تشکیل نانو کامپوزیت پلیمری PVA/Cu با روش کاهش شیمیایی، خواص مکانیکی و حرارتی آن بررسی شد. رفتار حرارتی نانو کامپوزیت PVA/Cu با استفاده از دستگاه DSC از دمای اتاق تا ۵۵۳k مورد مطالعه قرار گرفت فیلمهای نانوکامپوزیت PVA/Cu با موفقیت به روش احیای شیمیایی تهیه شد. مطالعات DSC نشان داد که دمای انتقال شیشه (Tg) نانوکامپوزیت PVA/Cu با افزایش دمای حرارتی از (۳۳۳ به ۴۲۳K) افزایش یافت. این به دلیل اثرات محصور شدن کوانتومی نانوذرات مس است. با افزایش دمای حرارتی، نقطه ذوب و تبلور لایه های نانوکامپوزیتی افزایش یافت. این به افزایش برهمکنش های درون مولکولی و بین مولکولی در ساختار پلی وینیل الکل نسبت داده می شود. به طور چشمگیری خواص مکانیکی نانوکامپوزیت را افزایش داد. استحکام کششی و مدول یانگ در مقایسه با PVA خالص به طور قابل توجهی افزایش یافته است که به دلیل افزایش اتصال عرضی در داخل نانوکامپوزیت با افزایش دمای حرارتی است [۳۴].

^۱ Shamy

فصل ۲ : بخش تجربی

۱-۲ دستگاه‌ها و مواد مورد استفاده

۱-۱-۲ دستگاه‌ها

طیف‌های الکترونی توسط دستگاه طیف سنج مرئی- ماوراء بنفش شیمادزو مدل Unico S-2150 UV ثبت شده است. طیف‌های مادون قرمز با استفاده از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوری مادون قرمز مدل AVATAR از شرکت Thermo ساخت کشور آمریکا ثبت شد. الگوی پراش پرتو اشعه ایکس نمونه‌های پودری توسط دستگاه PW1730 با لامپ مس ثبت شد. جهت بررسی اندازه و مورفولوژی سطوح نانوکامپوزیت، از میکروسکوپ الکترونی روبشی محصول شرکت TESCAN جمهوری چک استفاده شد. طیف‌های رامان توسط دستگاه طیف سنج رامان مدل Raman-532-Cui محصول شرکت Avantes با طول موج ۵۳۲ نانومتر ثبت شد. با استفاده از دستگاه TGA و DSC، مدل Q600 ساخت کشور آمریکا طیف TGA نمونه ثبت شد. به منظور جدا کردن ذرات سوسپانسیونی موجود در محلول، از سانتریفیوژ^۱ شرکت Hastaran Teb استفاده شد. جهت گرم کردن و هم‌زدن محلول، از همزن مغناطیسی شرکت هیدولف مدل MR Hei-Standard ساخت کشور آلمان استفاده شد. حمام بن ماری^۲ مورد استفاده از شرکت شیماز بود. به منظور خشک کردن نانوذرات از آون مدل BM 55 E ساخت شرکت فن‌آزما گستر و آون خلا^۳ مدل ۶۴-۷۵ استفاده شد. برای توزین مواد از ترازوی Sartorius مدل A200s استفاده شد.

۲-۱-۲ مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از نمایندگان شرکت‌های مرک^۴ و آلدریچ در ایران خریداری شد. مواد استفاده شده در جدول ۱-۲ فهرست شده‌اند.

جدول ۱-۲: فهرست مواد مورد استفاده

^۱ Centrifuge

^۲ Steam Bath

^۳ Vacuum oven

^۴ Merck Group

نام	فرمول مولکولی	علامت اختصاری	درصد خلوص
مس نیترات	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	_____	۱۰۰
پلی وینیل الکل	$(-\text{CH}_2\text{CHOH}-)_n$	PVA	۹۷/۵
گرافن اکسید	-----	GO	۹۹
سدیم دو دسیل سولفات	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$	SDS	۱۰۰

۲-۲ روش تهیه عصاره و نانوذرات

۲-۲-۱ تهیه عصاره آلوچه

عصاره گیری با روش دم کردن انجام شد. به این صورت که ابتدا ۵۰۰ گرم میوه آلوچه را با ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر شسته و پس از خارج کردن هسته های آن مابقی میوه را در داخل بشر قرار داده و تحت دمای ۶۰ درجه سانتیگراد طی یک ساعت قرار گرفت. سرانجام با صاف کردن محلول آبکی عصاره تهیه و در یخچال آزمایشگاه نگهداری شد.

۲-۲-۲ تهیه نانوذرات مس

یک گرم مس (II) نیترات سه آبه (۵/۳۳ میلی مول) در ۹۰ میلی لیتر آب مقطر طی مدت ۱۰ دقیقه روی تکان دهنده (شیکر) قرار گرفت تا محلول یکنواخت به دست آمد. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول عصاره غلیظ آلوچه در نقش کاهنده به آن اضافه شد و طی ۵ ساعت در حمام بن ماری با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد و رسوبات به دست آمده توسط سانتریفیوژ جدا شد و طی سه مرحله با ۱۵ میلی لیتر آب مقطر شسته شدند. رسوب حاصل در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شد [۳].

۲-۲-۳ تهیه فیلم پلی وینیل الکل

دو گرم پلی وینیل الکل (۴۵/۴ میلی مول) به ۵۰ میلی لیتر آب با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد اضافه شد

محلول به دست آمده، به مدت دو ساعت درون حمام آب با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد با همزن مغناطیسی هم زده شد در نهایت محلول شفاف حاصل به شیشه ساعت منتقل شد و در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [۲۱].

۲-۲-۴ تهیه نانوکامپوزیت PVA/Cu

یک گرم پلی وینیل الکل (۲۲/۷۰ میلی مول) به ۵۰ میلی لیتر آب اضافه شد و طی یک ساعت درون حمام آب با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. با کاهش دمای حمام به ۶۰ درجه سانتیگراد، ۰/۳ گرم مس (II) نیترات (۱/۵۹ میلی مول) حل شده در ۵ میلی لیتر آب به محلول پلی وینیل الکل اضافه شد و در ادامه ۱۰ میلی لیتر عصاره آلوچه و ۰/۲ گرم سدیم دودسیل سولفات (SDS) (۰/۶۹ میلی مول) افزوده شد و به مدت یک ساعت در حمام آب با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار حرارت داده شد و در نهایت به شیشه ساعت انتقال یافت و پس از خشک کردن در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت، فیلم نازکی با ضخامت ۱۰ میلی متر از آن تهیه شد.

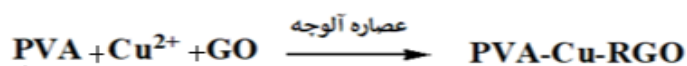
۲-۲-۵ تهیه نانوکامپوزیت پلیمری PVA-Cu-RGO

۱/۲ گرم پلی وینیل الکل (۲۷/۲۴ میلی مول) به ۴۰ میلی لیتر آب در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد افزوده و سپس به درون حمام آب با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد تحت همزن مغناطیسی حرارت داده شد. ۰/۳ گرم مس (II) نیترات سه آبه (۱/۵۹ میلی مول) حل شده در ۵ میلی لیتر آب به محلول پلی وینیل الکل اضافه شد. سپس ۰/۰۳ گرم گرافن اکسید پخش شده در ۳۰ میلی لیتر آب، به محلول قبلی اضافه شد. در نهایت ۱۰ میلی لیتر عصاره و ۰/۰۴ گرم SDS (۰/۱۳ میلی مول) به مخلوط افزوده شد و به مدت یک ساعت در حمام آب با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد و سرانجام جهت تهیه فیلم نازکی با ضخامت ۱۰ میلی متر از آن به شیشه ساعت انتقال یافت و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک شد.

فصل ۳ : بحث و نتیجه گیری

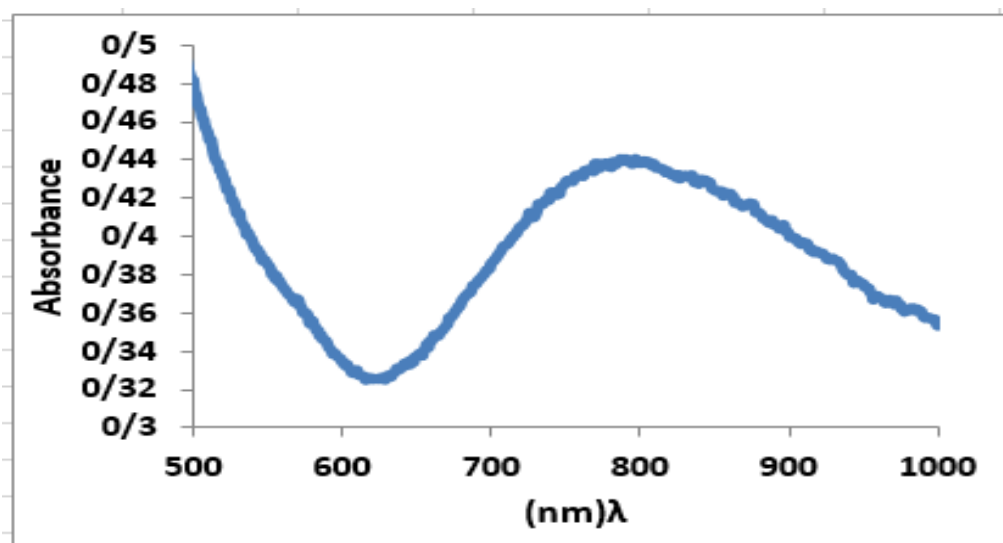
۳-۱ شناسایی نانوکامپوزیت پلیمری سنتزی

از واکنش محلول مس (II) نیترات با عوامل کاهنده موجود در عصاره آلوچه نظیر ویتامین C، اسید سیتریک در مجاورت گرافن اکسید، نانوکامپوزیت مس-گرافن اکسید کاهش یافته (RGO-Cu) به دست آمد. عوامل کاهنده موجب کاهش یون Cu^{2+} به نانوذرات Cu و نیز کاهش گرافن اکسید (GO) به گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) می گردد و همزمان در داخل بافت پلی وینیل الکل (PVA) تثبیت می گردند. نانوکامپوزیت پلیمری سنتزی، با استفاده از تکنیک های دستگاهی FT-IR، FE-SEM، TGA، EDS، RAMAN و UV-Vis شناسایی و از لحاظ مورفولوژی، اندازه، ساختار و عناصر سازنده مورد بررسی قرار گرفتند.



۳-۱-۱ طیف UV-Vis

طیف UV-Vis محلول سوسپانسیونی نانو ذرات مس در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود جذب ماکزیمم در طول موج ۷۷۰ نانومتر مربوط به روزنانس پلاسمای سطحی نانو ذرات مس است. این داده نشان دهنده ی تشکیل نانوذرات مس در واکنش با عصاره آلوچه می باشد.

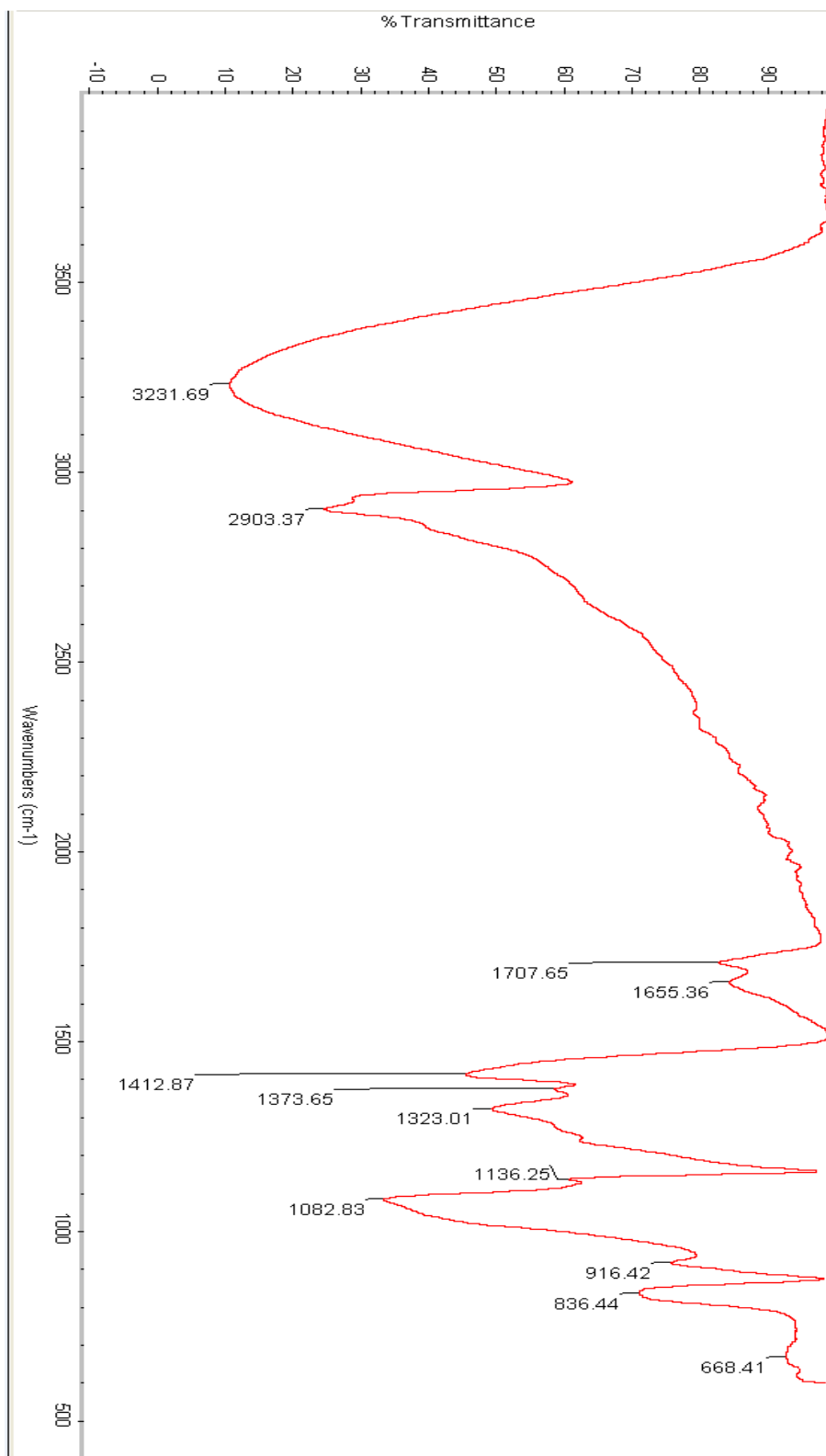


شکل ۱-۳: طیف UV-Vis سوسپانسیونی از نانوذرات Cu

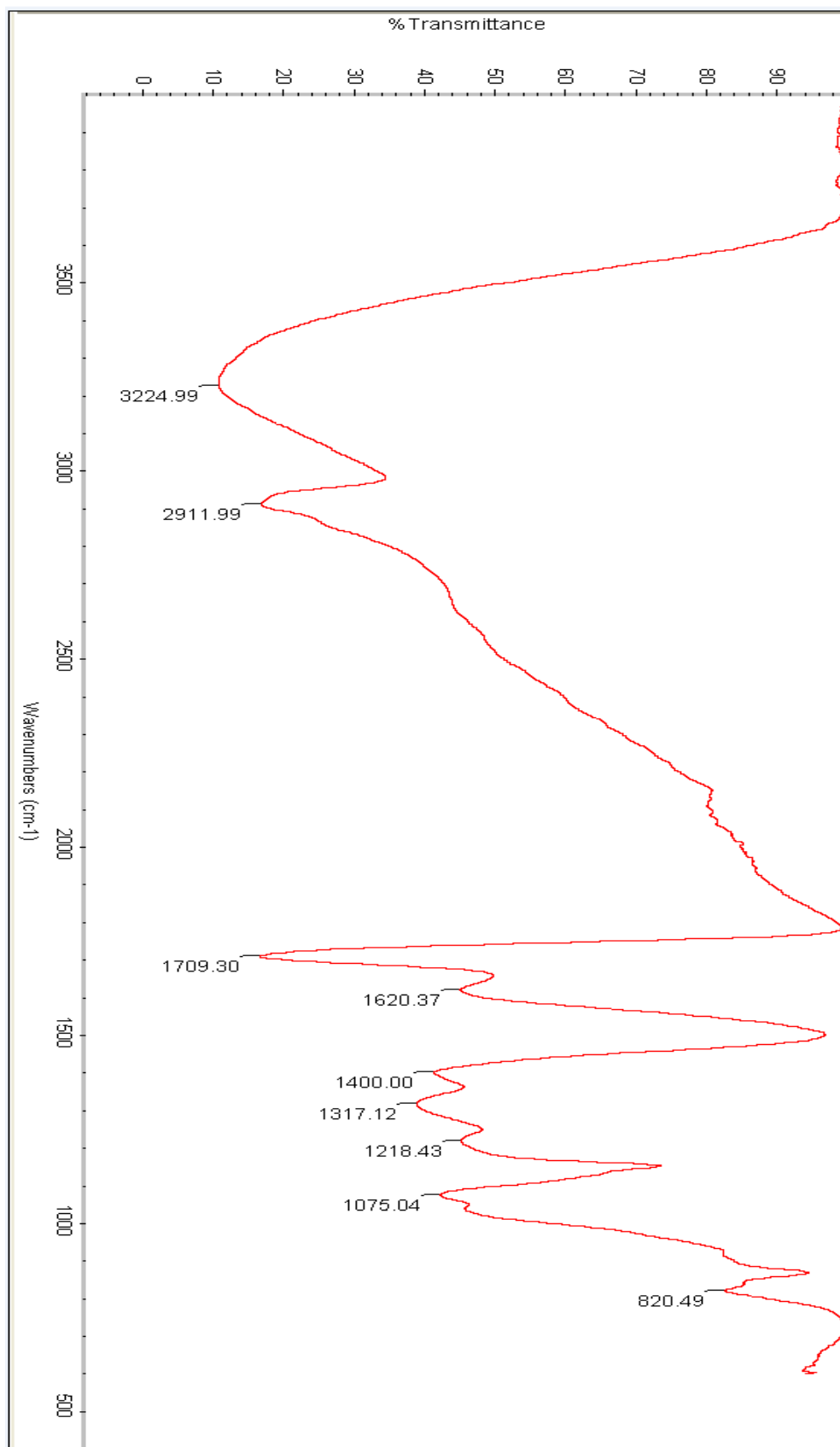
۳-۱-۲ طیف FT-IR

طیف سنجی FT-IR یکی از پرکاربردترین روش‌ها در شناسایی کیفی مولکول‌های مختلف، تعیین ساختار مولکولی گونه‌ها (مخصوصاً گونه‌های آلی) و شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار یک ترکیب می‌باشد [۳۵]. به منظور بررسی ساختار شیمیایی و نوع گروه‌های عاملی در ساختار نانوکامپوزیت پلیمری سنتزی از طیف سنجی FT-IR استفاده شده است.

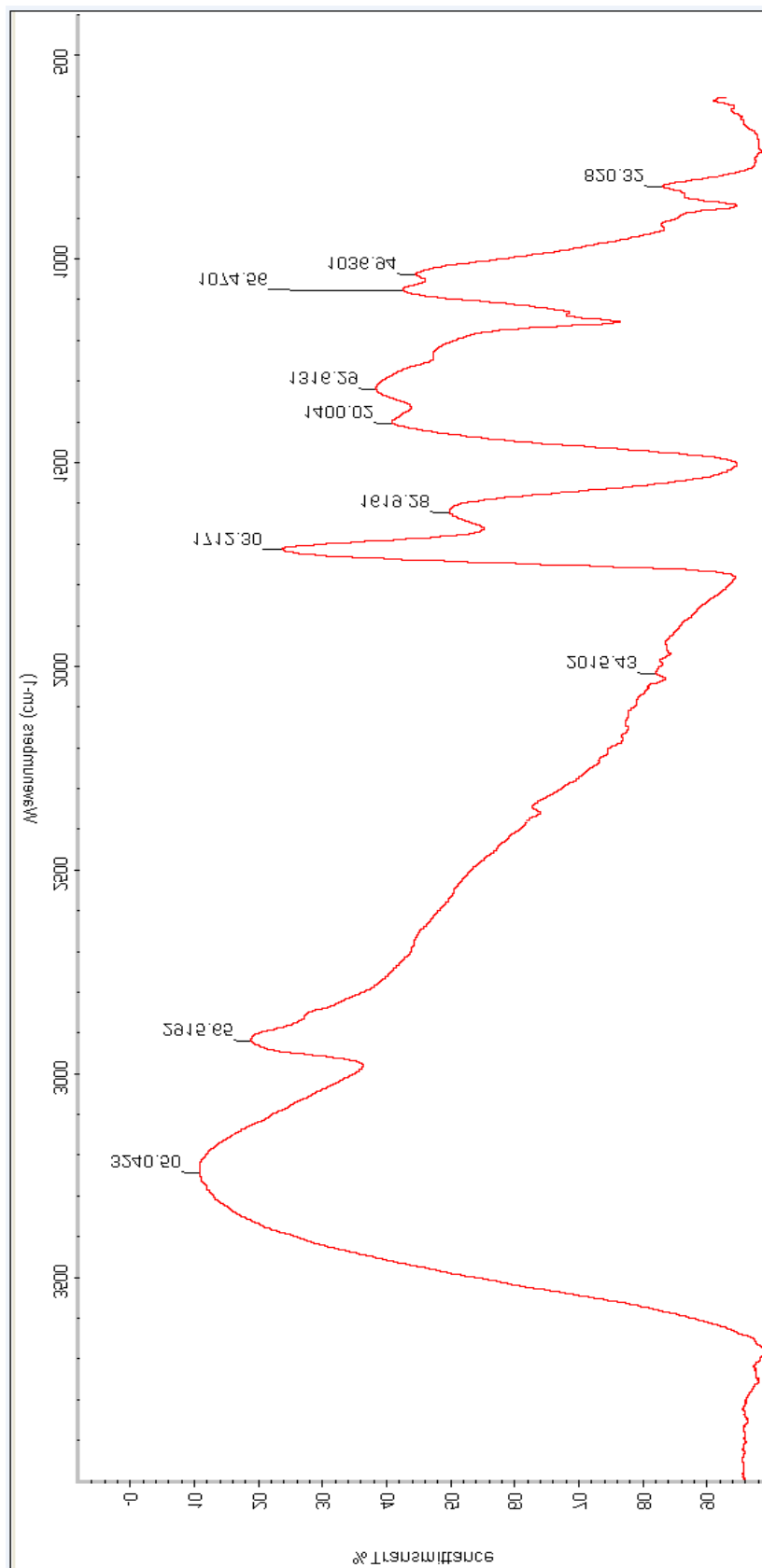
طیف FT-IR مربوط به پلی وینیل الکل (PVA) و نانوکامپوزیت‌های PVA/Cu و PVA-Cu-RGO به ترتیب در شکل‌های ۲-۳، ۳-۳، ۳-۴ نشان داده شده است. پیک پهن ظاهر شده در ناحیه 3231 cm^{-1} در در طیف FT-IR پلی وینیل الکل مربوط به ارتعاش کششی OH- بواسطه پیوند هیدروژنی مولکولی می‌باشد. نوار موجود در ناحیه 2903 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی CH نسبت داد. علاوه بر این پیک‌ها در طیف FT-IR نانوکامپوزیت‌های PVA/Cu و PVA-Cu-RGO، پیک در ناحیه 1707 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل (C=O) در گرافن اکسید است. پیک‌ها در ناحیه‌ی 1323 cm^{-1} و 1655 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O و C=O در حلقه فنولی می‌باشد. نوارهای ظاهر شده در 1655 cm^{-1} مربوط به C=C حلقه آروماتیک می‌باشد. حضور این پیک‌ها بیانگر تثبیت گروه‌های فنولی موجود در عصاره بر سطح نانوکامپوزیت‌های PVA/Cu و PVA/Cu/RGO می‌باشد زیرا همواره اندکی عصاره در ترکیب تهیه شده وجود دارد. [۳۶ و ۳۷].



شكل ٣-٢: طيف FT-IR بولي وينيل الكحل



شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانوکامپوزیت PVA/Cu

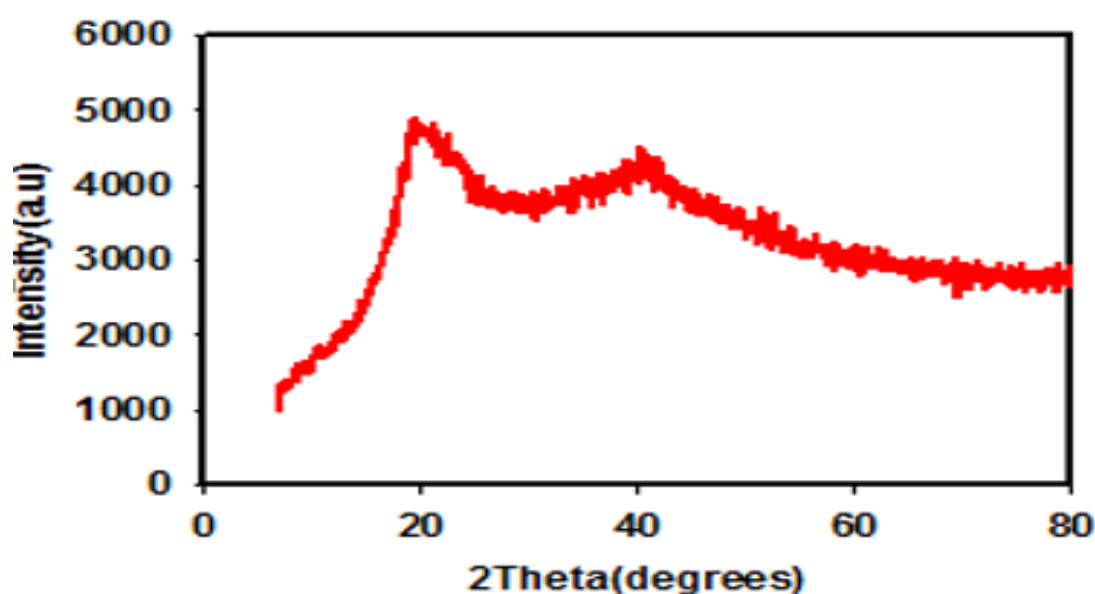


شکل ۳-۴: طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلیمری PVA-Cu-RGO

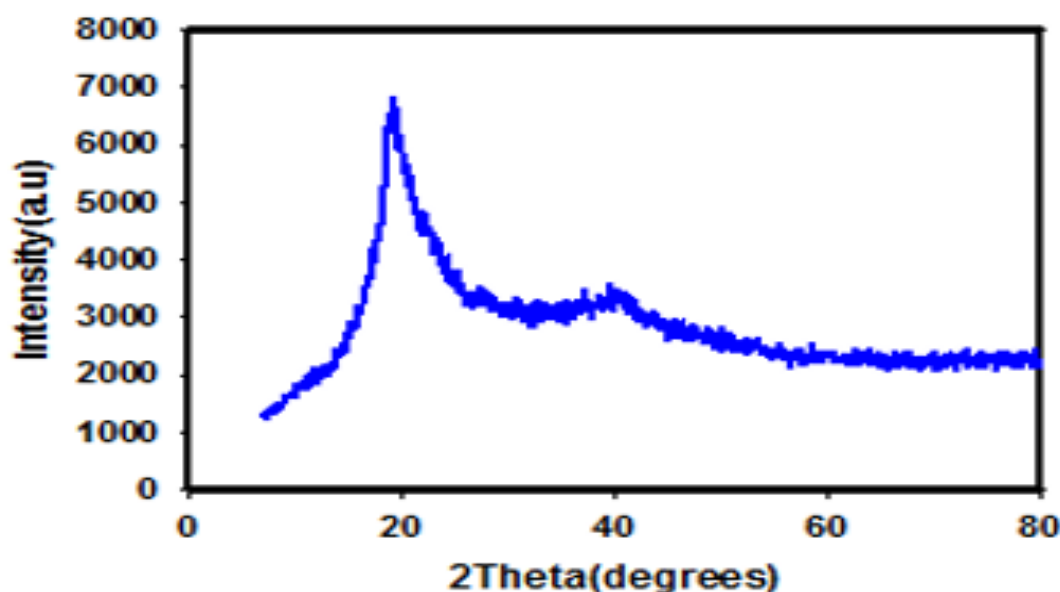
۳-۱-۳ الگوی پراش XRD

به منظور مطالعه ویژگی‌های بلوری ترکیبات، از جمله ساختار و فاز بلوری، نظم هندسی و نقص شبکه بلوری، الگوی پراش XRD به کار برده می‌شود. از این روش، برای بررسی ویژگی‌های نمونه‌های سنتزی استفاده می‌شود.

الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت‌های PVA/RGO و PVA-RGO-Cu توسط دستگاه پراش پرتو ایکس و در بازه صفر تا ۸۰ درجه ثبت شد، که به ترتیب در شکل‌های ۳-۵ و ۳-۶ نشان داده شده است. قله پراش در ۴۳/۳ درجه مربوط به بلندترین پیک در فاز بلوری فلز مس است. قله پراش پهن در ۱۹/۸ درجه مربوط به ماتریس پلیمری (PVA) است [۴]. این نتایج همچنین نشان می‌دهد که با الحاق گرافن اکسید کاهش یافته در نانوکامپوزیت PVA-Cu تغییری در ساختار فازی مس و پلیمر ایجاد نمی‌شود.



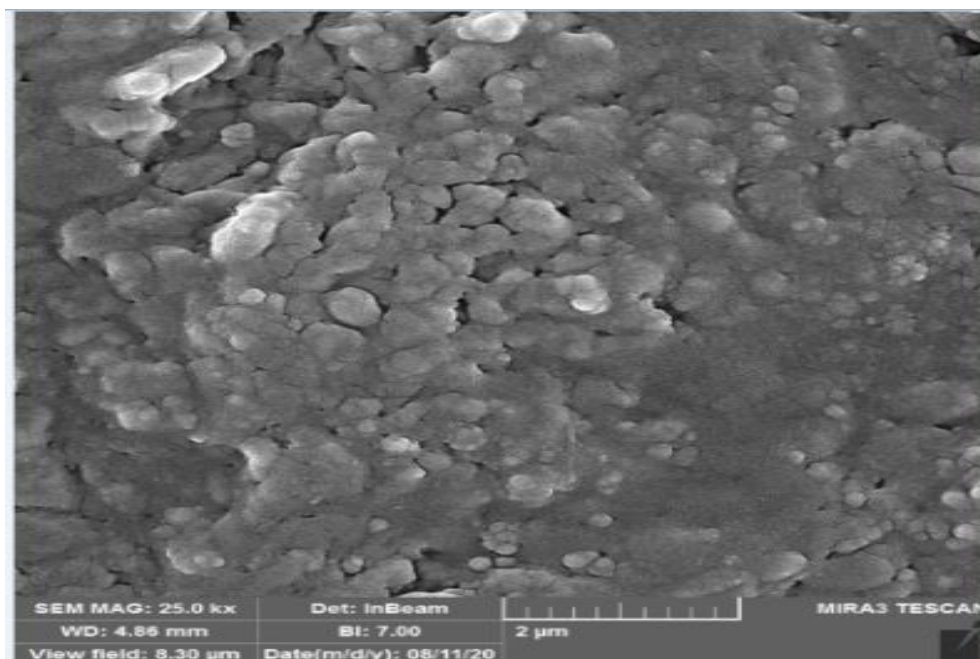
شکل ۳-۵: الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت PVA/Cu



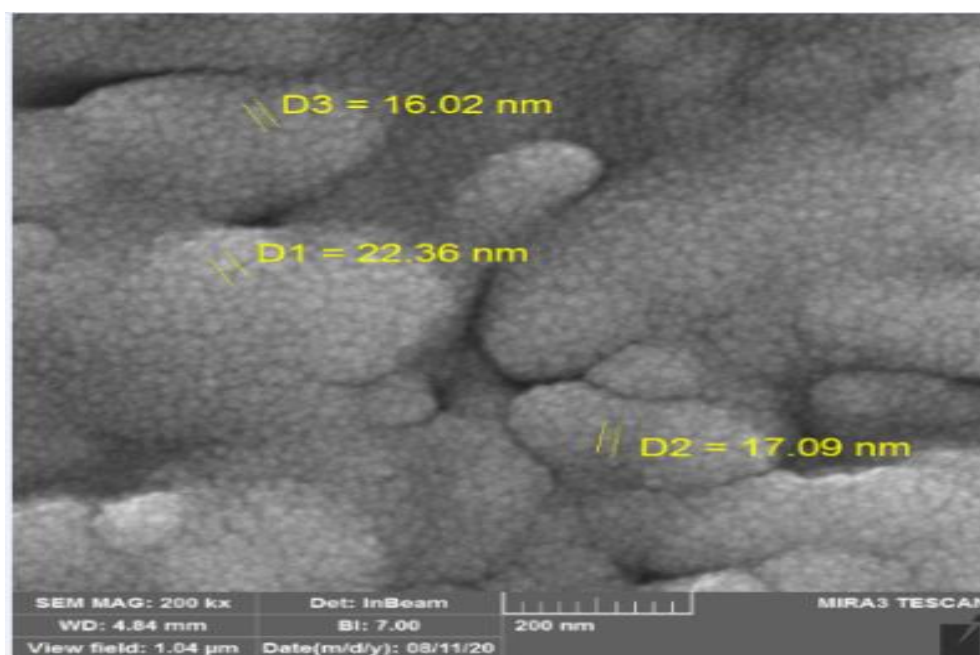
شکل ۳-۶: الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت پلیمری PVA-RGO-Cu

۳-۱-۴ تصاویر FE-SEM

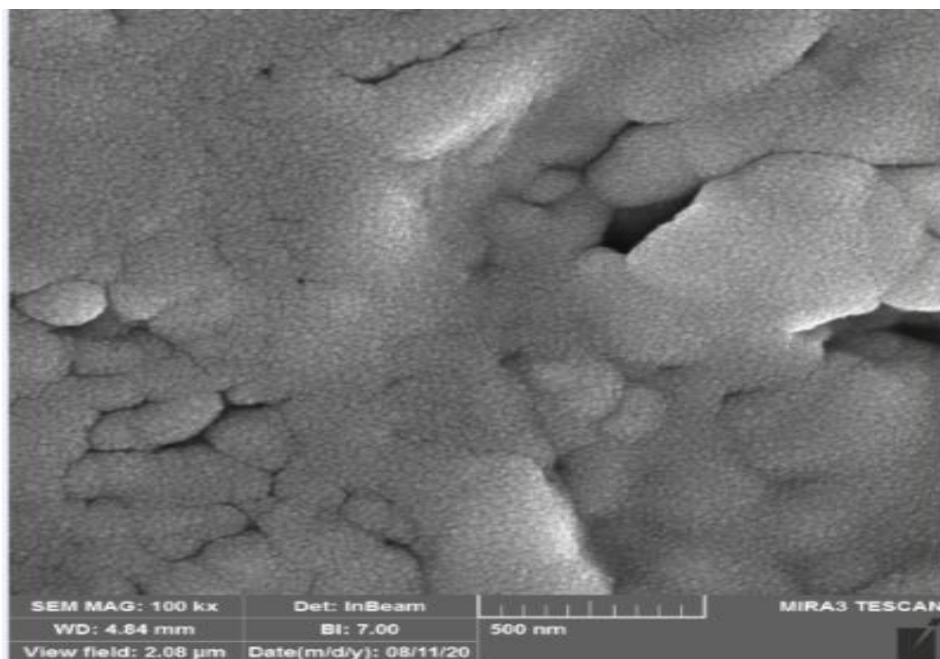
به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات، تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت‌های PVA/Cu با بزرگنمایی ۲ میکرومتر، ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر به ترتیب در شکل‌های ۳-۷، ۳-۸ و ۳-۹ و همچنین تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت‌های PVA-Cu-RGO با بزرگنمایی ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر ثبت و به ترتیب در شکل‌های ۳-۱۰، ۳-۱۱ و ۳-۱۲ نشان داده شده است. تصاویر نشان می‌دهد که نانوذرات به صورت کروی و غیریکنواخت پراکنده شده‌اند. این تصاویر نشان دهنده تثبیت نانوذرات مس و گرافن اکسید کاهش یافته بر بافت پلی وینیل الکل است. اندازه متوسط ذرات برای نانوکامپوزیت PVA/Cu برابر با ۱۸ نانومتر و برای نانوکامپوزیت پلیمری PVA-Cu-RGO برابر با ۲۴ نانومتر است.



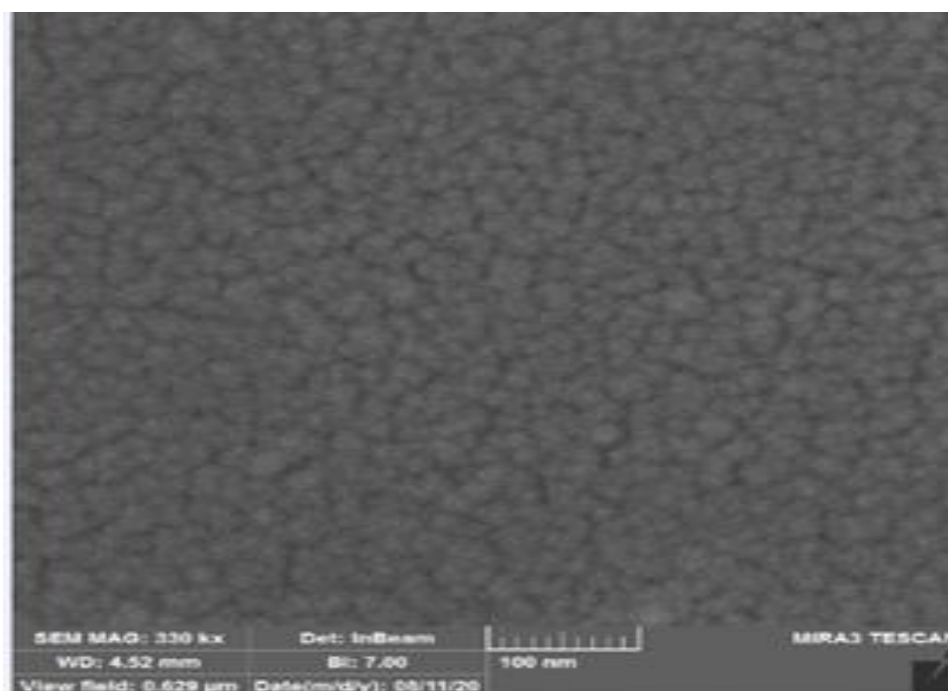
شکل ۳-۷: تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت PVA/Cu با بزرگنمایی ۲ میکرومتر



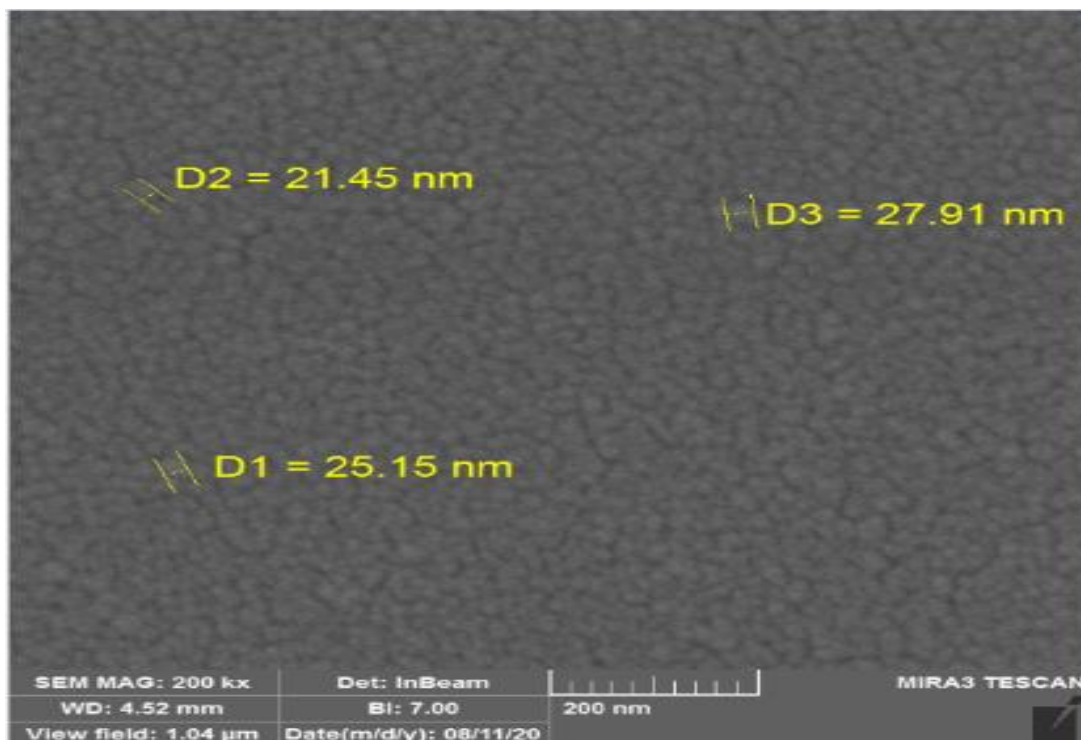
شکل ۳-۸: تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت PVA/Cu با بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر



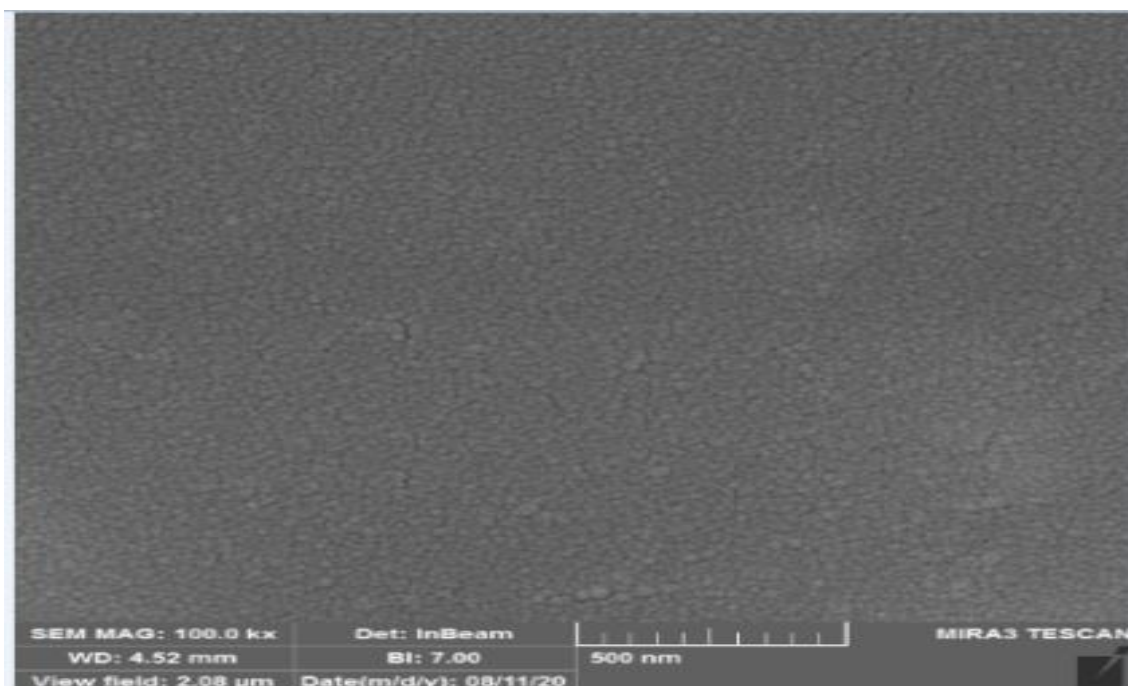
شکل ۳-۹: تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت PVA/Cu با بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر



شکل ۳-۱۰: تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت PVA/Cu/RGO با بزرگنمایی ۱۰۰ نانومتر



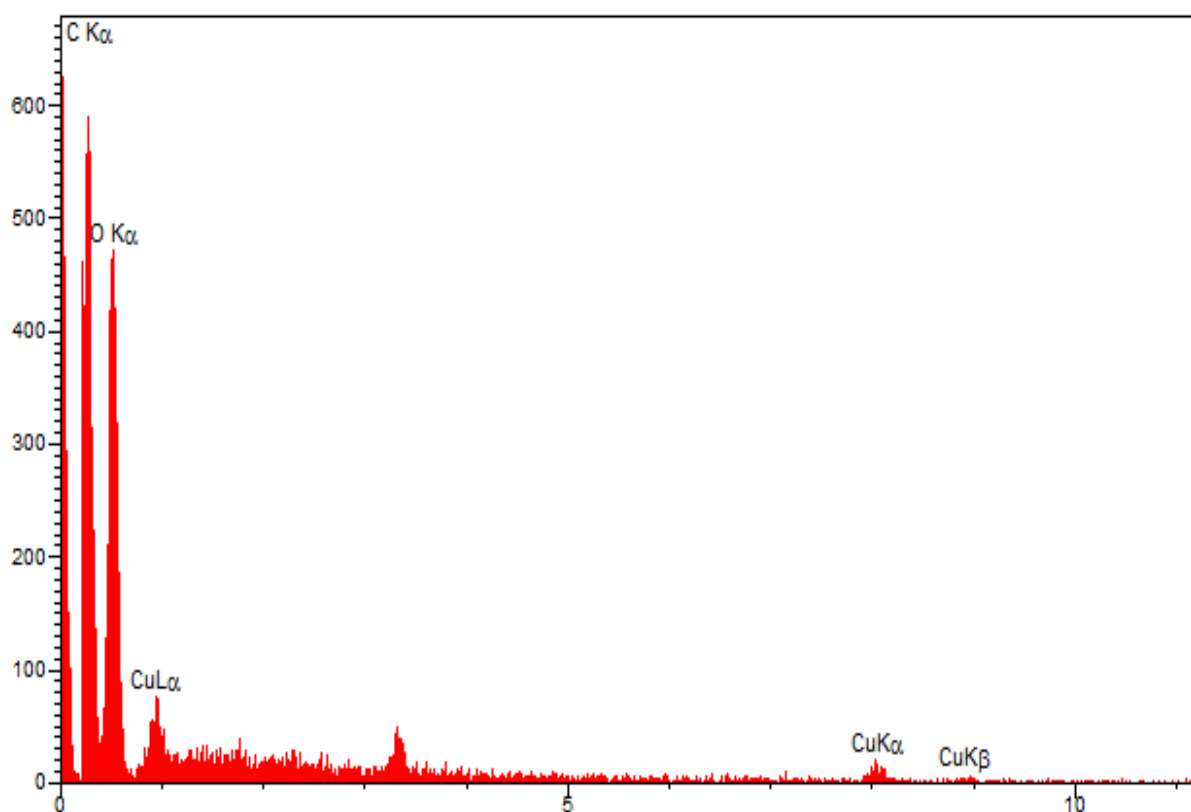
شکل ۳-۱۱: تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت PVA/Cu/RGO با بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر



شکل ۳-۱۲: تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت پلیمری PVA-Cu-RGO با بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر

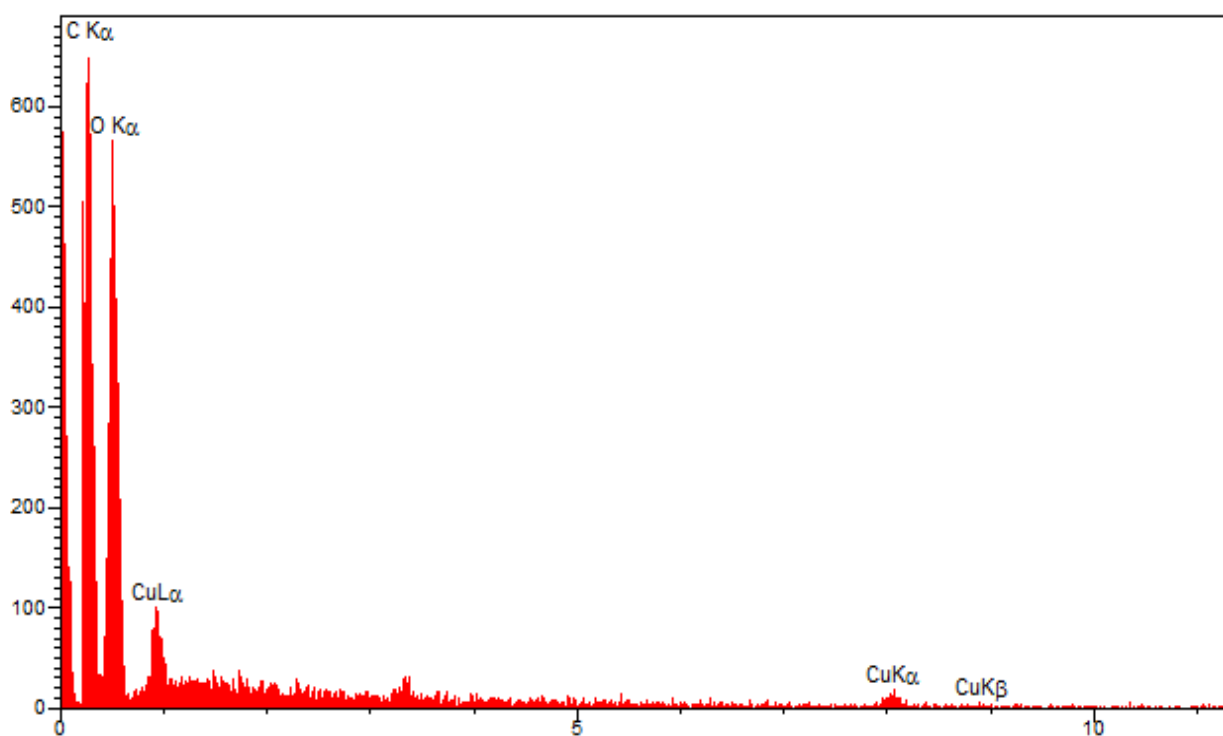
۳-۱-۵ طیف EDS^۱

طیف EDS (طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس)، نانوکامپوزیت PVA/Cu در شکل ۳-۹ و طیف EDS مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری PVA-Cu-RGO در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است. این طیف‌ها، نشان می‌دهند که نمونه‌های سنتزی دارای عناصر کربن، اکسیژن و مس هستند. عناصر کربن و اکسیژن مربوط به گرافن اکسید و پلی وینیل الکل می‌باشند. وجود مس نیز نشان دهنده قرار گرفتن آن بر سطح گرافن اکسید کاهش یافته و پلی وینیل الکل می‌باشد.



شکل ۳-۷: طیف EDS نانوکامپوزیت PVA/Cu

^۱ Energy-dispersive X-ray spectroscopy

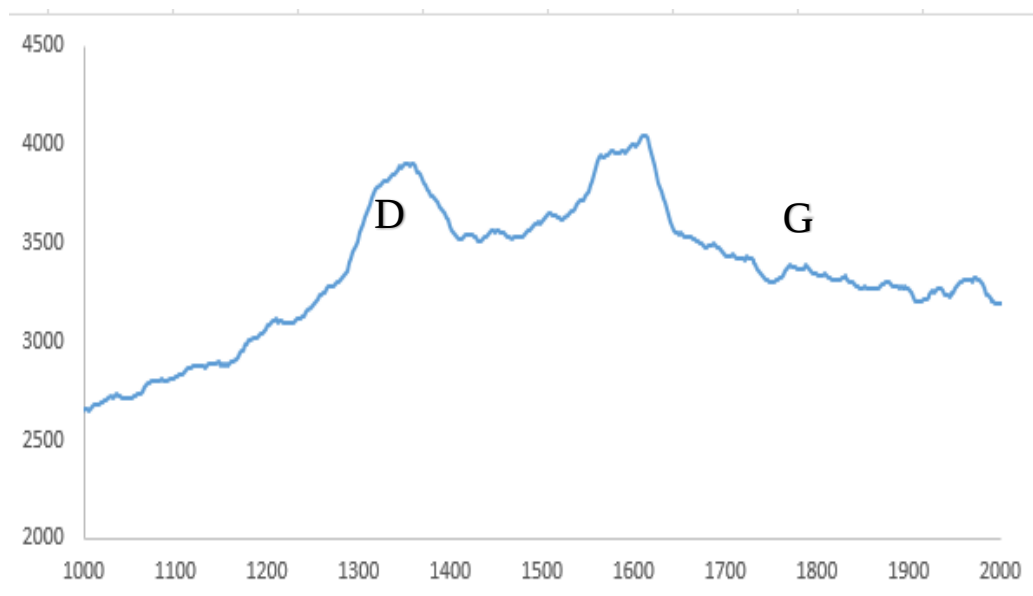


شکل ۳-۸: طیف EDS نانوکامپوزیت پلیمری PVA-Cu-RGO

۳-۱-۶ طیف رامان

پدیده رامان، پراکندگی نور به وسیله جامدات، مایعات و گازهای شفاف است که مورد بررسی قرار می‌گیرد

طیف رامان فیلم PVA/RGO در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است. در طیف رامان، دو پیک در ناحیه 1350 و 1660 cm^{-1} ظاهر شده است که به ترتیب به نوارهای D و G نسبت داده می‌شود. نوارهای D و G به ترتیب به تقارن A_{1g} و E_{2g} شیوه تنفسی اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2 مربوط می‌باشد. طیف رامان نانوکامپوزیت PVA/RGO نشان می‌دهد گرافن اکسید کاهش یافته در نانوکامپوزیت PVA/RGO وجود دارد. بلندتر بودن ارتفاع نوار G نسبت به نوار D، نشان دهنده وجود گرافن اکسید کاهش یافته در بافت پلیمری است نه گرافن اکسید. بنابراین نتایج الگوی پراش XRD به همراه نتایج طیف رامان تایید می‌کند که نمونه سنتزی حاوی مس، گرافن اکسید کاهش یافته در بافت پلیمری یعنی PVA-Cu-RGO است [۳۸].



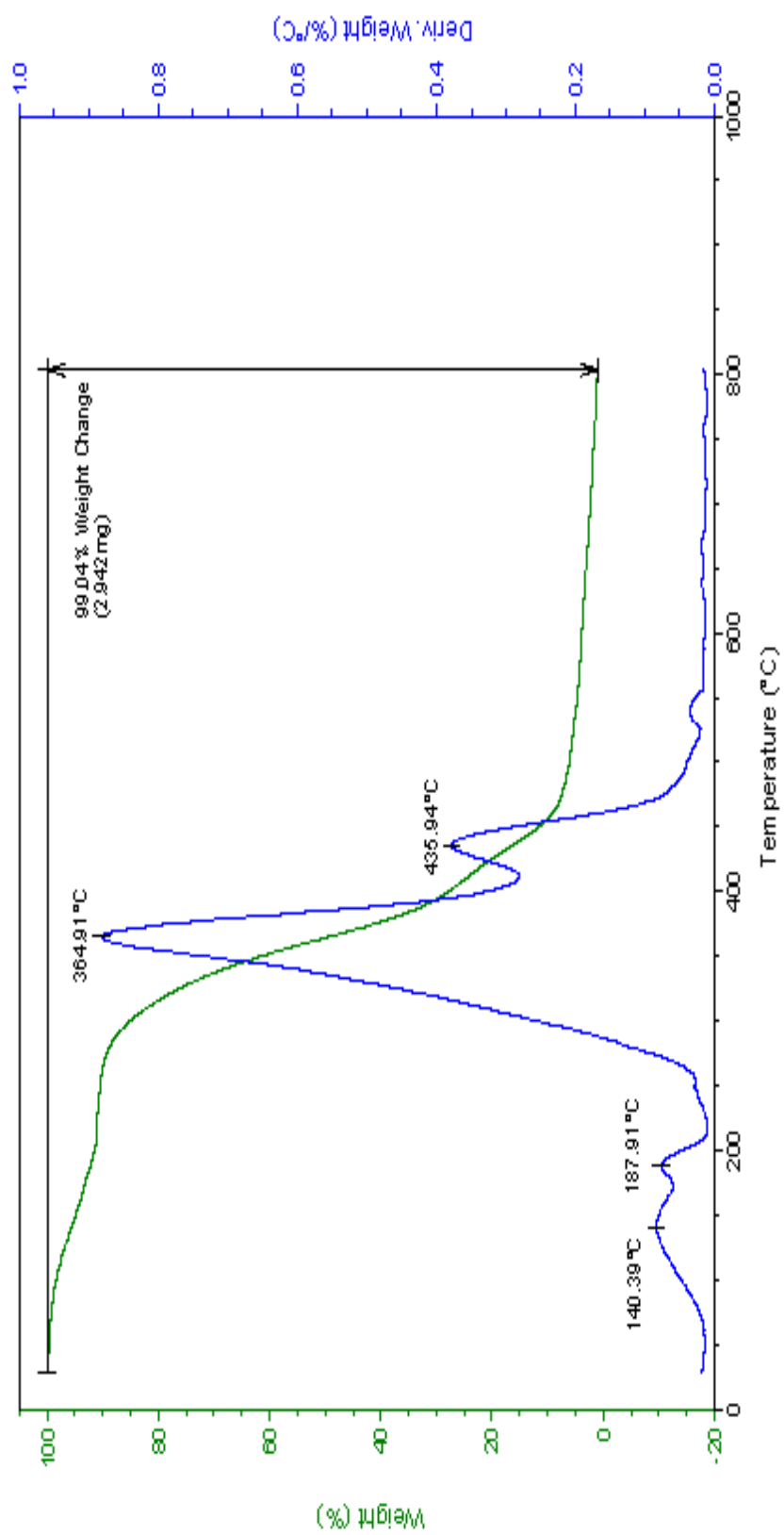
شکل ۳-۹: طیف رامان فیلم PVA/RGO

۷-۱-۳ آنالیز حرارتی TGA-DTA

آنالیز حرارتی TGA-DTA، مهم‌ترین روش برای مطالعه پایداری حرارتی پلیمرها محسوب می‌شود. در آنالیز حرارتی TGA، تغییرات کاهش جرم نمونه‌ها (درصد وزنی، %) بر حسب دما (T) و در آنالیز حرارتی DTA تغییرات مشتق کاهش جرم نمونه‌ها ($^{\circ}\text{C}/\%$) بر حسب دما (T) بررسی می‌شوند. آنالیز TGA-DTA فیلم PVA و نیز نانوکامپوزیت‌های PVA/Cu و PVA-Cu-RGO به ترتیب در شکل‌های ۱۲-۳ و ۱۳-۳ و ۱۴-۳ نشان داده شده است. این آنالیزها از دمای محیط (25°C) تا دمای 800°C و تحت اتمسفر خنثی گاز نیتروژن با افزایش سرعت دمای 10°C بر دقیقه ثبت شدند.

شکل ۱۲-۳ منحنی TGA-DTA را برای فیلم PVA نشان می‌دهد. کاهش جرم پلی وینیل الکل در چهار مرحله رخ می‌دهد. کاهش جرم اولیه به اندازه‌ی ۶٪، از دمای ۹۸ تا 163°C به دلیل خروج آب موجود بر سطح فیلم PVA، می‌باشد که ماکزیمم کاهش در دمای $140/4^{\circ}\text{C}$ رخ می‌دهد. دومین کاهش جرم به اندازه‌ی ۴٪، از دمای 163°C تا 210°C به دلیل تخریب بخشی از پلیمر است که ماکزیمم کاهش آن در دمای $187/9^{\circ}\text{C}$ رخ می‌دهد. قسمت عمده تخریب پلی وینیل الکل در مرحله سوم رخ می‌دهد.

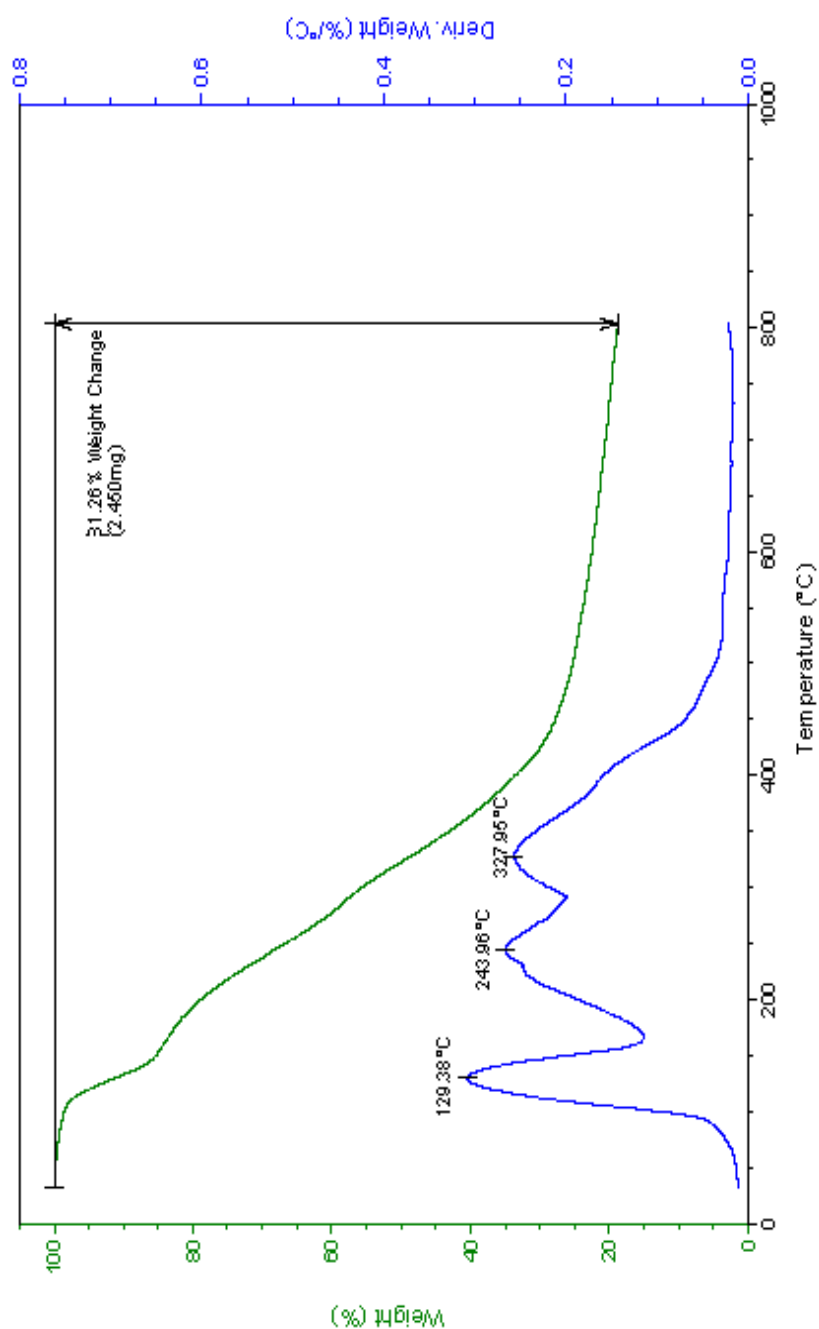
در این مرحله، کاهش جرم به اندازه‌ی ۶۳٪، از دمای ۲۱۰ شروع و تا ۴۰۰ °C به پایان می‌رسد که ماکزیمم کاهش جرم در دمای ۳۶۴/۹ °C مشاهده شده است. باقیمانده جرم پلی وینیل الکل به مقدار ۲۷٪ در چهارمین مرحله کاهش جرم پلیمر در گستره دمای ۴۰۰ تا ۸۰۰ °C انجام می‌گیرد و ماکزیمم کاهش جرم در دمای ۴۳۵/۹ °C رخ می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود PVA طی چهار مرحله کاهش جرم، تا دمای ۸۰۰ °C کاملاً از بین رفته و وزن آن به صفر می‌رسد.



شکل ۳-۱: آنالیز حرارتی TGA-DTA پلی وینیل الکل

شکل ۳-۱۳ ، آنالیز حرارتی TGA-DTA نانوکامپوزیت PVA-Cu را نشان می‌دهد. کاهش جرم نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل-مس در سه مرحله رخ می‌دهد. کاهش جرم اولیه به اندازه‌ی ۱۵٪ ، در گستره دمایی ۹۰ تا ۱۶۰ °C به دلیل خروج آب موجود بر سطح PVA-Cu ، که ماکزیمم کاهش در دمای ۱۲۹/۴ °C رخ می‌دهد. دومین کاهش جرم به اندازه‌ی ۲۹٪ ، در محدوده دمایی ۱۶۰ تا ۲۹۰ °C به دلیل تخریب بخشی از پلیمر ، نانوکامپوزیت است که ماکزیمم کاهش آن در دمای ۲۴۴/۰ °C مشاهده می‌شود.

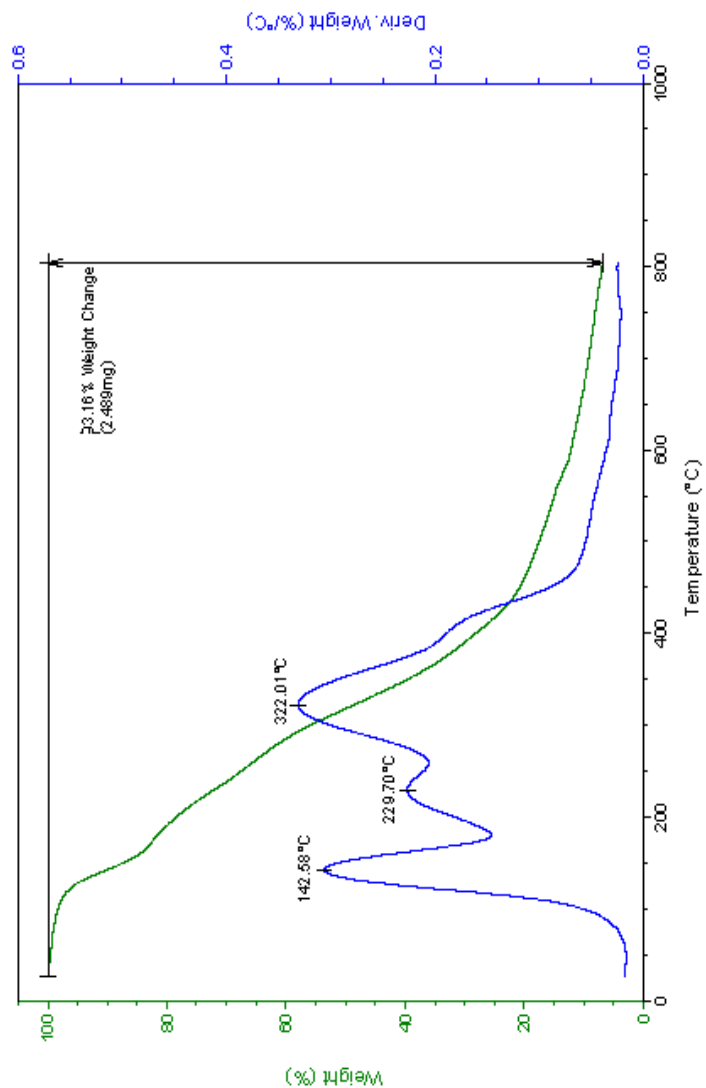
بیشترین تخریب نانوکامپوزیت در مرحله سوم رخ می‌دهد که مربوط به باقیمانده پلیمر موجود در نانوکامپوزیت می‌باشد. در این مرحله، کاهش جرم به اندازه‌ی ۳۸٪ و در گستره دمایی ۲۹۰ تا ۸۰۰ °C رخ داده و ماکزیمم کاهش جرم در دمای ۳۲۸/۰ °C مشاهده شد.



شکل ۳-۱۱: آنالیز حرارتی TGA-DTA پلی وینیل الکل-مس

شکل ۳-۱۴ ، آنالیز حرارتی TGA-DTA نانوکامپوزیت پلیمری PVA-Cu-RGO را نشان می‌دهد. کاهش جرم نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل-مس-گرافن اکسید کاهش یافته در سه مرحله رخ می‌دهد. کاهش جرم اولیه به اندازه‌ی ۱۷/۵٪ ، در گستره دمایی ۹۰ تا ۱۷۰ °C به دلیل خروج آب موجود بر

سطح PVA-Cu-RGO، که ماکزیمم کاهش در دمای 142.58°C رخ می‌دهد. دومین کاهش جرم به اندازه‌ی ۱۹٪، در محدوده دمایی ۱۷۰ تا 265°C به دلیل تخریب بخشی از پلیمر در نانوکامپوزیت پلیمری است که ماکزیمم کاهش آن در دمای 229.70°C مشاهده می‌شود. بیشترین تخریب نانوکامپوزیت در مرحله سوم رخ می‌دهد که مربوط به باقیمانده پلیمر موجود در نانوکامپوزیت می‌باشد. در این مرحله، کاهش جرم به اندازه ۵۶/۵٪ و در گستره دمایی ۲۶۵ تا 800°C رخ داده و ماکزیمم کاهش جرم در دمای 322.01°C مشاهده شد.

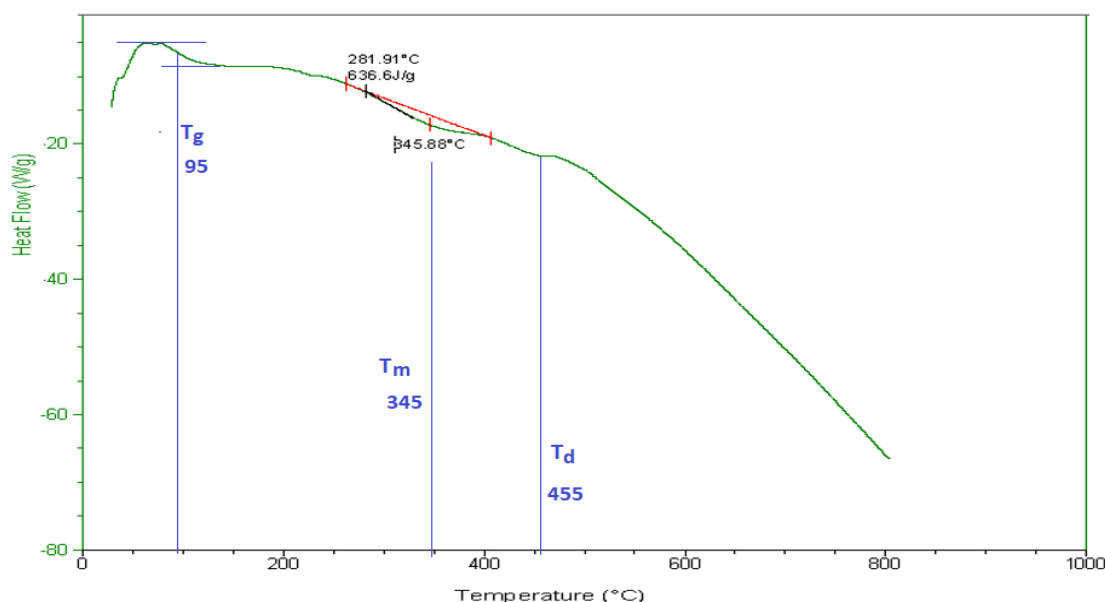


شکل ۳-۱۲: آنالیز حرارتی TGA-DTA پلی وینیل الکل-مس-گرافن اکسید کاهش یافته

۳-۱-۸ آنالیز حرارتی DSC^۱

در بررسی دمای انتقال شیشه نمونه‌های پلیمری از آنالیز حرارتی DSC استفاده می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای، دمایی است که در آن ماده از حالت جامد به حالت لاستیکی منتقل می‌شود تفاوت آن با دمای ذوب در تغییر حالت ماده از جامد به مایع در دمای ذوب است. معمولاً دمای انتقال شیشه‌ای برای پلیمرهای آمورف (بی نظم) و نیمه بلوری تعریف می‌شود و هرچه پلیمر بلوری‌تر بوده یا نظم بیش‌تری داشته باشد، این دما افزایش می‌یابد همچنین دمی انتقال شیشه فرایندی گرماگیر است. در آنالیز حرارتی DSC تغییرات ظرفیت حرارتی (یا جریان حرارتی) نمونه‌ها (W/g) بر حسب دما (T) بررسی می‌شوند.

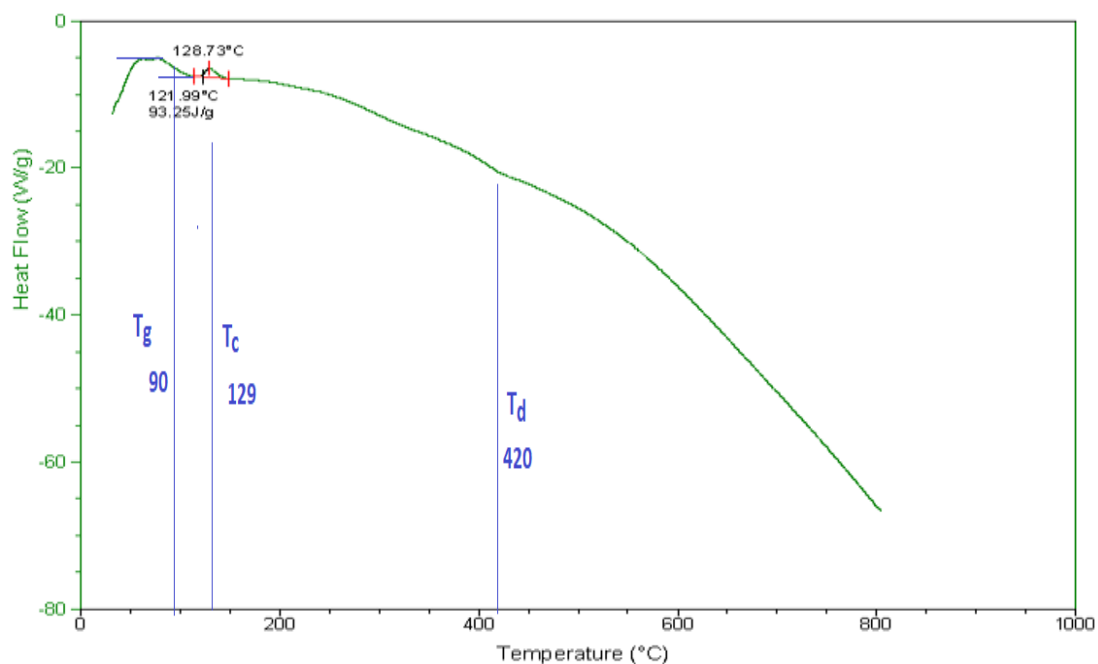
آنالیز حرارتی DSC پلی وینیل الکل در شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است. دمای انتقال شیشه‌ای PVA در 95°C مشاهده شده است. یک فرایند گرماگیر در دمای 345°C مشاهده شده که مربوط به دمای ذوب پلیمر است. تجزیه پلیمر در دمای 455°C رخ داده که آن هم یک فرایند گرماگیر است.



شکل ۳-۱۳: آنالیز حرارتی DSC پلی وینیل الکل

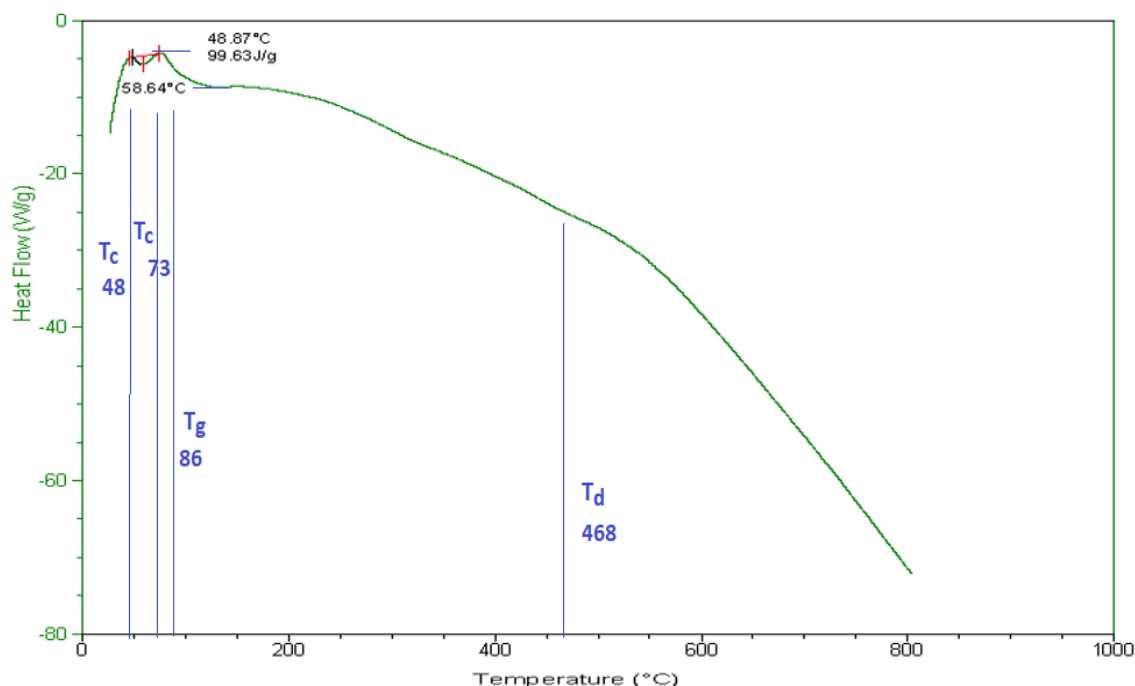
^۱ Differential Scanning Calorimetry

آنالیز حرارتی DSC نانوکامپوزیت PVA/Cu در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است. دمای انتقال شیشه‌ای آن در 90°C مشاهده شده است. یک فرایند گرمازا در دمای 129°C مشاهده شده که مربوط به دمای بلورینگی نانوکامپوزیت است. تجزیه نانوکامپوزیت در دمای 420°C رخ داده که یک فرایند گرماگیر است.



شکل ۳-۱۴: آنالیز حرارتی DSC نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل-مس

آنالیز حرارتی DSC نانوکامپوزیت پلیمری PVA-Cu-RGO در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. دمای انتقال شیشه‌ای آن در 86°C مشاهده شده است. دو فرایند گرمازا در دماهای 48°C و 73°C مشاهده شده که مربوط به بلورینگی اول و دوم نانوکامپوزیت پلیمری است. تجزیه نانوکامپوزیت پلیمری در دمای 468°C رخ داده که یک فرایند گرماگیر است.



شکل ۳-۱۵: آنالیز حرارتی DSC نانوکامپوزیت پلیمری PVA/Cu/RGO

با توجه به نتایج فوق، مشاهده می‌شود که با افزودن تقویت کننده‌های رسانا مانند نانو ذرات مس و گرافن اکسید کاهش یافته به پلیمر، دمای انتقال شیشه‌ای کامپوزیت بهبود یافته و در دماهای پایین تری ظاهر می‌شوند. از طرفی تجزیه کامپوزیت پلیمری در دمای بالاتری (468°C) رخ می‌دهد.

۲-۳ نتیجه گیری

در این پژوهش یک روش ساده، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست برای تهیه نانوذرات مس و نانوکامپوزیت Cu/RGO با استفاده از عصاره میوه آلوچه و همچنین تهیه نانوکامپوزیت پایه پلیمری PVA/RGO/Cu به کار گرفته شد. مواد موجود در عصاره آلوچه نظیر ترکیبات آنتوسیانین، فلاونوئیدها، کربوهیدرات‌ها، فنول‌ها، اسیدهای آلی (اسید سیتریک) به عنوان عامل کاهنده‌ی گرافن اکسید و یون‌های فلزی و پایدار کننده نانوذرات مس عمل می‌کند. بررسی آنالیز حرارتی نشان داد که نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای خواص حرارتی منحصر به فردی هستند که این خواص با افزودن تقویت کننده‌ها (نانوذرات مس و گرافن اکسید کاهش یافته) به پلی وینیل موجب بهبود دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت پلیمری می‌شود.

۳-۳ آینده نگری

✓ از عصاره میوه آلوچه می‌توان برای سنتز سایر نانوذرات فلزی نظیر آهن و نقره و طلا استفاده کرد.

✓ می‌توان از عصاره گیاهان مختلف نظیر عناب، سیر، پوست میوه‌ی انار و..... در تهیه نانوذرات مس و نانوکامپوزیت RGO/Cu استفاده کرد.

✓ می‌توان از پلیمرهای مختلف در تهیه نانوکامپوزیت مس/گرافن اکسید کاهش یافته/پلیمر (Cu/RGO/Poly) استفاده کرد.

✓ از نانوکامپوزیت تهیه شده می‌توان در بررسی رفتار الکتریکی و مکانیکی بهره برد.

- [1] N. Nagar and V. Devra, "Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using *Azadirachta indica* leaves," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 213, pp. 44–51, 2018.
- [2] R. Khani, B. Roostaei, G. Bagherzade, and M. Moudi, "Green synthesis of copper nanoparticles by fruit extract of *Ziziphus spina-christi* (L.) Willd.: Application for adsorption of triphenylmethane dye and antibacterial assay," *J. Mol. Liq.*, vol. 255, pp. 541–549, 2018.
- [3] P. Sharma, S. Pant, V. Dave, K. Tak, V. Sadhu, and K. R. Reddy, "Green synthesis and characterization of copper nanoparticles by *Tinospora cardifolia* to produce nature-friendly copper nano-coated fabric and their antimicrobial evaluation," *J. Microbiol. Methods*, vol. 160, pp. 107–116, 2019.
- [4] P. Ciambelli, G. La Guardia, and L. Vitale, "Nanotechnology for green materials and processes," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 179, Elsevier, 2019, pp. 97–116.
- [5] L. P. Balogh, "Why do we have so many definitions for nanoscience and nanotechnology?," *Nanomedicine nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 3, no. 6, pp. 397–398, 2010.
- [6] A. A. A. Aljabali *et al.*, "Synthesis of gold nanoparticles using leaf extract of *Ziziphus zizyphus* and their antimicrobial activity," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 3, p. 174, 2018.
- [7] K. M. Rajesh, B. Ajitha, Y. A. K. Reddy, Y. Suneetha, and P. S. Reddy, "Assisted green synthesis of copper nanoparticles using *Syzygium aromaticum* bud extract: Physical, optical and antimicrobial properties," *Optik (Stuttg.)*, vol. 154, pp. 593–600, 2018.
- [8] B. A. De Marco, B. S. Rechelo, E. G. Tótolí, A. C. Kogawa, and H. R. N. Salgado, "Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review," *Saudi Pharm. J.*, vol. 27, no. 1, pp. 1–8, 2019.
- [9] N. A. I. M. Ishak, S. K. Kamarudin, and S. N. Timmiati, "Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles via plant extracts: an overview," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 11, p. 112004, 2019.
- [10] S. Swami, K. S. P. Singh, G. Longo, and D. Dutt, "Extraction technologies for

- medicinal and aromatic plants,” *Trieste United Nations Ind. Dev. Organ. Int. Cent. Sci. High Technol.*, pp. 200–266, 2008.
- [11] H. Kumar *et al.*, “Fruit extract mediated green synthesis of metallic nanoparticles: A new avenue in pomology applications,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 21, no. 22, p. 8458, 2020.
- [12] S. Mohaghegh *et al.*, “A comparative study of eco-friendly silver nanoparticles synthesis using *Prunus domestica* plum extract and sodium citrate as reducing agents,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 31, no. 3, pp. 1169–1180, 2020.
- [13] P. Lignier, R. Bellabarba, and R. P. Tooze, “Scalable strategies for the synthesis of well-defined copper metal and oxide nanocrystals,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 5, pp. 1708–1720, 2012.
- [14] M. Khan *et al.*, “Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 37, pp. 18753–18808, 2015.
- [15] S. J. Rowley-Neale, E. P. Randviir, A. S. A. Dena, and C. E. Banks, “An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms,” *Appl. Mater. Today*, vol. 10, pp. 218–226, 2018.
- [16] D. Chen, H. Feng, and J. Li, “Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, pp. 6027–6053, 2012.
- [17] Y. Liu, “Application of graphene oxide in water treatment,” in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2017, vol. 94, no. 1, p. 12060.
- [18] M. A. Vadivelu, C. R. Kumar, and G. M. Joshi, “Polymer composites for thermal management: a review,” *Compos. Interfaces*, vol. 23, no. 9, pp. 847–872, 2016.
- [19] Y. Guo, K. Ruan, X. Shi, X. Yang, and J. Gu, “Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 193, p. 108134, 2020.
- [20] O. A. Laput, D. A. Zuza, I. V Vassenina, and I. A. Kurzina, “Chemical state and morphology of Zn and Mg ion-implanted polyvinyl alcohol,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 389, p. 125558, 2020.
- [21] I. V Pukhova, I. A. Kurzina, K. P. Savkin, O. A. Laput, and E. M. Oks, “Modification of polyvinyl alcohol surface properties by ion implantation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 399, pp. 28–33, 2017.

- [22] Y. Zhang *et al.*, “Preparation and characterization of curdlan/polyvinyl alcohol/thyme essential oil blending film and its application to chilled meat preservation,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 247, p. 116670, 2020.
- [23] D. G. Galpayage Dona, M. Wang, M. Liu, N. Motta, E. Waclawik, and C. Yan, “Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites,” *Graphene*, vol. 1, no. 2, pp. 30–49, 2012.
- [24] X. He *et al.*, “Thermal, antioxidant and swelling behaviour of transparent polyvinyl (alcohol) films in presence of hydrophobic citric acid-modified lignin nanoparticles,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 127, pp. 665–676, 2019.
- [25] S. Kharbanda *et al.*, “Polymer composites for thermal applications—A review,” *Mater. Today Proc.*, 2021.
- [26] B. Qi, S. R. Lu, X. E. Xiao, L. L. Pan, F. Z. Tan, and J. H. Yu, “Enhanced thermal and mechanical properties of epoxy composites by mixing thermotropic liquid crystalline epoxy grafted graphene oxide,” *Express Polym. Lett.*, vol. 8, no. 7, 2014.
- [27] Dai, Y., Tang, Q., Zhang, Z., Yu, C., Li, H., Xu, L., ... & Zou, Z. (2018). Enhanced mechanical, thermal, and UV-shielding properties of poly (vinyl alcohol)/metal–organic framework nanocomposites. *RSC advances*, 8(67), 38681-38688.
- [28] Alghunaim, N. S. (2018). Morphological, mechanical and AC electrical conductivity of polyvinyl alcohol loaded with single walled carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter*, 545, 12-17.
- [29] M. Nasrollahzadeh, S. S. Momeni, and S. M. Sajadi, “Green synthesis of copper nanoparticles using *Plantago asiatica* leaf extract and their application for the cyanation of aldehydes using $K_4Fe(CN)_6$,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 506, pp. 471–477, 2017.
- [30] C. Shen, H. Wang, T. Zhang, and Y. Zeng, “Silica coating onto graphene for improving thermal conductivity and electrical insulation of graphene/polydimethylsiloxane nanocomposites,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 1, pp. 36–43, 2019.
- [31] Z. Liu *et al.*, “Anisotropic thermal conductive properties of cigarette filter-templated graphene/epoxy composites,” *Rsc Adv.*, vol. 8, no. 2, pp. 1065–1070, 2018.
- [32] L. Zhang, H. Deng, and Q. Fu, “Recent progress on thermal conductive and

- electrical insulating polymer composites,” *Compos. Commun.*, vol. 8, pp. 74–82, 2018.
- [33] S. Kashyap, S. K. Pratihari, and S. K. Behera, “Strong and ductile graphene oxide reinforced PVA nanocomposites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 684, pp. 254–260, 2016.
- [34] A. G. El-Shamy, “Composite (PVA/Cu nano) films: two yield points, embedding mechanism and thermal properties,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 127, pp. 252–259, 2019.
- [35] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning, 2017.
- [36] X. P. Bai, X. Zhao, and W. L. Fan, “Preparation and enhanced photocatalytic hydrogen-evolution activity of ZnGa₂O₄/N-rGO heterostructures,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 84, pp. 53145–53156, 2017.
- [37] V. N. Vanjeri, N. Goudar, D. Kasai, S. P. Masti, and R. B. Chougale, “Thermal and tensile properties study of 4-Hydroxycoumarin doped Polyvinyl alcohol/Chitosan blend films,” *Chem. Data Collect.*, vol. 23, p. 100257, 2019.
- [38] W. Weiwei, W. Wenfang, C. Xiaoli, W. Yucheng, and D. Lingshu, “Synthesis and characterization of Ag/graphene nano-composite,” *Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 44, no. 9, pp. 2138–2142, 2015.

Abstract

In this study, copper-reduced graphene oxide nanocomposites (Cu/RGO NCs) were prepared using plum extract as a reducing agent from copper(II) nitrate and graphene oxide precursors. Then, Cu/RGO NCs was added to the polyvinyl alcohol (PVA) polymer network as a reinforcement and polyvinyl alcohol-copper-graphene oxide nanocomposites (PVA-Cu-RGO NCs) was prepared. Then, NCs were characterized by conventional methods such as Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction pattern (XRD), scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray energy diffraction spectroscopy (EDS), Ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis) and Raman spectroscopy. The thermal behavior of NCs was investigated by TGA-DTA and DSC thermal analyzes. results showed that by adding reinforcers (Cu NPs and RGO) to polyvinyl alcohol, the glass transition temperature (T_g) of NCs was improved.

Keywords: Polymeric nanocomposites, reduced graphene oxide, Plum extract, thermal analysis, polyvinyl alcohol, copper nanoparticles



Shahrood University of
Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

**Preparation and characterization of polymer composite reinforced by copper
nanostructures**

Roghayeh Tayebi:Student

**Supervisor:
Esmail Soleimani.Dr**

September 2021