

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

تهیه، شناسایی و بررسی خواص نانوکامپوزیت پلیمری ناشی از

الحاق نانوذره مس(II) اکسید

ریحانه مقدمی

استاد راهنما :

دکتر اسماعیل سلیمانی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۳

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

به پاس همه‌ی تلاش‌ها و محبت‌های بی‌دریغ و بدون چشم داشت که در تمامی عمر، ارزانی ام داشته‌اند

و در لحظه‌های دشوار و طاقت‌فرسا، بعد از خدا تنها تکیه‌گاهم بوده‌اند.

وجود مقدسشان، همواره سرشار از سلامتی و سایه‌ی پر مهرشان پیوسته برقرار باد.

پاس خدای را که با لطف بیکرانش در لحظه لحظه‌ی سختی‌ها و دل‌نگرانی‌هایاری دهنده‌ام و یادش آرامش بخش وجودم بوده و خواهد بود. اکنون که در سایه‌ی لطفش به توفیق به پایان رساندن این پروژه دست یافته‌ام، لازم می‌دانم از تمامی عزیزانی که دلسوزانه همراه و یاریگر من در به ثمر رسیدن تلاش‌های بی‌وقفه‌ام بوده‌اند تشکر کنم به ویژه پدر و مادر عزیزم که حمایت‌های بی‌دریغشان بایه‌ی دگر می‌و دعای خیرشان، همواره راه‌کشای مسیر موفقیتیم بود و نیز قدردان همراهی‌های خواهرها و برادرهای مهربانم، هستم.

تشکر می‌کنم از استاد راهنمای گرامی، آقای دکتر اسماعیل سلیمانی به پاس استفاده‌هایی که از راهنمایی‌های ارزنده‌ی ایشان نمودم و سپاسگزار تمامی اساتید ارجمند و بزرگوار می‌باشم که در این مقطع تحصیلی از محضرشان بهره‌بردم و دانش‌ها و ختم به ویژه بزرگ آموزگاران اخلاق، آقای دکتر بهرام بهرامیان

و آقای دکتر مهدی میرزایی.

همچنین از زحمات و همراهی‌های دوستان عزیزم خانم‌ها فاطمه بابایی و ملیحه صلبی سپاسگزارم.

چکیده

نانوذرات مس(II) اکسید به روش رسوب دهی از واکنش مس(II) نیترات ۳ آبه با سدیم هیدروکسید در مجاورت سدیم دودسیل سولفات (SDS) تهیه و با استفاده از روش‌های طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. سپس سطح نانوذرات با اولئیک اسید اصلاح شد. نانوذرات اصلاح شده، با مونومر متیل متاکریلات در واکنش پلیمریزاسیون شرکت کرده و نانوکامپوزیت پلیمری حاصل هم شناسایی شد.

سرانجام درجه‌ی جربی دوستی نانوذرات اصلاح شده و خاصیت فتوکاتالیزوری نانوذرات بدون پوشش، نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلیمری بررسی شد. مشخص شد که فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلیمری کمتر از نانوذرات مس(II) اکسید بوده است.

کلمات کلیدی: نانوذره، نانوکامپوزیت، مس(II) اکسید، اصلاح سطح، اولئیک اسید، متیل

متاکریلات، فعالیت فتوکاتالیزوری

فصل اول: نانوفناوری و تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌ها

- ۱-۱ نانومواد..... ۲
- ۲-۱ کاربردهای نانوذرات..... ۳
- ۳-۱ ساختار و پیوند درنانوذرات ۴
- ۴-۱ نانواکسیدها..... ۵
- ۴-۱-۱ نانوذره‌ی مس (II) اکسید ۶
- ۵-۱ روش‌های سنتز نانوذرات ۸
- ۵-۱-۱ سل-ژل ۹
- ۵-۱-۲ رسوب‌دهی شیمیایی ۱۰
- ۶-۱ نانوکامپوزیت‌ها ۱۰
- ۶-۱-۱ نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری ۱۱
- ۷-۱ روش‌های تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌ها ۱۳
- ۷-۱-۱ فرآیند سل - ژل ۱۳
- ۷-۱-۲ روش پلیمریزاسیون درجا ۱۳
- ۷-۱-۳ روش تشکیل ذره درجا ۱۴
- ۷-۱-۴ روش اختلاط ۱۵
- ۸-۱ فرآیند اصلاح سطح ۱۵
- ۹-۱ اولئیک اسید ۲۰

فصل دوم : بخش تجربی

- ۱-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده ۲۴
- ۲-۲ تهیه محلولهای مورد نیاز ۲۵
- ۳-۲ دستگاههای به کار گرفته شده ۲۵
- ۴-۲ تهیه نانوذرات مس اکسید با روش رسوبدهی محلولها ۲۶
- ۵-۲ اصلاح سطح نانوذرات مس اکسید ۲۷
- ۶-۲ اندازه گیری درجه چربی دوستی ۲۷
- ۷-۲ عوامل مؤثر بر درجه چربی دوستی ۲۸
- ۱-۷-۲ اثر مقدار اصلاح کننده ۲۸
- ۲-۷-۲ اثر مدت زمان اصلاح سطح ۲۸
- ۳-۷-۲ اثر دمای واکنش اصلاح سطح ۲۸
- ۸-۲ پلیمر شدن متیل متا کریلات در حضور نانوذره اصلاح شده ۲۹
- ۹-۲ بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات مس اکسید ۲۹

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳ مشخصه یابی نانوذرات ۳۲
- ۱-۱-۳ بررسی طیفهای DRX ۳۲
- ۲-۱-۳ بررسی طیفهای FT-IR ۳۵

۳۸	 SEM بررسی تصاویر ۳-۱-۳
۴۲	 TG/DTA آنالیز حرارتی ۴-۱-۳
۴۴	 DSC بررسی نمودار ۵-۱-۳
۴۵	 بررسی عوامل مؤثر بر درجه چربی دوستی ۲-۳
۴۵	 اثر مقدار اصلاح کننده ۱-۲-۳
۴۸	 اثر مدت زمان واکنش اصلاح سطح ۲-۲-۳
۴۹	 اثر دمای واکنش اصلاح سطح ۳-۲-۳
۵۰	 بررسی خاصیت فتوکاتالیزوری ۳-۳
۵۲	 نتیجه گیری ۴-۳
۵۲	 آینده نگری ۵-۳
۵۳	 منابع

فصل اول

نانو فناوری

و

تهیه‌ی نانو کامپوزیت‌ها

۳-۱ نانو مواد

نانو در ادبیات علمی به کاهش با ضریب 10^{-9} اشاره دارد. مواد نانوی پراکنده شده روی یک سطح، موادی هستند که در ذراتی با ابعاد حدود یک نانومتر یا کمتر، پایدار شده اند. بنابراین در تعریف این مواد، افزون بر اندازه، پایداری نیز مهم است و باعث بازشناسی این مواد از واسطه های ناپایدار می شود همه چیز علم نانو جدید نیست. بسیاری از فناوری های موجود مانند کاتالیزگری و عکاسی، از فرایندهای درمقیاس نانو استفاده می کنند ولی امکان سنتز، سازماندهی و ساخت مواد براساس نیاز، درمقیاس نانو خاستگاه بسیار جدیدی دارد و به گفته ی ام . اچ . بومان^۱ « نانومواد، جدید نیستند ولی شناخت ما از آنها جدید است » [۱].

نانومواد به علت اندازه ی کوچک و مساحت سطح زیادشان مهم به شمار می روند. آنها خواص منحصر به فردی از خود نشان می دهند که در مواد توده ای دیده نمی شود [۲]. درواقع این مواد، خواصی بین خواص مواد توده ای و یک ذره ی واحد دارند و به دلیل خواص نوری، الکترونیکی، مکانیکی و مغناطیسی منحصر به فردشان با مواد توده ای و مولکول های جدا متفاوتند [۳].

همچنین با کاهش اندازه ی ذرات، خواص سطحی نانوذرات به خواص فیزیکی توده ای سیستم نانوذره، غالب می شود و این به دلیل نسبت بالای سطح به حجم آنها است [۴]. یکی از پیامدهای افزایش مساحت سطح این است که تعداد اتم های روی سطح و نیز نقص های روی سطح افزایش می یابد. برای یک واکنش فوتوکاتالیزوری ویژه، با افزایش مساحت سطح، مولکول های بیشتری می توانند بر روی سطح نیمه هادی، جذب سطحی شده و این عمل میزان فرایند فوتوکاتالیزوری را تحت تأثیر قرار می دهد [۱].

یک دسته بندی برای نانومواد عبارت است از : [۱].

۱. نانوبلورها و نانوخوشه ها

۲. نانوسیم ها و نانولوله ها

۳. آرایه های دو بعدی از نانوذرات و سطوح و فیلم های نازک

۴. آرایه های سه بعدی از نانوذرات

۲-۳ کاربردهای نانوذرات

مواد دارای ساختار نانو به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی وابسته به اندازه که دارند در مقایسه با ذرات در محدوده ی میکرومتر، دامنه ی وسیعتری از کاربردها را دارند [۳]. آنها به طور گسترده در سلول های فوتوولتائیک، حسگرهای نوری و بیولوژیکی، مواد رسانا، فرمولاسیون های پوششی، سرامیک ها، پوششهای محافظ خوردگی، نیمه رساناها، رسانه های ذخیره سازی مغناطیسی، حشره کش ها، پیش ماده های شیشه و کاتالیزگرهای فلزی به کار می روند [۵,۲]. بیشتر این کاربردها نیاز به نانوذره های با اندازه و پراکندگی در مقیاس بسیار کوچک دارند. بنابراین توسعه ی روش های تهیه و کنترل « اندازه و مورفولوژی » نانوساختار مورد نظر هنوز به عنوان یک چالش در این زمینه باقی مانده است [۵].

از بین همه ی ویژگی ها، کنترل « اندازه و شکل » ذرات، نگرانی اصلی سنتز مواد با ساختار نانو است. چون خواص کاتالیزوری، نوری و الکتروشیمیایی نانومواد، عمدتاً به این دو پارامتر بستگی دارد. بنابراین در صورت استفاده از مواد با ساختار نانو کنترل اندازه، مورفولوژی و ساختار نانو ذره مهم است [۶].

نانوذرات نقره خاصیت ضدباکتریایی قابل توجهی دارند و لذا به طور گسترده در پزشکی و دندانپزشکی برای ساخت پوشش های زیست سازگار قطعات کاشتنی در بدن استفاده می شوند. باکتری برای تکثیر نیاز به سطح جامد دارد و این سطح معمولاً به شکل یک بیوفیلم است. بیوفیلم یک گروه

از میکروارگانسیم‌ها مثل باکتری‌ها، قارچ‌ها، مخمرها و ویروس‌ها را شامل می‌شود. حذف بیوفیلیم‌ها را معمولاً با پاک‌سازی فیزیکی می‌توان انجام داد. اما نتایج حاصل کاملاً رضایت‌بخش نبوده و چند ساعت پس از این عمل، سطح دوباره توسط میکروارگانسیم‌های جدید، آلوده می‌شود. برای کاهش خطر آلودگی و انتشار باید یک سطح با فعالیت ضدباکتریایی دائمی ارائه داد. فیلم‌های نازک کامپوزیت نقره، TiO_2 تحت تابش UV، فیلم‌های پلیمر حاوی تری‌کلوزان^۱، نمک‌های چهارتایی آمونیوم و نانوکامپوزیت‌های پوسته - هسته فعال UV که می‌توانند بر روی سطوح جامد از جمله بدن انسان اسپری شوند راه‌حلهایی هستند که در این زمینه ارائه شده‌اند. معایب استفاده از تری‌کلوزان این است که بعضی باکتری‌ها در برابر آن مقاوم هستند و به علاوه تری‌کلوزان می‌تواند با ترکیب‌های شیمیایی دیگر (مثل کلر آزاد در آب آشامیدنی) واکنش دهد که خطرناک است. نمک‌های آمونیوم چهارتایی در برابر باکتری‌های گرم مثبت مؤثرتر از گرم منفی‌ها هستند. TiO_2 تحت تابش UV حذف آلاینده‌های آلی را توسط یک فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیزوری انجام می‌دهد اما برای کاربردهای داخلی، استفاده‌ی مداوم از نور UV خطرناک است و باید اجتناب شود. در این میان، پوشش‌های کامپوزیت متشکل از نانوذرات فلزی پراکنده شده در یک ماتریکس، راه حل مناسبی برای تولید سطوح ضد باکتری بدون فعال‌سازی با تابش UV و یا عوامل شیمیایی نظیر تری‌کلوزان است. در نانوکامپوزیت پوششی $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ خواص ضد باکتریایی نانوذرات نقره با فعالیت فتوکاتالیزوری ماتریکس TiO_2 ترکیب شده و به علاوه دوپینگ نقره در صورتی که مقادیر کمی از آن در ماتریکس گنجانده شده باشد، می‌تواند خواص فتوکاتالیزوری TiO_2 را افزایش دهد. پایداری مناسب نانوذرات نقره در محیط رشد باکتری نیز برهم کنش بیشتر نانوذره با باکتری را سبب می‌شود [۷].

۳-۳ ساختار و پیوند در نانو ذرات

تعیین ماهیت واقعی ساختار و پیوند در نانومواد بصورت ویژه دشوار است. زیرا عموماً این مواد از

^۱ triclosan

بلورهای بسیار کوچک یا آمورف ساخته شده‌اند. با پیشرفتهای اخیر در کریستالوگرافی برای شناسایی پودرها و بلورها و با به کارگیری پرتو ایکس اطلاعاتی درمورد ساختارهای اکسید فلزی به دست آمده است. پنج نوع کریستال با توجه به مد نظر گرفتن پیوندها در ساختار توده تعریف می‌شود که البته این ساختارها در مقیاس نانو نیز دیده می‌شوند و عبارتند از : کووالانسی - یونی - فلزی - مولکولی (واندروالس) - پیوند هیدروژنی [۱].

۳-۴ نانو اکسیدها

یک دسته از نانو ذرات، نانو اکسیدها هستند. یکی از کاربردهای نانو اکسیدها در صنعت سرامیک است. سرامیک‌های رنگی ZrO_2 به دلیل رنگ‌های زیبا، درخشندگی فوق‌العاده، خواص مکانیکی عالی، مقاومت زیاد در برابر سایش و حساسیت نسبتاً کم نسبت به عمل شیمیایی لعاب، گزینه‌های بسیار مناسبی برای ساخت مواد و قطعات تزئینی می‌باشند. یکی از روش‌های ساخت این سرامیک‌ها وارد کردن رنگ‌دانه‌ها به داخل ماتریکس سرامیک است که در آن از نانو اکسیدهای فلزهایی نظیر Co ، Cr ، Er ، Fe ، Mn ، Ni و Ti به عنوان رنگ‌دانه استفاده می‌شود اما یکی از مشکلات این روش این است که بعضی از عناصر مانند کبالت و آهن ممکن است در دماهای بالا به راحتی تبخیر شوند لذا به منظور کاهش درجه حرارت پخت، نانو اکسیدهای Fe_2O_3 و CuO اغلب به عنوان افزودنی پخت استفاده می‌شوند. همچنین با کاهش اندازه‌ی نانوذرات، دمای پخت کاهش می‌یابد. تهیه‌ی سرامیک سیاه‌رنگ $CuO - Al_2O_3 - ZrO_2$ با روش هسته‌زایی ناهمگن گزارش شده که در آن از نانوذرات CuO به عنوان رنگ‌دانه‌ی سیاه و Al_2O_3 به عنوان پایدارکننده‌ی رنگ استفاده شده است. از سوی دیگر برای برخی کاربردهای سرامیک‌ها هدایت گرمایی بالا مورد نیاز است. نانوذرات می‌توانند بدون از دست رفتن استحکام با ماتریکس اصلی ترکیب شده و هدایت گرمایی بهتری ایجاد کنند [۸]. رنگ‌های صنعتی شدیداً رنگی شامل گروه‌های عاملی آزو^۱ و تری فنیل متیلن^۲ به دلیل اختلال در انتقال نور خورشید و

^۱ azo

^۲ Triphenyl methylene

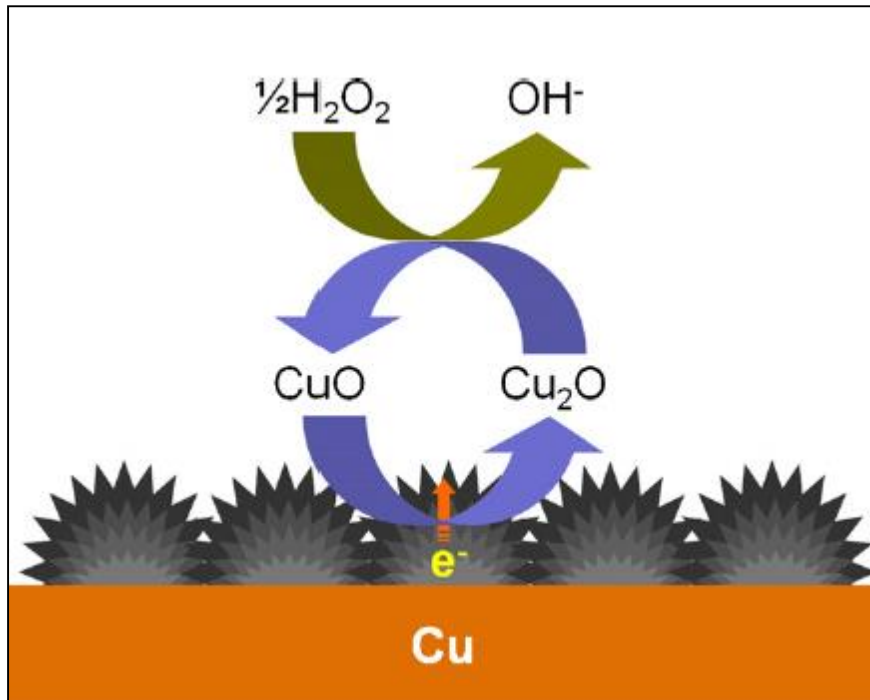
کاهش فعالیت فوتوسنتز به عنوان آلاینده، تهدیدی برای منابع آب به شمار می روند. همچنین محصولات تخریب رنگهای آزو و رنگهای تری فنیل متیلن، سمی هستند و از طریق پسماندهای صنعتی گرانرو با غلظت های بالا در محیط آبی انباشته می شوند. لذا برای رفع خطر فاضلاب های حاوی این رنگها فرآیندهای پیشرفته ی فیزیکی و شیمیایی لازم است که با بروز کاتالیزگرهای ناهمگن حاوی فلز واسطه و نانواکسیدهای فلزی، تکنیک های پیشرفته ای برای سالم سازی این فاضلاب ها می تواند ارائه شده است [۹]. اغلب اکسیدهای فلزهای واسطه مانند CuO ، NiO ، CoO ، FeO ، MnO ، از جمله مونواکسیدهای بی نظیری است که سلول واحد مونوکلینیک دارد و مس با اکسیژن ساختار مربع ایجاد می کند. همه ی اکسیدهای دیگر سلول واحد مکعبی با ساختار هشت وجهی دارند [۱۰].

۳-۴-۱ نانوذره مس (II) اکسید (CuO)

نقش کاتالیزگری نانوذرات فلزهای واسطه از اهمیت ویژه ای برخوردار است. زیرا به نظر می رسد این مواد گزینه های مناسبی برای طراحی کاتالیزورهای بسیار فعال و گزینش پذیر باشند. مس و اکسیدهایش به دلیل خواص کاتالیزوری، نوری، الکتریکی و حرارتی شان توجه بسیار زیادی را در جامعه ی علمی و پژوهشی به خود جلب کرده اند [۲].

نانواکسید مس یک پودر سیاه رنگ و نامحلول در آب است. این نانوذره می تواند به عنوان کاتالیزور احتراق سوخت موشک استفاده شود. نانوذرات CuO گزینه های مناسبی برای تهیه ی حسگرهای الکتروشیمیایی از قبیل حسگرهای رطوبت، گلوکز، هیدروژن پراکسید، کربن مونواکسید و آمونیاک به شمار می روند. این نانوذرات را برای کاربردهای چند منظوره نیز می توان طراحی کرد. به طور مثال، نانوساختارهای گل مانند CuO می توانند به طور همزمان هم به عنوان یک حسگر گاز CO و هم به عنوان یک کاتالیزگر برای اکسایش CO عمل کنند [۱۱]. با استفاده از الکتروود پلاتین اصلاح شده با نانوذرات CuO ، حسگرهای الکتروشیمیایی H_2O_2 ساخته شده و نحوه پاسخ الکتریکی آن ها در برابر

هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار گرفته است که مکانیسم آن در شکل (۱-۱) مشاهده می‌شود [۱۲].



شکل ۱-۱: مکانیسم کاتالیزگری نانوجل‌های CuO در کاهش H_2O_2

در این فرآیند، الکترودها مسموم نمی‌شوند و می‌توانند بارها و بارها برای تشخیص H_2O_2 استفاده شوند. این حسگرها را می‌توان برای کنترل غلظت هیدروژن پراکسید در صنایع غذایی و پزشکی به کار برد [۱۲]. همچنین نانوذرات مس (II) اکسید جهت کارآیی نانوسیالها در انتقال گرما بهره‌وری خوبی نشان می‌دهند. مثلاً اضافه کردن ۴ درصد CuO رسانایی گرمایی آب را ۲۰ درصد بهبود می‌بخشد. اخیراً ثابت شده که علاوه بر اندازه، شکل نانوساختار نیز به همان اندازه برای کنترل خواص مختلف از قبیل جذب نوری در نانوساختارهای CuO و فعالیت‌های کاتالیزوری آنها مهم است [۱۰]. نانوذرات مس (II) اکسید دارای خواص ضد میکروبی هستند و لذا در رنگ‌ها، پلاستیک‌ها و منسوجات ضد میکروبی به کار می‌روند [۱۳]. خواص ضد باکتریایی نانوذره‌های مس (II) اکسید در گذشته مورد بررسی قرار گرفته و این نانوذرات اخیراً به عنوان یک عامل ضد میکروب در برابر گونه‌های مختلف باکتری‌ها استفاده شده‌اند. مشخص شده که فعالیت ضد باکتریایی این نانوذره‌ها به

اندازه‌ی ذرات بستگی دارد. یعنی این نانوذره‌ها در برابر هردو نوع باکتری گرم مثبت و گرم منفی اثرات بازدارنده دارند و نانوذره‌های با حداقل اندازه و پایداری بالا، فعالیت ضد باکتریایی بیشتری دارند [۱۴]. هانگ^۱ و همکارانش با بررسی خواص ضدباکتریایی نانوذرات نقره و نانوذرات اکسید مس نشان دادند که نانوذرات اکسید مس دارای عملکرد بهتری نسبت به نانوذرات نقره در مقابل بعضی باکتری‌ها هستند [۱۵].

۳-۵ روش‌های سنتز نانوذرات

تهیه‌ی نانوذرات یک شاخه‌ی مهم از علم مواد و مهندسی مواد می‌باشد. مطالعه‌ی نانوذرات به زمینه‌های مختلف علوم مثل شیمی، فیزیک، نور، الکترونیک و مغناطیس مربوط می‌شود. روش‌های مختلف ساخت، اجازه‌ی کنترل عواملی مانند اندازه، شکل و تابع توزیع ذره را می‌دهد. به‌طور کلی این روش‌ها به دو دسته‌ی فیزیکی و شیمیایی طبقه‌بندی می‌شوند که اساس این طبقه‌بندی وجود یا عدم وجود واکنش شیمیایی در روش تهیه است. از جمله روش‌های فیزیکی می‌توان به تراکم گاز، تبخیر پلاسما و دیگر فرایندهای آئروسل اشاره کرد [۱۶].

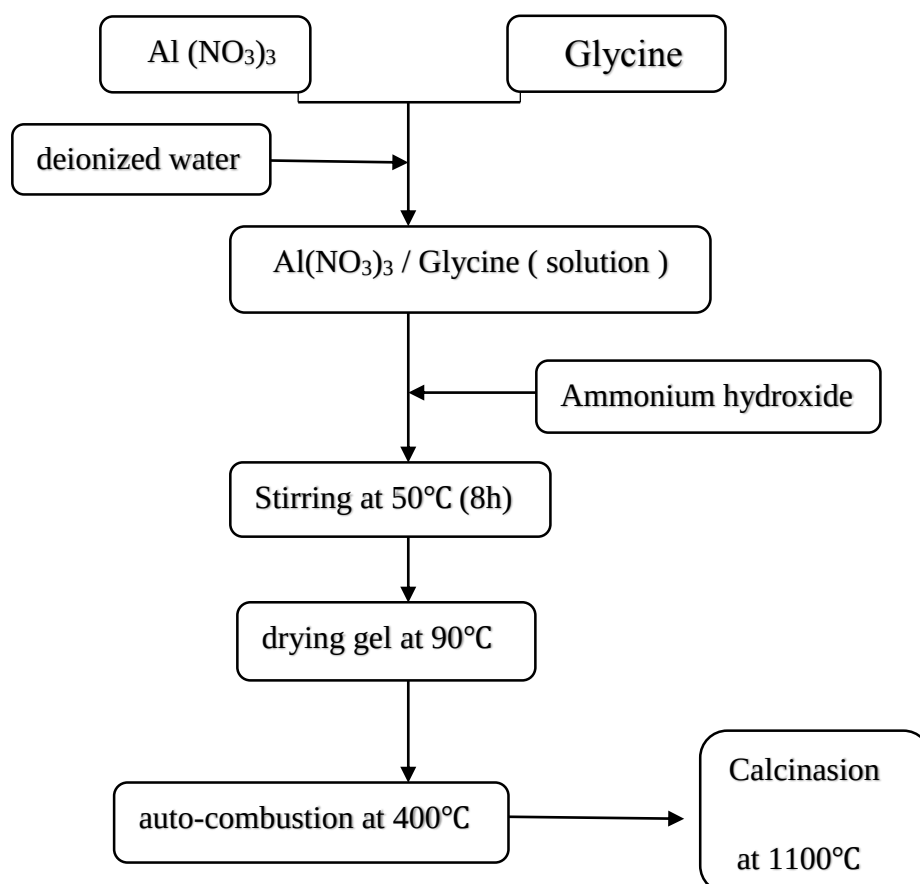
روش‌های الکتروشیمیایی، سل - ژل، تجزیه حرارتی، سونوشیمیایی، تابش مایکروویو، رسوبدهی شیمیایی، واکنش حالت جامد، احتراق محلول و تکنیک میسل‌های معکوس از جمله روش‌های شیمیایی هستند که در بین آن‌ها سل - ژل، متداول‌ترین روش تولید نانوذرات در فاز مایع است [۱۶].

ترکیب‌های آلی فلزی به‌طور معمول به‌عنوان ماده اولیه برای تهیه‌ی نانوبلورها به کار می‌روند. سنتز نانوبلورها را می‌توان به خوبی برای تولید مواد با شکل‌های مختلف مثل کروی، مکعبی، میله‌ای، ستاره‌ای، قرصی شکل و چند شاخه‌ای کنترل کرد [۱۷].

^۱ Hwang

۳-۵-۱ سل - ژل

سنتز سل - ژل می‌تواند موادی در دماهای پایین تولید کند. با استفاده از این روش می‌توان نانوذرات اکسید فلز را بدون استفاده از حلال آلی گران‌قیمت، مواد خام گران‌قیمت و تجهیزات پیچیده سنتز کرد. علاوه بر این، روشی ساده، قابل انعطاف، سریع، مقرون به صرفه و بدون آلودگی است. کنترل دقیق ریزساختار محصولات نهایی و کنترل دقیق خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی محصولات نهایی نیز از مزایای این روش است [۲]. نانوبلورهای $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با این روش تهیه شده‌اند. به این ترتیب که از آلومینیوم نیترات و گلیسین بعنوان پیش‌ماده استفاده شده و مقدار کمی آمونیوم هیدروکسید نیز اضافه گردیده تا PH محلول به ۷ برسد [۱۸].



شکل ۱-۲: مراحل تهیه نانوکریستال‌های آلومینیوم اکسید با روش سل-ژل

۳-۵-۲ رسوب دهی شیمیایی

روش رسوب گیری از محلول ها نیز یک روش ساده است که در آن از پیش ماده نمکی (معمولاً کلرید، اکسی کلرید و نیترات) استفاده می شود. پیش ماده های نمکی ابتدا در محلول حل می شوند. سپس با اضافه کردن یک محلول بازی مثل سدیم هیدروکسید یا آلومینیوم هیدروکسید، رسوب گذاری شروع می شود. نمک های کلرید به دست آمده (سدیم کلرید یا آمونیوم کلرید) شسته شده و پس از صاف کردن، هیدروکسیدها کلسینه می شوند تا پودر اکسیدی نهایی به دست آید. به طور کلی ویژگی های کلیدی در واکنش های رسوب گیری عبارتند از [۱۹]:

۱. محصولات این واکنش ها معمولاً در شرایط فوق اشباع، بسیار کم محلول اند.
 ۲. هسته زایی که مرحله ی کلیدی است در شرایط فوق اشباع انجام می شود.
 ۳. انجام فرایندهای ثانویه نظیر فرایند لخته شدن که بر روی اندازه، مورفولوژی و خواص محصولات تأثیر می گذارند.
 ۴. شرایط فوق اشباع معمولاً در طی یک واکنش شیمیایی ایجاد می شود و بر روی اندازه ی ذرات، شکل هندسی و توزیع اندازه ی ذرات مؤثر است.
- نانومیله های CuO با عرض حدود ۵-۱۵ nm را می توان با استفاده از مس (II) نیترات ۳ آبه به عنوان پیش ماده، مخلوط آب و اتانول به عنوان حلال و NaOH به عنوان رسوب دهنده در دمای ۷۷-۸۲ درجه ی سانتی گراد تهیه کرد [۲۰].

۳-۶ نانو کامپوزیت ها

برای ایجاد تغییر و بهینه کردن خواص فیزیکی و شیمیایی مواد، آنها را ترکیب یا کامپوزیت می کنند. در واقع هدف از ایجاد کامپوزیت، به دست آوردن ترکیبی با خواص مورد انتظار است. نانوکامپوزیت نیز همان کامپوزیت است که یک یا چند جزء از آن ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارد.

نانوکامپوزیت ها از دو فاز تشکیل شده اند : فاز اول یک ساختار بلوری است که در واقع پایه یا ماتریکس نانوکامپوزیت محسوب می شود و ممکن است از جنس پلیمر، فلز و یا سرامیک باشد. فاز دوم نیز ذراتی در مقیاس نانومتر می باشند که به عنوان تقویت کننده به منظور اهداف خاص از قبیل استحکام، مقاومت، هدایت الکتریکی و خواص مغناطیسی در درون فاز اولیه (ماده پایه) توزیع می شوند. در بحث نانومواد، نانوکامپوزیت ها از جایگاه ویژه ای برخوردار هستند. اجزاء نانوکامپوزیت ها در اثر برهم کنش سطحی بین ماده ی پایه و مواد تقویت کننده از خواص بهتری برخوردار می شوند. نوع و میزان برهم کنش ها نقش مهمی در خواص مختلف نانوکامپوزیت ها همچون حلالیت، خواص نوری، خواص الکتریکی و مکانیکی آنها دارد [۲۱].

▪ انواع نانوکامپوزیت ها

در یک دسته بندی، نانوکامپوزیت ها به سه نوع زیر تقسیم می شوند :

- نانوکامپوزیت های پایه پلیمری Polymer Matrix Nanocomposites
- نانوکامپوزیت های پایه سرامیکی Ceramic Matrix Nanocomposites
- نانوکامپوزیت های پایه فلزی Metal Matrix Nanocomposites

۳-۶-۱ نانوکامپوزیت های پایه پلیمری

در بین نانوکامپوزیت ها بیشترین توجه به نانوکامپوزیت های پایه پلیمری معطوف است. این ترکیب ها شامل نانوذره های معدنی و پلیمرهای آلی هستند و یک طبقه ی جدید از موادی را معرفی می کنند که در مقایسه با همتایان میکروذره ای شان عملکرد بهبود یافته ای نشان می دهند. پلیمر، فاز پیوسته و نانوذره های معدنی، فاز پراکنده شونده را تشکیل می دهند. یکی از دلایل گسترش نانوکامپوزیت های پلیمری، خواص بی نظیر مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی آنهاست. نانوکامپوزیت های پلیمری عموماً دارای استحکام بالا، وزن کم، پایداری حرارتی زیاد، رسانایی الکتریکی زیاد و مقاومت شیمیایی بالایی هستند. تقویت پلیمرها با استفاده از مواد آلی و معدنی بسیار مرسوم است. بر خلاف تقویت کننده های

مرسوم که در مقیاس میکرون می باشند در نانوکامپوزیت ها تقویت کننده ها ذراتی در ابعاد نانومتر هستند. با افزودن درصد کمی از نانوذرات به یک پلیمر خالص، استحکام کششی، استحکام تسلیم و مدول یانگ^۱ افزایش چشمگیری می یابد. الحاق نانوذره های معدنی به یک ماتریکس پلیمری می تواند به طور قابل توجهی خواص ماتریکس را تحت تأثیر قرار دهد. کامپوزیت حاصل ممکن است خواص گرمایی، مکانیکی، رئولوژیکی، الکتریکی، کاتالیزوری، تعویق آتش گیری و نوری بهبود یافته ای نشان دهد [۲۱].

خواص نانوکامپوزیت های پلیمری به نوع نانوذره های الحاق شده و اندازه، شکل، غلظت و برهم کنش آن ها با ماتریکس پلیمری بستگی دارد. مسأله ای اصلی در نانوکامپوزیت های پلیمری جلوگیری از تجمع ذرات می باشد. تولید نانوذره های تک پراکن^۲ در یک ماتریکس پلیمری دشوار است زیرا نانوذرات به دلیل اثرات حجم و مساحت سطح ویژه ای که دارند انباشته می شوند. با اصلاح سطح ذرات معدنی می توان بر این مشکل غلبه کرد. اصلاح سطح، برهم کنش های بین سطحی میان ذرات معدنی و ماتریکس پلیمری را بهبود می بخشد. دو روش برای اصلاح سطح ذرات معدنی وجود دارد. روش اول از طریق جذب سطحی یا واکنش با مولکول های کوچک نظیر عامل جفت سیلان صورت می گیرد و روش دوم بر مبنای متصل شدن مولکول های پلیمری از طریق پیوند کووالانسی به گروه های هیدروکسیل موجود بر روی ذرات می باشد. برتری روش دوم نسبت به روش اول در این واقعیت نهفته است که ذرات اتصال یافته به پلیمر را می توان با خواص مورد نظر از طریق یک انتخاب درست از گونه های مونومر اتصال یافته و انتخاب شرایط اتصال طراحی کرد. دسته ای وسیعی از پلیمرهای مصنوعی در تهیه نانوکامپوزیت ها به کار گرفته می شوند مانند نایلون ۶، پلی استایرن، پلی آنیلین، پلی استال، پلی پروپیلن، پلی متیل متاکریلات، پلی اتیلن گلیکول و اتیلن وینیل استات. چون مونومرها معمولاً وزن مولکولی پایین دارند می توانند به درون نانوذرات انباشته شده نفوذ کنند و با محل های فعال روی سطح نانوذره واکنش دهند.

¹ Young's modulus

² monodisperse

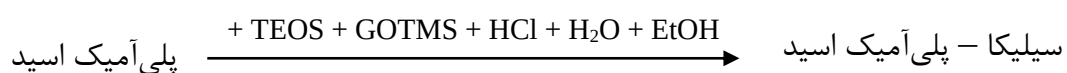
فضای بین نانوذرات انباشته شده به وسیله‌ی زنجیره‌های ماکرومولکولی متصل شده، نیمه پر می‌شود و نانوذرات انباشته شده بهتر جداسازی می‌شوند. به‌علاوه سطح نانوذرات آب‌گریز می‌شود که برای قابلیت اختلاط ماتریکس و پرکننده مهم است [۲۲].

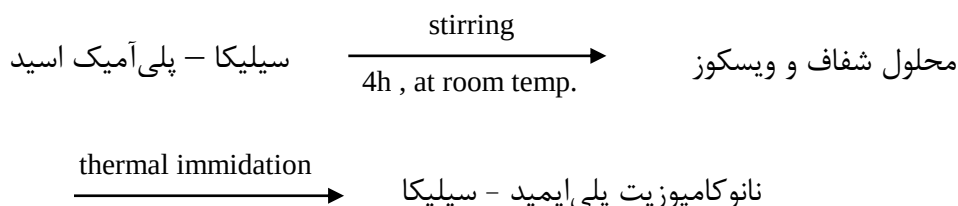
۷-۳ روش‌های تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌ها

روش‌های زیادی را می‌توان برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده کرد مثل فرآیند سل-ژل، پلیمریزاسیون درجا، تشکیل ذره درجا (رشد نانوذره در ماتریکس پلیمری) و اختلاط.

۱-۷-۳ فرآیند سل-ژل

این فرآیند، روشی است که در آن آلکوکسید فلزی یا نمک معدنی از طریق سل، ژل، رشد و سپس تحت حرارت قراردادن تبدیل به اکسید جامد یا ترکیب‌های دیگر می‌شود. متداول‌ترین شکل این روش این است که ابتدا مواد اولیه، هیدرولیز شده و سپس در حضور پلیمر، در سیستم حلال، متراکم می‌شوند. در شرایط کنترل شده، پلیمر در طی مراحل تشکیل و خشک کردن قادر به جدا شدن نیست. مواد تهیه شده با روش سل-ژل، یکنواختی و خلوص بالایی دارند. این فرآیند معایبی از قبیل پرهزینه بودن و گاهی سمی بودن دارد که مانع توسعه و کاربرد بیشتر آن می‌شود [۲۳]. نانوکامپوزیت پلی‌ایمید - سیلیکا با این روش از تترا اتوکسی سیلان (TEOS)، گاما گلايسیدیلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GOTMS) و پلی آمیک اسید (PAA) تهیه شده است. در این فرآیند از پلی آمیک اسید به عنوان پیش ماده‌ی پلی‌ایمید، TEOS و GOTMS به عنوان پیش‌ماده‌های آلکوکسید، اتانول به عنوان حلال، آب برای هیدرولیز و HCl به عنوان کاتالیزگر هیدرولیز استفاده شده است. مراحل تهیه‌ی این نانوکامپوزیت در زیر مشاهده می‌شود [۲۴].





۳-۷-۲ روش پلیمریزاسیون درجا

در این روش پیش ماده‌ی معدنی و مونومر آلی به سرعت با هم مخلوط شده و سپس آب و کاتالیزور اضافه می‌شوند. پس از آن آغازگر برای پلیمریزاسیون درجا اضافه می‌شود و مواد به دست آمده خشک می‌شوند. به عنوان مثال نانوکامپوزیت‌های پلی متیل متاکریلات - سیلیکا به وسیله‌ی پلیمریزاسیون سوسپانسیون درجا تهیه شده است. به این ترتیب که ابتدا نانوذره‌های SiO_2 را با مخلوطی از گاما متا سیلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان^۱ (KH570) و لوریل الکل^۲ (12COH) اصلاح نمودند. سپس آغازگر بنزوئیل پراکساید^۳ (BPO) را اضافه کرده و پس از هم زدن مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه، متیل متاکریلات را به صورت قطره قطره به آن افزودند. پس از حرارت دادن و هم زدن مخلوط تحت اتمسفر نیتروژن نانوکامپوزیت پلیمری به دست آمد [۲۵].

۳-۷-۳ روش پلیمریزاسیون با تشکیل ذره درجا

در این روش، پلیمرها و پیش ماده‌های هیبریدی معدنی در یک حلال مناسب حل شده و مولکول‌های پلیمر و مواد اولیه با هم ترکیب می‌شوند. با یک واکنش مثل هیدرولیز آلکوکسید فلزی و یا واکنش‌های اکسیداسیون و احیا نانوذره‌های معدنی به صورت درجا در پلیمر تشکیل می‌شوند. ذره‌های معدنی به دست آمده با این روش معمولاً با ابعاد نانومتر هستند و به طور یکنواخت در پلیمر پراکنده می‌شوند. بنابراین ترکیب‌های حاصل دارای یک ساختار پایدار شفاف هستند. علاوه بر این، پلیمر در کنترل اندازه و جلوگیری از انباشتگی نانوذرات معدنی نقش مهمی دارد [۲۳].

^۱ γ -methacyloxypropyl trimethoxy silane

^۲ lauryl alcohol

^۳ benzoyl peroxide

۳-۷-۴ روش اختلاط

اختلاط، ساده‌ترین روش برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌ها و مناسب برای همه‌ی انواع نانوذرات است. روش اختلاط را براساس شرایط می‌توان به انواع اختلاط محلول، اختلاط امولسیون، اختلاط سوسپانسیون و اختلاط ذوب تقسیم کرد [۲۳]. نانوکامپوزیت پلی‌وینیل پیرولیدون^۱ - نقره را با روش اختلاط از کمپلکس نقره n - پروپیل کربامات^۲ (Ag-PCB) و مونومر وینیل پیرولیدون (NVP) می‌توان تهیه کرد [۲۶]. در اختلاط محلول، ابتدا رزین بازی در حلال حل شده و سپس نانوذره‌ها اضافه می‌شوند. نانوکامپوزیت‌ها با خروج حلال یا پلیمر شدن مونومر تهیه می‌شوند. اختلاط امولسیون و سوسپانسیون همانند اختلاط محلول است با این تفاوت که در آن‌ها از مخلوط امولسیون یا سوسپانسیون به جای محلول استفاده می‌شود [۲۷].

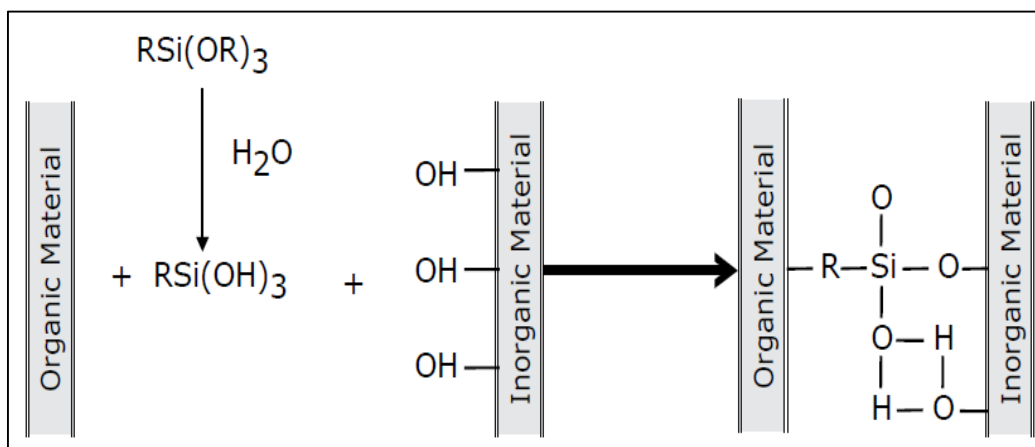
۳-۸ فرایند اصلاح سطح

به منظور کنترل سطح نانوذرات و به کارگیری آن‌ها در صنعت و پزشکی، فهم عمیق خواص پایه‌ی نانوذرات ضروری است. نانوذرات معدنی به راحتی انباشته می‌شوند و بنابراین در حلال‌های آلی به خوبی پراکنده نمی‌شوند. این امر باعث محدود شدن دامنه‌ی کاربردهای آن‌ها می‌شود اما خوشبختانه این مشکل را می‌توان با استفاده از تکنیک‌های اصلاح سطح نانوذرات توسط ترکیب‌های آلی حل کرد. در واقع برای پراکنده نمودن نانوذرات معدنی در حلال‌های غیرقطبی باید سطح آبدوست این ذرات با استفاده از اصلاح کننده‌ها به آب‌گریز تبدیل شود. عامل اصلاح سطح باید یک سر قطبی و یک سر غیرقطبی داشته باشد که سر قطبی شامل یک گروه عاملی آبدوست است و توسط نانوذره جذب می‌شود و سر غیرقطبی، یک زنجیره‌ی بلند آلکیل محلول در حلال‌های غیرقطبی است [۲۸]. اصلاح سطح نانوذرات با روش‌های اصلاح شیمیایی، نیمه شیمیایی و مکانیکی، اصلاح غشاء خارجی، اصلاح سطح انرژی بالا، اصلاح با استفاده از رسوب‌دهی، استری شدن و واکنش‌های جفت

¹ polyvinylpyrrolidone

² n-propylcarbamate

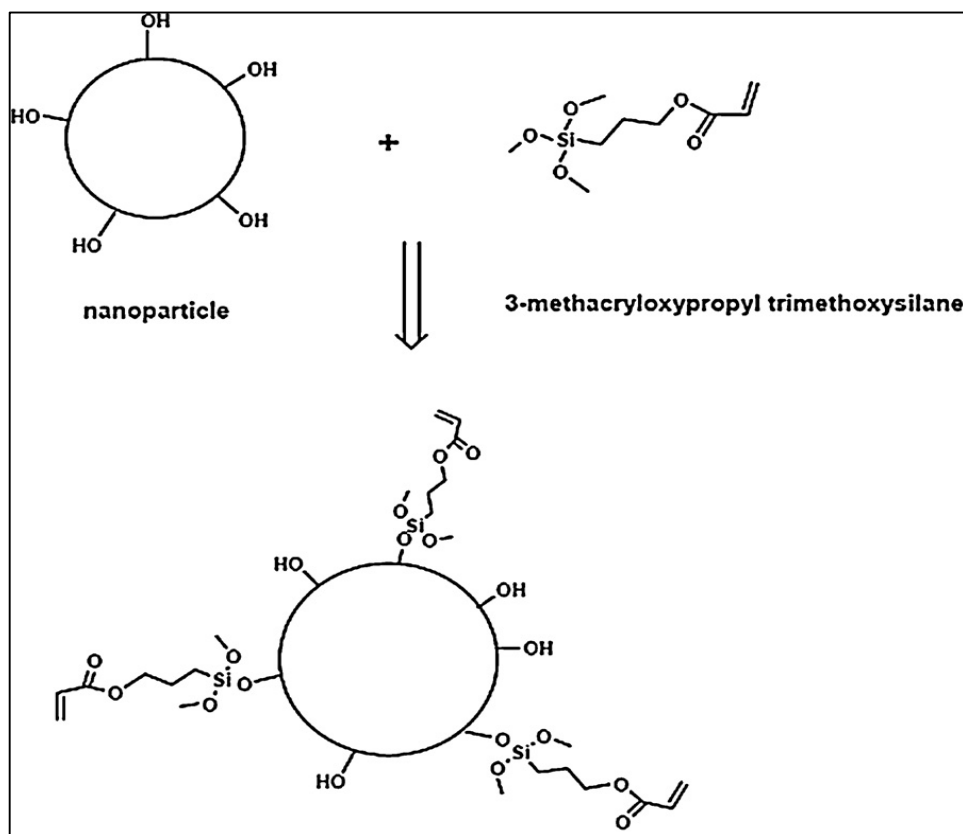
شدن و اتصال صورت می‌گیرد. به کاربردن پرتو فرابنفش برای اصلاح سطح پلاسما یک اصلاح فیزیکی است اما با واکنش‌های شیمیایی بین سطح نانوذره و اصلاح کننده، ساختار سطح و حالت نانوذرها دچار تغییر می‌شود. اصلاح سطح شیمیایی پایداری پراکندگی نانوذرات در مایعات مختلف را بهبود داده و نقش مهمی در کاهش انباشتگی ذرات ایفا می‌کند. به دلیل جذب اصلاح کننده یا اتصال آن روی سطح ذره، نیروی سطح گروه‌های هیدروکسیل، کاهش می‌یابد و پیوندهای هیدروژنی بین ذره‌ها حذف می‌شوند تا مانع تشکیل پیوندهای پل اکسیژن به هنگام خشک شدن نانوذرات شده و در نتیجه از انباشتگی ذرات جلوگیری شود [۲۳]. پلودمن^۱ و همکارانش یک عامل جفت کننده سیلانی را برای اصلاح سطح نانوذرات به کار بردند. استفاده از جفت کننده‌های سیلانی برای بهبود سازگاری بین سطح ذره و پلیمر و خواص مواد کامپوزیت صورت می‌گیرد (شکل ۱-۳) [۲۹].



شکل ۱-۳: اتصال یک ماده معدنی و یک ماده آلی توسط جفت کننده‌های سیلانی

شکل (۱-۴) یک نانوذره‌ی اصلاح شده با عامل جفت ۳- متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان را نشان می‌دهد.

¹ Plueddemann



شکل ۱-۴: اصلاح سطح نانوذره با ۳-متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان

در شکل دیده می‌شود که سطح اصلاح نشده‌ی نانوذره فقط با گروه‌های هیدروکسیل پوشانده شده در حالی که سطح نانوذره‌ی اصلاح شده با سیلان با مولکول‌های ۳-متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان پوشیده شده است [۲۲].

سطح نانوذرات را می‌توان از طریق واکنش با آلکوکسیدهای فلزی، اپوکسیدهایی مثل پروپیلن اکسید، آلکیل ایزوسیانات‌ها و آریل ایزوسیانات‌ها اصلاح کرد. نانوذره‌های سیلیکا با ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات (MPS) که یک عامل جفت سیلان است؛ اصلاح شده و مشخص شده که نسبت اتصال MPS روی سطح نانوسیلیکا با افزایش مقدار MPS افزایش می‌یابد. کیم و وایت نانوسیلیکا را با عامل جفت سیلان با طول‌های متفاوت زنجیره‌ی آلیفاتیک مورد عمل قرار دادند [۳۰]. اصلاح سطح نانوذرات TiO₂ و ZnO با استفاده از چند عامل جفت سیلان متفاوت مثل ۳-آمینو پروپیل تری

اتوکسی سیلان ، ۳-متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و n - پروپیل تری اتوکسی سیلان گزارش شده است [۳۱]. اخیراً سبزی^۱ و همکارانش اصلاح سطح نانوذره‌های TiO_2 با آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان را انجام داده و اثر آن را بر روی خواص یک کامپوزیت پلی اورتان پوشش‌دار مورد بررسی قرار دادند [۳۲].

علاوه بر ترکیب‌های فوق، از پلیمرهای مصنوعی، اسیدهای چرب و آمینواسیدها نیز برای اصلاح سطح نانوذرات استفاده می‌شود. وانگ^۲ و همکارانش سطح نانوذرات Al_2O_3 و CaCO_3 را به کمک اسیدهای چرب (استئاریک اسید، پالمیتیک اسید و لوریک اسید) در کلروفرم و در دمای محیط اصلاح کردند و نشان دادند که با این اصلاح سطح رفتار آب‌دوستی نانوذرات Al_2O_3 و CaCO_3 به آب‌گریزی تغییر یافت و همچنین نانوذرات اصلاح شده پراکندگی خوبی در محیط آلی داشتند [۳۳]. هانگ^۳ و همکارانش سطح نانوذرات ZnO را با اولئیک اسید در حلال ارتوزایلن در دمای 50°C اصلاح کردند. اصلاح سطح باعث تشکیل پیوند کووالانسی بین گروه‌های هیدروکسیل سطح نانوذرات ZnO و مولکول‌های آلی با زنجیره‌ی بلند شده و سازگاری نانوذرات اصلاح شده توسط اولئیک اسید با ماتریکس آلی بهبود می‌یابد و نیز باعث افزایش پراکندگی نانوذرات اصلاح شده نسبت به نانوذرات بدون پوشش می‌شود [۳۴]. در یک مطالعه‌ی جدیدتر، پایداری پراکندگی نانوذره‌های TiO_2 در حلال‌های آلی به وسیله‌ی واکنش دادن سطح ذره با یک عامل جفت سیلان انجام گرفت [۳۵].

ژائو^۴ و همکارانش اصلاح سطح نانوذره‌های TiO_2 را با دو عامل جفت سیلان، یکی ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS) و دیگری ۳- ایزوسیاناتو پروپیل تری متوکسی سیلان (IPTMS) انجام دادند [۳۶]. برای بررسی تغییرات ایجاد شده، آزمون‌های ترکیب سطحی، پتانسیل زتا و فعالیت فوتوکاتالیزوری بر روی سطح نانوذرات اصلاح شده صورت گرفت. نتایج FT-IR نشان دهنده‌ی این

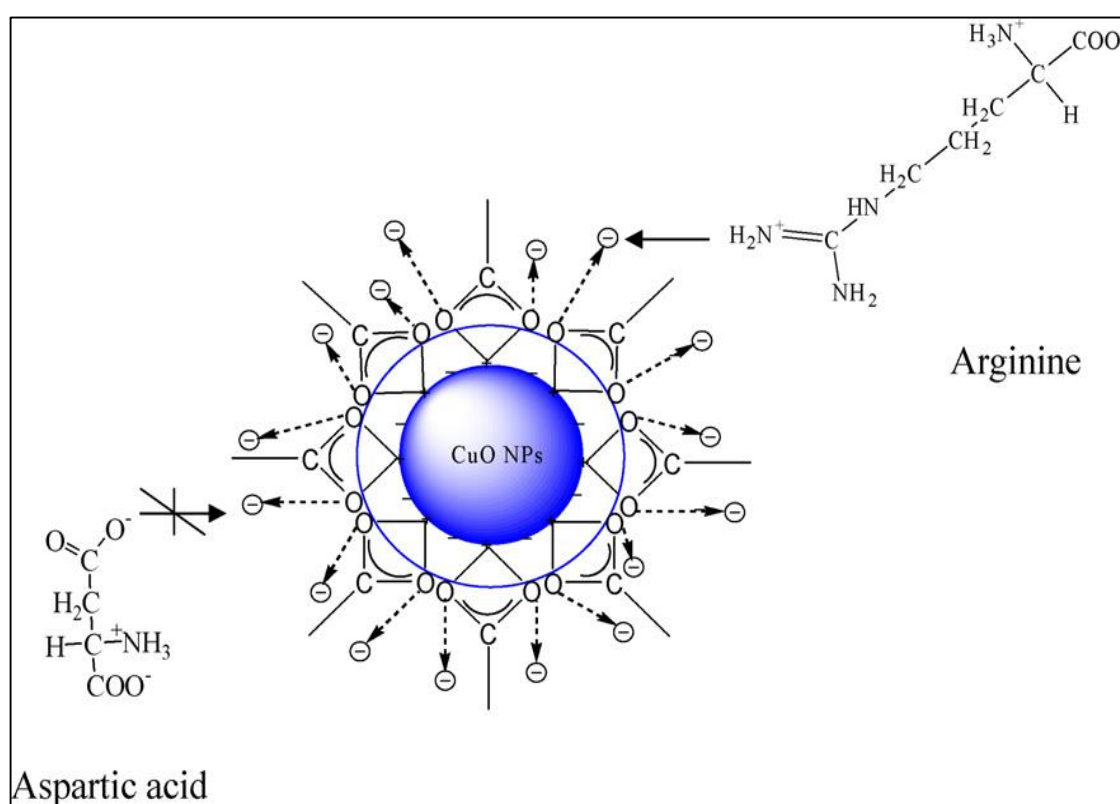
¹ Sabzi

² Wang

³ Hung

⁴ Zhao

واقعیت است که فرایند اصلاح سطح نانوذرات TiO_2 موفقیت آمیز بوده و گروه‌های عاملی آلی از طریق پیوند شیمیایی Si-O-Ti بر روی سطح نانوذرات TiO_2 ایجاد شده‌اند. اصلاح سطح نانوذرات CuO با دو آمینواسید آرژینین^۱ و آسپارتیک اسید^۲ صورت گرفته که مکانیسم آن در شکل (۵-۱) مشاهده می‌شود. ابتدا آسپارتیک اسید به عنوان یک لیگاند دودندانه عمل کرده و از سر منفی خود (از طریق اتم‌های اکسیژن) به نانوذره متصل می‌شود. سپس آرژینین از سر مثبت خود جذب نانوذره پوشیده شده با آسپارتیک اسید می‌شود [۳۷].



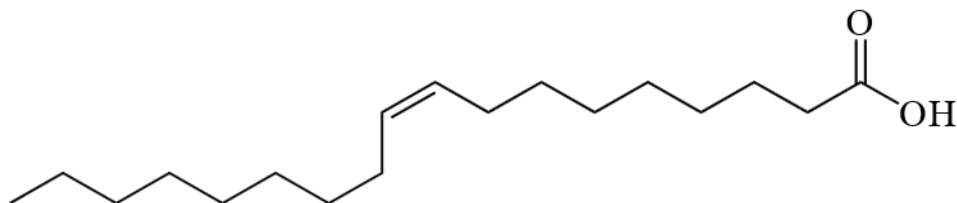
شکل ۵-۱: مکانیسم برهم‌کنش آمینواسیدهای آرژینین و آسپارتیک اسید با نانوذره‌ی CuO

^۱ Arginine

^۲ Aspartic acid

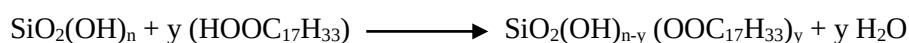
۳-۹ اولئیک اسید

اسیدهای چرب شامل دو گروه اشباع شده و اشباع نشده هستند که اسیدهای چرب اشباع نشده دارای نقطه ذوب پایین تری نسبت به اشباع شده ها می باشند و هرچه تعداد کربن های اسید چرب بیشتر باشد، نقطه ذوب آن بالاتر است. اسیدهای چرب با زنجیره کربنی بلند در آب نامحلول اند اولئیک اسید یک اسید چرب اشباع نشده با فرمول مولکولی $C_{18}H_{34}O_2$ است که پیوند دوگانه ی آن بین کربن ۹ و ۱۰ قرار دارد (شکل ۱-۲). این اسید برای فرایند اصلاح سطح نانوذرات و پایدار کردن پراکندگی نانوذرات در حلال های آلی مناسب است. بنابراین از آن می توان برای الحاق نانوذرات معدنی به پلیمرهای آلی استفاده کرد.



شکل ۱-۶ ساختار مولکولی اولئیک اسید

اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا توسط اولئیک اسید صورت گرفته و بررسی طیف IR آن ها نشان داده که گروه کربوکسیل اولئیک اسید با گروه هیدروکسیل روی سطح نانوذره ی سیلیکا واکنش داده است. همچنین مقداری از $-OH$ روی سطح نانوذرات، به صورت واکنش نداده با اولئیک اسید باقی می ماند و بنابراین مکانیسم زیر برای این واکنش، پیشنهاد شده است [۳۸]:



در روش‌های سنتز نانوذرات مبتنی بر پایدارکننده به منظور تهیه‌ی نانوذرات ماگمیت^۱ ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) تک پراکن از اسیدهای چرب به عنوان پایدارکننده استفاده شده است. این اسیدها گروه‌های کربوکسیل انتهایی خود را روی سطح نانوذره‌ی ماگمیت کثوردینه می‌کنند و لذا سرهای کربنی آب‌گریز اسیدهای چرب به سمت بیرونی ذره‌های ماگمیت سنتز شده متوجه می‌شوند. زنجیره‌های آلکیل آب‌گریز روی سطح ذرات ماگمیت سنتز شده، سوسپانسیون‌های پایدار در حلال‌های آلی غیرقطبی نظیر تولوئن تولید می‌کنند [۳۹].

در این پروژه که به منظور تهیه‌ی یک نانوکامپوزیت پلیمری انجام شد، ابتدا نانوذرات مس (II) اکسید با روش رسوب‌دهی شیمیایی سنتز شد. سپس اصلاح سطح نانوذرات با اولئیک اسید صورت گرفت. در مرحله‌ی بعد نانوذرات اصلاح شده با مونومر متیل متاکریلات مخلوط و تحت شرایط پلیمریزاسیون قرار گرفتند. در پایان نانوذره‌ی اولیه، نانوذره‌ی اصلاح شده و نانوکامپوزیت به‌دست آمده به منظور بررسی خواص فوتوکاتالیزوری با متیل اورانژ مخلوط و تحت تابش نور فرابنفش قرار گرفته و تغییرات جذب متیل اورانژ بررسی شد. خواص حرارتی نانوکامپوزیت نیز با استفاده از تکنیک‌های TG و DSC مورد بررسی قرار گرفت.

¹ maghemite

فصل دوم

بخش تجربی

۴-۱ مواد شیمیایی مورد استفاده

موادی که برای این پژوهش استفاده شد همگی به همان صورت که خریداری شده بود . بدون هیچ گونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت به جز نانوذره ی مس (II) اکسید که در ابتدا از نانوذره ی تجاری با خلوص ۹۹/۵ درصد استفاده شد. اما به دلیل عدم دریافت پاسخ مناسب از این ماده در مراحل اصلاح سطح و متعاقب آن مرحله ی پلیمریزاسیون، از مس(II) نیترات ۳ آبه و سدیم هیدروکسید به عنوان مواد اولیه برای تهیه ی نانوذره ی مس (II) اکسید در آزمایشگاه استفاده شد و نانوذره ی حاصل در مراحل اصلاح سطح و پلیمریزاسیون به کار گرفته شد.

جدول ۲-۱: مواد شیمیایی مورد استفاده

ردیف	نام ماده	فرمول شیمیایی	نام شرکت سازنده	درجه ی خلوص
۱	مس (II) اکسید	CuO	نوترینو	۹۹/۵ %
۲	مس (II) نیترات ۳ آبه	Cu(NO ₃) ₂ . 3H ₂ O	مرک	—
۳	سدیم هیدروکسید	NaOH	مرک	۹۸ %
۴	سدیم دودسیل سولفات	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	مرک	۹۲ %
۵	اولئیک اسید	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	مرک	۶۵-۸۸ %
۶	اتانول	C ₂ H ₅ OH	مرک	۹۶ %
۷	آمونیم پراکسودی سولفات	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	مرک	۹۸ %
۸	متیل متا کریلات	CH ₂ =C(CH ₃)COOH ₃	مرک	۹۹ %
۹	متیل اورانژ	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	فلوکا	۹۹ %

۲-۴ تهیه‌ی محلول‌های مورد استفاده

محلول سود ۱ M جهت تهیه‌ی نانوذره : $0/4 \text{ gr}$ سدیم هیدروکسید با جرم مولی $39/99 \text{ gr/mol}$ در 10 ml آب مقطر حل شد تا محلول مورد نظر به دست آید.

محلول **SDS ۱ % wt** : $0/1 \text{ gr}$ سدیم دودسیل سولفات^۱ (SDS) با جرم مولی $288/38 \text{ gr/mol}$ در 10 ml (معادل 10 gr) آب مقطر حل شد تا محلول مورد نظر به دست آمد.

محلول 1000 میلی‌گرم بر لیتر (1000 ppm) متیل اورانژ : $0/05 \text{ gr}$ متیل اورانژ در یک بالن حجمی 50 ml با آب مقطر به حجم رسانده شد.

تعدادی محلول استاندارد نیز از رقیق کردن محلول سوم به دست آمد.

۳-۴ دستگاه‌های به کار گرفته شده

دستگاه **FT-IR** : از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل WQF-510A FTIR شرکت RAY LEIG به منظور مطالعه و بررسی پیوندهای تشکیل شده استفاده شد. همچنین برای تهیه‌ی قرص از KBr استفاده گردید.

دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD): طیف‌های حاصل از پراش پرتو ایکس توسط دستگاه D8-Bruker ثبت شد.

دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): جهت بررسی مورفولوژی سطوح نانوذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN استفاده گردید.

دستگاه آنالیز حرارتی (TG/DTG) : برای تجزیه‌ی گرمایزن سنجی نانوذرات و ترکیب‌های

¹ Sodium dodecyl sulfate

حاصل از آن‌ها از دستگاه TGA مدل HT503 ساخت کشور آلمان استفاده شد.

دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) : برای انجام تکنیک گرماسنج روبشی تفاضلی از دستگاه DSC مدل DSC1 ساخت کشور سوئیس استفاده شد.

دستگاه طیف سنج UV-Vis : جهت ثبت طیف‌های مرئی – فرابنفش از یک اسپکتروفتومتر مرئی – فرابنفش مدل Spectronic 20D+ شرکت MILTON ROY با یک سل شیشه‌ای استفاده شد.

فتو رآکتور : آزمایش‌های تخریب و رنگبری فتوکاتالیزوری رنگدانه‌ی متیل اورانژ در یک فتورآکتور که در آزمایشگاه، طراحی و ساخته شد؛ انجام گرفت.

دستگاه اولتراسونیک : این دستگاه از طریق ایجاد امواج فرا صوت در محیط آب برای تولید و آماده‌سازی نانوذرات، فرآوری سوسپانسیون و همگن کردن محلول‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۴ تهیه‌ی نانوذرات مس(II) اکسید به روش رسوب‌دهی محلول‌ها

۱/۴۵ گرم (۵ میلی‌مول) مس (II) نیترات ۳ آبه همراه با ۱۰ میلی لیتر محلول wt % ۱ SDS داخل یک بالن یک دهانه حل شد و محلول آبی روشن به‌دست آمد. سپس ۱۰ ml محلول سدیم هیدروکسید ۱ M با سرعت به مخلوط اضافه و توسط یک مگنت در حمام روغن با دمای °C ۶۰ طی یک ساعت هم زده شد. محتویات داخل بالن که در ابتدا یک سوسپانسیون آبی رنگ بود کم کم به رنگ سیاه در آمد و در نهایت، یک مخلوط سیاه‌رنگ حاصل شد. بعد از سرد شدن در دمای اتاق، رسوب به وسیله‌ی سانتریفوژ جدا و با آب چندین بار شسته شد. رسوب حاصل در آون °C ۶۰ به مدت یک شبانه روز خشک گردید. این رسوب سیاه‌رنگ همان نانوذرات مس (II) اکسید است. در این فرآیند، SDS به عنوان پایدارکننده عمل کرده و از انباشتگی ذرات جلوگیری می‌کند.

۴-۵ اصلاح سطح نانوذرات مس (II) اکسید

۱/۵ میلی لیتر اولئیک اسید در ۱۵ میلی لیتر اتانول حل شد (محلول ۱۰ درصد وزنی اولئیک اسید) و به آن ۰/۳ گرم نانوذره‌ی مس (II) اکسید اضافه شد. مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای ۶۵°C همراه با هم‌زن مغناطیسی حرارت داده شد. رسوب به وسیله‌ی سانتریفوژ جدا و چند بار با اتانول شسته شد و سپس طی یک شبانه روز در دمای اتاق (۲۵ °C) خشک شد. رسوب خشک شده در هاون سائیده شد تا به صورت پودر درآمد. به این ترتیب نانوذرات مس (II) اکسید اصلاح شده با اولئیک اسید حاصل شد.

۴-۶ اندازه گیری درجه‌ی چربی دوستی

درجه‌ی چربی دوستی سطح نانوذرات به وسیله‌ی پراکنده شدن مقدار معینی از نانوذرات در آب و سپس تیتراسیون با یک حلال آلی نظیر متانول تعیین می‌شود. نانوذرات مس (II) اکسید اصلاح نشده در آب به سرعت ته نشین می‌شوند در حالی که نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید در سطح آب شناور می‌مانند. با افزودن متانول به مخلوط آب و نانوذرات اصلاح شده، این ذرات ته نشین می‌شوند. برای این منظور ۰/۳ گرم از نانوذرات اصلاح شده در ۲۰ میلی لیتر آب به وسیله‌ی متانول از طریق بورت، تیتراژ می‌شود. نانوذرات به تدریج ته‌نشین می‌شوند. با توجه به حجم متانول مصرفی و با استفاده از رابطه‌ی (۱-۲) درجه‌ی چربی دوستی (LD) محاسبه می‌شود [۴۰]. در این رابطه V حجم متانول مصرفی برحسب میلی لیتر و ۲۰ حجم آب است :

$$LD = \left(\frac{V}{V+20} \right) \times 100 \quad (۱ - ۲)$$

درجه‌ی چربی دوستی را می‌توان به عنوان معیاری برای بهینه سازی روش اصلاح سطح به کار برد. درجه چربی دوستی ۰/۳ گرم نانوذره‌ی اصلاح شده با مقادیر مختلف (۰/۰۴ ، ۰/۲۵ ، ۱ ، ۱/۵ ، ۲ و ۲/۵ میلی لیتر) اولئیک اسید اندازه‌گیری شد.

۷-۴ عوامل مؤثر بر درجه‌ی چربی دوستی

مقدار اصلاح کننده (اولئیک اسید)، دما و زمان واکنش اصلاح سطح از عوامل مؤثر بر درجه‌ی چربی دوستی هستند. اثر هر کدام از این عوامل در زیر بررسی می‌شود.

۱-۷-۴ اثر مقدار اصلاح کننده

محلول‌های متفاوت ۱، ۴، ۶، ۹، ۱۱ و ۱۴ درصد وزنی از اصلاح کننده نسبت به حلال به ترتیب با حل کردن ۰/۲، ۰/۷۵، ۱/۱، ۱/۶، ۲ و ۲/۵ میلی لیتر اولئیک اسید در ۲۰ میلی لیتر اتانول تهیه و به هر کدام از آن‌ها ۰/۳ گرم نانوذره مس (II) اکسید افزوده شد. سپس مخلوط‌ها به مدت ۵ ساعت با دمای °C ۶۵ همراه با هم‌زدن مغناطیسی، تحت حرارت قرار گرفتند. آن‌گاه رسوب‌ها به وسیله‌ی سانتریفوژ از سوسپانسیون‌های حاصل جدا شده، ۳ بار با اتانول شسته و به مدت یک شبانه روز در دمای اتاق خشک شدند. رسوب‌ها به طور جداگانه به ۲۰ میلی لیتر آب اضافه و به هر کدام قطره قطره متانول افزوده شد تا نانوذرات اصلاح شده‌ی شناور در آب، ته نشین شوند. جهت ته نشینی کامل ذرات هر مخلوط، مقادیر متفاوتی متانول مصرف شد که این مقادیر و درجه‌ی چربی دوستی محاسبه شده در جدول (۱-۳) آورده شده است. ماکزیمم درجه چربی دوستی در غلظت ۹٪ اولئیک اسید به دست آمد.

۲-۷-۴ اثر مدت زمان واکنش اصلاح سطح

شش محلول یکسان شامل ۱/۶ میلی لیتر اولئیک اسید در ۲۰ میلی لیتر اتانول (محلول wt % ۹) تهیه و به هر کدام ۰/۳ گرم نانوذره اضافه شد. مخلوط‌ها با دمای °C ۶۵ و به ترتیب طی مدت زمان ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ ساعت همراه با هم‌زدن مغناطیسی، تحت حرارت قرار گرفتند. سپس رسوب‌ها بوسیله‌ی سانتریفوژ جدا شده، ۳ بار با اتانول شسته شده و به مدت یک شبانه روز در دمای اتاق، خشک گردیدند. رسوب‌ها پس از اینکه کاملاً به صورت پودر درآمدند، به طور جداگانه به ۲۰ میلی لیتر آب

اضافه و به هر کدام قطره قطره متانول اضافه شد تا نانوذرات اصلاح شده‌ی شناور در آب، ته نشین شوند. مقادیر متانول مصرف شده برای ته نشینی کامل ذرات و درجه‌ی چربی دوستی محاسبه شده در جدول (۲-۳) و نمودار مربوط به این مقادیر در شکل (۲-۳) آورده شده است. ماکزیمم درجه چربی دوستی در زمان ۴ ساعت به دست آمد.

۴-۷-۳ اثر دمای واکنش اصلاح سطح

شش محلول یکسان شامل ۱/۶ میلی لیتر اولئیک اسید در ۲۰ میلی لیتر اتانول (محلول wt % ۹) تهیه و به هر کدام ۰/۳ گرم نانوذره اضافه شد. مخلوط‌ها به ترتیب در دماهای 25°C ، 40°C ، 60°C ، 65°C ، 70°C و 75°C همگی به مدت ۴ ساعت، همراه با هم‌زدن مغناطیسی، تحت حرارت قرار گرفتند. سپس رسوب‌ها به وسیله‌ی سانتریفوژ جدا شده، ۳ بار با اتانول شسته شده و به مدت یک شبانه روز در دمای اتاق خشک گردیدند. رسوب‌ها همانند قبل به ۲۰ میلی لیتر آب اضافه شده و ته نشین سازی کامل آن‌ها به وسیله‌ی متانول انجام گرفت. مقادیر متانول مصرفی و درجه‌ی چربی دوستی محاسبه شده با این مقادیر در جدول (۳-۳) و نمودار مربوط به آن در شکل (۳-۳) آمده است.

۴-۸ پلیمرشدن متیل متاکریلات در حضور نانوذره‌ی اصلاح شده

۰/۲ گرم از نانو ذره‌ی مس(II) اکسید اصلاح شده با اولئیک اسید را داخل بالن سه دهانه ریخته و ۴/۸ میلی لیتر متیل متاکریلات به آن اضافه شد تا محلول ۴٪ وزنی از نانوذره در مونومر حاصل شود. سوسپانسیون سیاه‌رنگی به دست آمده طی ۱۵ دقیقه با دمای 35°C تحت امواج فرا صوت قرار گرفت. سپس ۲۰ میلی لیتر محلول ۱٪ وزنی سدیم دودسیل سولفات (SDS) در آب به آن اضافه و باردیگر به مدت ۱۵ دقیقه در دمای 35°C تحت امواج فرا صوت قرار گرفت. بالن به سیستم مبرد با اتمسفر نیتروژن متصل شده و تحت حرارت قرار گرفت. وقتی دما به 70°C رسید ۱۰ میلی لیتر محلول ۵٪ وزنی آمونیوم پراکسو دی سولفات (APS) به عنوان آغازگر اضافه شد تا پلیمریزاسیون شروع شود. واکنش پلیمریزاسیون طی ۵ ساعت در همین دما (70°C) انجام گرفت. سپس محلول غلیظ

حاصل طی یک شبانه روز در دمای اتاق خشک شد. به این ترتیب نانوکامپوزیت CuO – PMMA به دست آمد.

۹-۴ بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات مس(II) اکسید

متیل اورانژ به عنوان مدل آلودگی و رنگ آزو به صورت گسترده‌ای در مطالعات فتوکاتالیزوری و رنگ استفاده می‌شود. آزمایش‌های مختلف نشان می‌دهد که نانوذرات CuO توانایی تخریب رنگ‌دانه‌های صنعتی نظیر متیل اورانژ را دارند. بنابراین فعالیت فتوکاتالیزوری این نانوذرات بر روی متیل اورانژ به صورت زیر بررسی شد :

ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر (۱۰ ppm) تهیه و به یک بشر منتقل شد. سپس ۰/۱ گرم از نانوذرات اصلاح نشده‌ی مس(II) اکسید به محلول فوق اضافه شد. مخلوط داخل یک رآکتور فتوشیمیایی قرار گرفته و به کمک هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. در ابتدا مخلوط مورد نظر به منظور جذب و واجذب به مدت ۳۰ دقیقه در داخل رآکتور فتوشیمیایی در تاریکی قرار گرفت و سپس به مدت ۵۱۰ دقیقه (۸/۵ ساعت) تحت تابش نور UV قرار گرفت. هر ۳۰ دقیقه ۴ میلی لیتر نمونه برداری شده و توسط دستگاه سانتریفوژ ذرات معلق موجود در آن از محلول متیل اورانژ جدا و جذب محلول در طول موج ۴۶۴ نانومتر اندازه گیری شد. درجه‌ی از بین رفتن رنگ متیل اورانژ طبق معادله‌ی (۲-۲) به دست می‌آید که در آن A_0 جذب اولیه‌ی محلول متیل اورانژ، A_t جذب محلول در زمان‌های مختلف و C درجه‌ی رنگ زدایی (درصد تخریب فتوکاتالیزور) است.

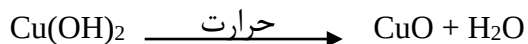
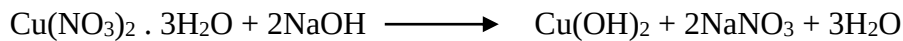
$$PDP = (A_0 - A_t / A_0) \times 100 \quad (2-2)$$

مشابه روش فوق برای محاسبه‌ی درصد تخریب فتوکاتالیزور نانوذرات مس(II) اکسید اصلاح شده با اولئیک اسید و نیز نانوکامپوزیت پلیمری حاصل از نانوذرات مس(II) اکسید اصلاح شده و پلی متیل متاکریلات انجام شد و نتایج این بررسی‌ها در نمودارهای شکل (۳-۱۷) آورده شده است.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

نانوذرات CuO با روش رسوبدهی محلول تهیه شد (بخش ۲-۴) که واکنش تهیه آن به صورت زیر می باشد [۴۱]:



۵-۱ مشخصه یابی نانو ذرات

نانوذرات سنتز شده، نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید و نیز نانوکامپوزیت حاصل از الحاق نانوذره به پلیمر جهت اثبات درستی روش های سنتز، اصلاح و پلیمریزاسیون تحت آنالیزهای مختلف قرار گرفتند که به بررسی نتایج حاصل از هریک از این آنالیزها می پردازیم.

۵-۱-۱ بررسی طیف های XRD

جهت تأیید (شناسایی) نانوذره ی مس (II) اکسید و نیز بررسی اثر فرآیند اصلاح سطح و واکنش پلیمریزاسیون بر روی ساختار نانوذره، پراش پرتو ایکس روی نانوذره ی سنتز شده، نانوذره ی اصلاح شده و محصول واکنش پلیمریزاسیون ثبت گردید که نتایج حاصل در شکل های ۳-۱ تا ۳-۳ نشان داده شده است.

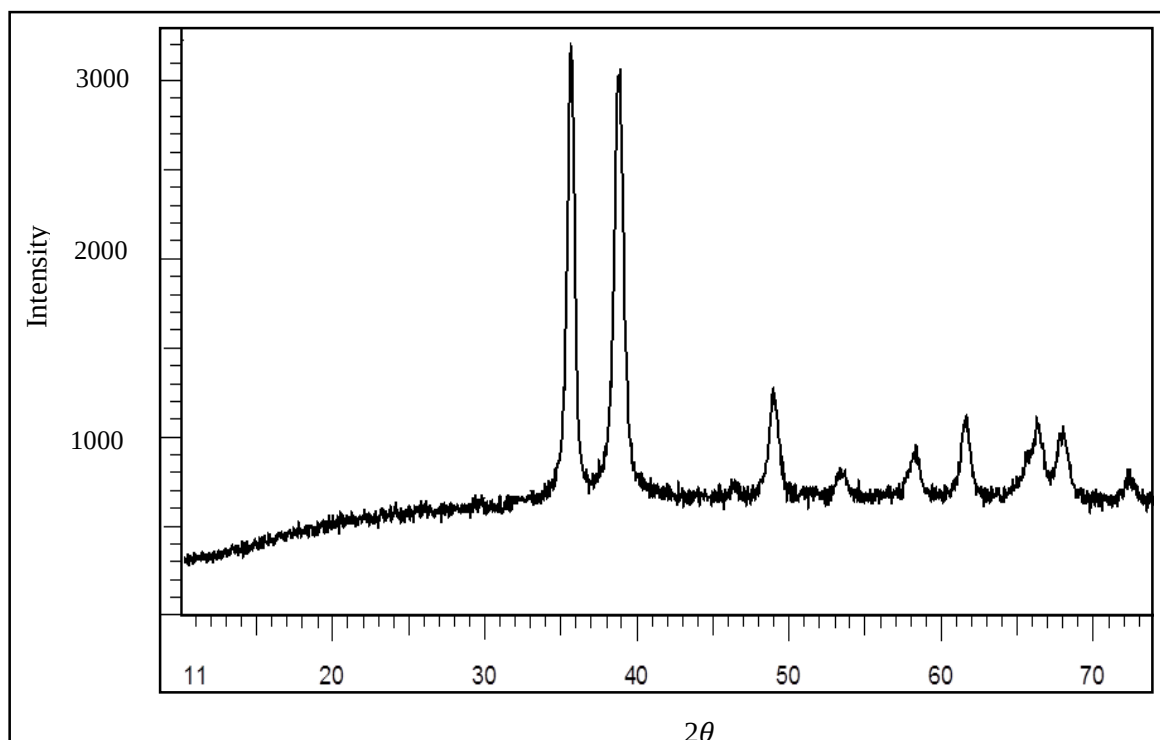
شکل ۳-۱ طیف XRD مربوط به نانوذرات مس (II) اکسید تهیه شده در آزمایشگاه، قبل از اصلاح سطح است [۴۱]. اطلاعات به دست آمده از این طیف نشان دهنده ی ساختار مونوکلینیک مس (II) اکسید با ده پیک است که با کارت استاندارد JCPDS با شماره ی ۸۰-۱۹۱۶ مربوط به این ترکیب مطابقت دارد [۳۹]. ثابت های شبکه $a = 4/685$ ، $b = 3/423$ ، $c = 5/132$ و $\beta = 99/52$ به دست آمده است. پیک های مشخص شده در این طیف مربوط به 2θ در نواحی ۳۵، ۳۸، ۴۸، ۵۳، ۵۸، ۶۲، ۶۷، ۶۹، ۷۳ و ۷۵ ثبت شده که به ترتیب با خطوط تفرق صفحه های بلوری (۱۱۱)، (۱۱۱)، (۲۰۲)، (۰۲۰)،

(۲۰۲)، (۱۱۳)، (۰۲۲)، (۱۱۳)، (۰۱۱) و (۰۰۴) مطابقت دارند [۳۹].

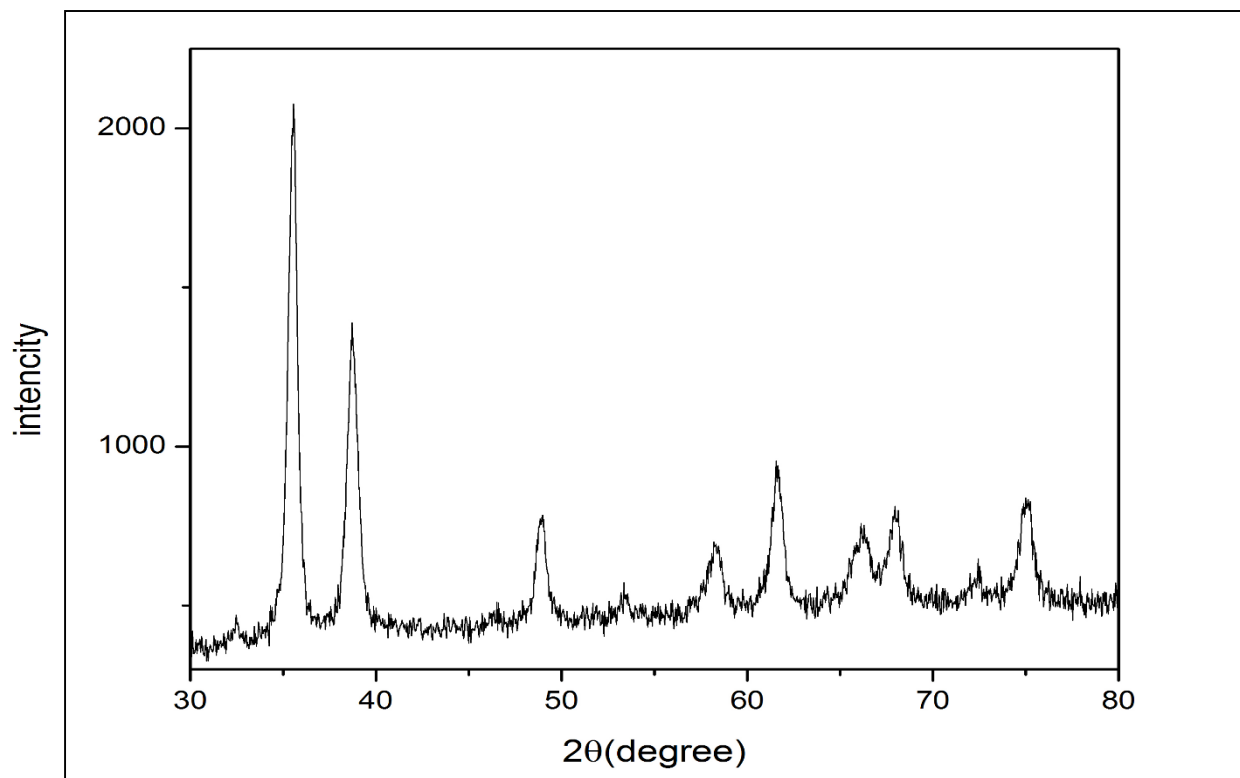
مشخصات پیک‌ها در دو طیف XRD مربوط به نانوذره‌ی اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلیمری تهیه شده همانند طیف نانوذرات اصلاح نشده‌ی CuO با ساختار مونوکلینیک است. بنابراین می‌توان گفت فرآیندهای اصلاح سطح و پلیمرشدن تغییری در ساختار بلوری نانوذرات مس(II) اکسید ایجاد نمی‌کند. اندازه‌ی متوسط نانوذرات مس(II) اکسید، نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید و نانوذرات موجود در نانوکامپوزیت با استفاده از رابطه‌ی دبی - شرر (رابطه ۳-۱) و از طیف‌های XRD مربوطه به ترتیب برابر ۱۵/۴، ۱۵/۲۳ و ۱۵/۸۹ نانومتر به دست آمد که نشان دهنده‌ی عدم تغییر اندازه‌ی ذرات در اثر فرآیند اصلاح سطح و حتی الحاق به پلیمر است.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۳-۱)$$

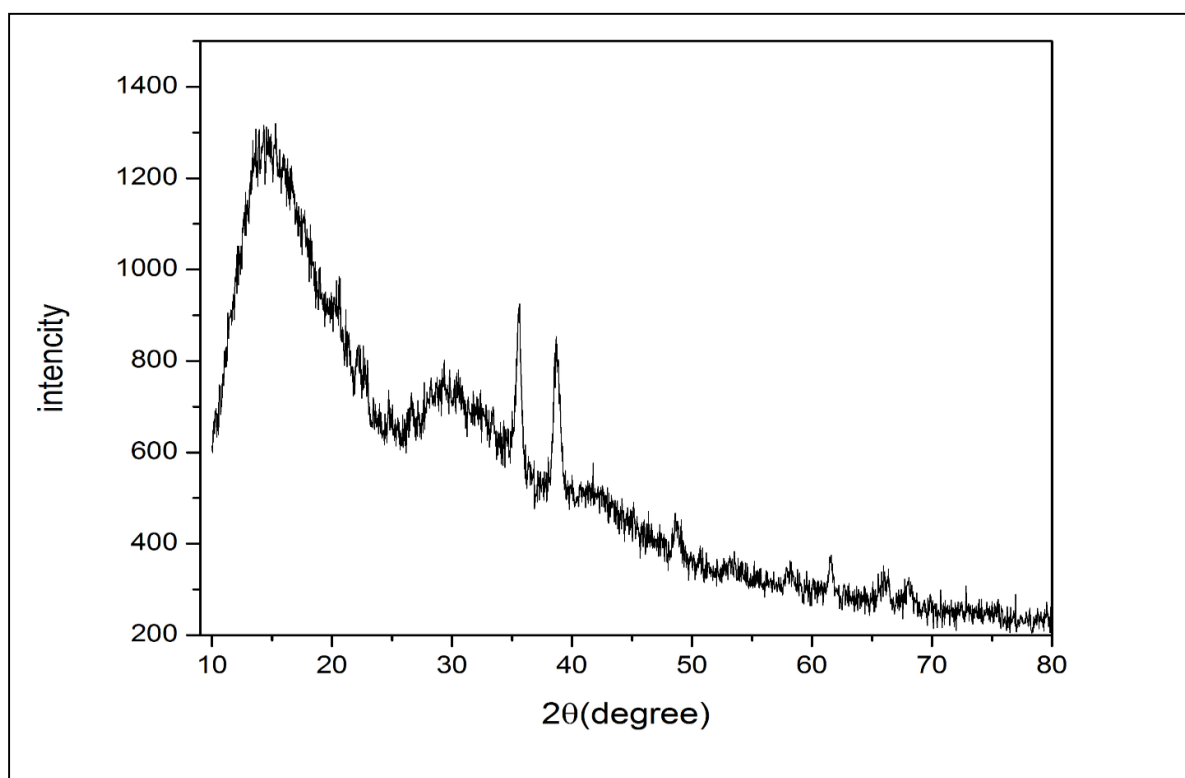
در این رابطه، K مقداری ثابت و برابر ۰/۸۹، λ طول موج تابش و برابر ۱/۵۴ آنگستروم و β پهنای نصف بلندترین پیک می‌باشد.



شکل ۵-۱: طیف XRD نانوذره‌ی CuO بدون پوشش



شکل ۵-۲: طیف XRD نانوذره‌ی CuO اصلاح شده با اولئیک اسید

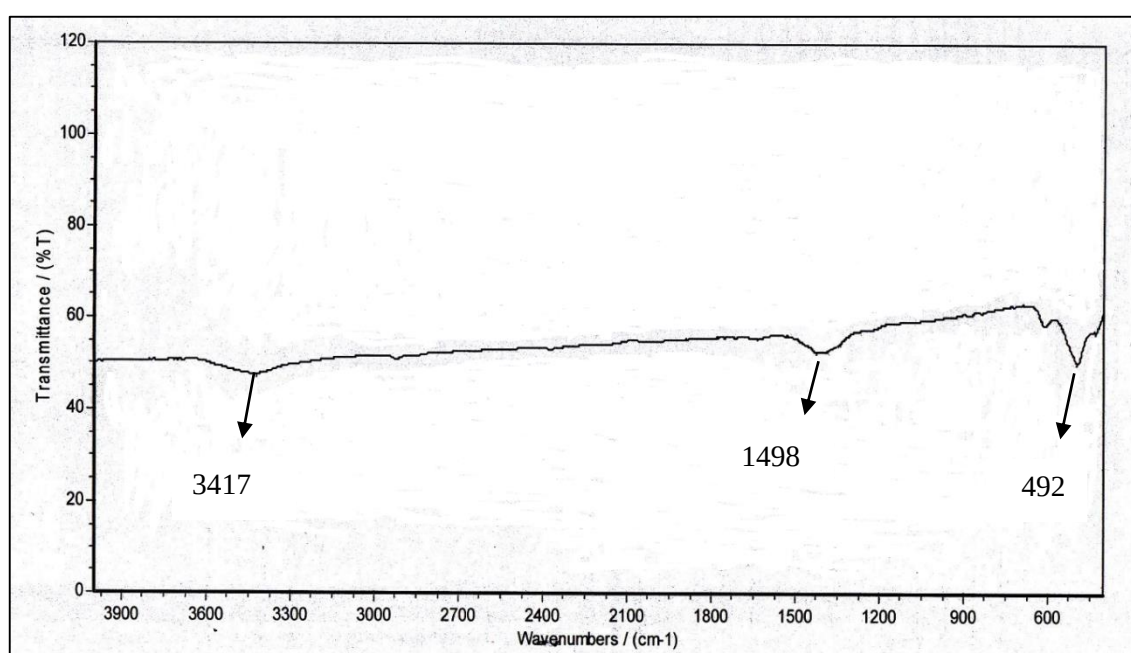


شکل ۵-۳: طیف XRD نانو کامپوزیت CuO/PMMA

۵-۱-۲ بررسی طیف‌های FT – IR

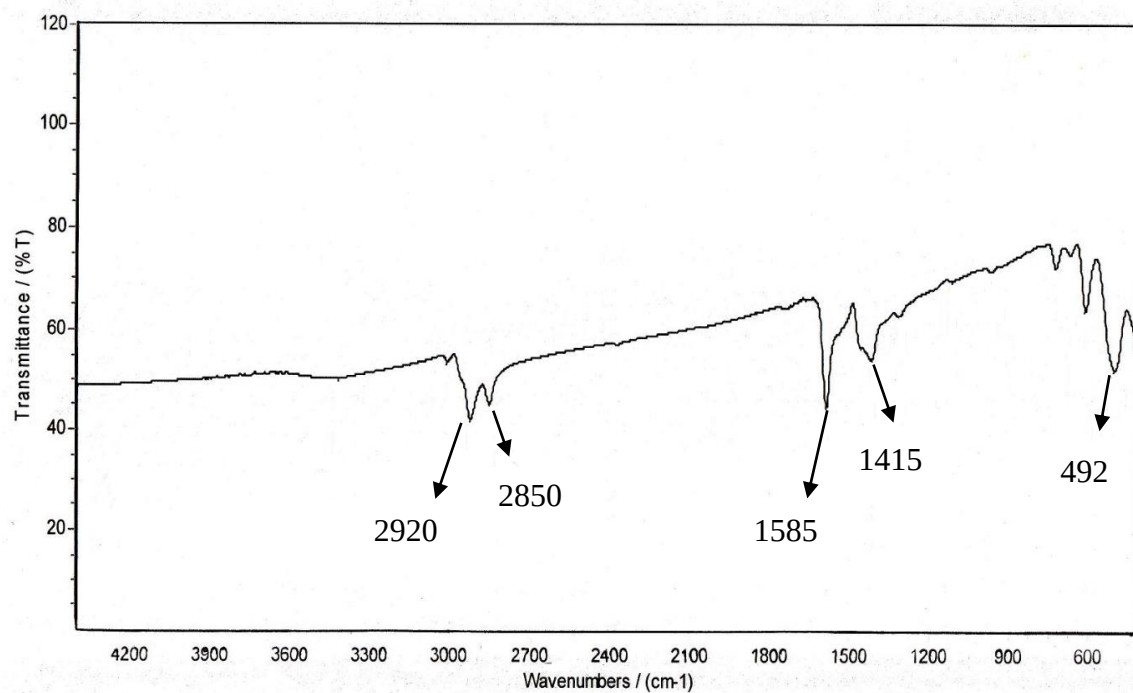
طیف بینی فروسرخ اطلاعاتی در مورد گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در ساختار یک ترکیب به دست می‌دهد. از نانوذره‌ی مس (II) اکسید سنتز شده با روش رسوب‌دهی محلول، نانوذره‌ی اصلاح شده با اولئیک اسید و نانوذره‌ی الحاق شده به پلیمر در محدوده‌ی $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ طیف FT – IR گرفته شد که این طیف‌ها در شکل‌های ۳-۴ تا ۳-۶ نشان داده شده است. شکل ۳-۴ مربوط به طیف FT-IR نانوذرات سنتز شده قبل از اصلاح سطح می‌باشد که در آن نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه‌ی 492 cm^{-1} متعلق به فرکانس ارتعاشی Cu - O در مس (II) اکسید است. همچنین دو نوار ضعیف در 3417 و 1498 cm^{-1} مشاهده می‌شود که اولی مربوط به ارتعاش کششی و دومی مربوط به ارتعاش خمشی گروه OH جذب شده در سطح نانوذره می‌باشد [۳]. در شکل ۳-۵ که مربوط به طیف FT-IR نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید می‌باشد علاوه بر نوار جذبی ارتعاش کششی CuO، نوارهایی در نواحی 1415 ، 1585 ، 2850 و 2920 cm^{-1} نیز مشاهده شدند. دو نوار جذبی در 2850 و 2920 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های متیل و متیلن موجود در ساختار اولئیک اسید پوشاننده‌ی سطح نانوذره است [۳۲]. نوارهای جذبی 1415 cm^{-1} و 1585 cm^{-1} را به ترتیب می‌توان به فرکانس کششی متقارن و ضد متقارن گروه کربوکسیلات اولئیک اسید نسبت داد [۳۸]. مشاهده‌ی این ۴ نوار شاهده‌ی بر موفق بودن فرآیند اصلاح سطح نانوذرات مس (II) اکسید توسط اولئیک اسید می‌باشد. در شکل ۳-۶ که مربوط به طیف محصول واکنش پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در حضور نانوذره‌ی CuO می‌باشد علاوه بر نوارهای جذبی مربوط به نانوذره مس (II) اکسید و اولئیک اسید، چند نوار جذبی در نواحی 1147 ، 1248 ، 1442 و 1732 cm^{-1} مشاهده می‌شود که دو نوار اول مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C – O – C، نوار 1442 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه متیل و نوار 1732 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل می‌باشد [۴۰]. همچنین با مقایسه‌ی این طیف با طیف نانوذره‌ی اصلاح شده، کاهش ارتفاع دو نوار جذبی مربوط به گروه‌های متیل و متیلن اولئیک اسید قابل مشاهده است که این امر نشان دهنده‌ی موفق بودن عمل الحاق نانوذره‌ی اصلاح شده به پلی

متیل متاکریلات است. مکانیسم مراحل اصلاح و پلیمرشدن در شکل (۷-۳) مشاهده می‌شود. در این فرآیندها سدیم دودسیل سولفات (SDS) نقش پایدارکننده دارد و آمونیوم پراکسوسولفات^۱ (APS) آغازگر واکنش پلیمریزاسیون است.

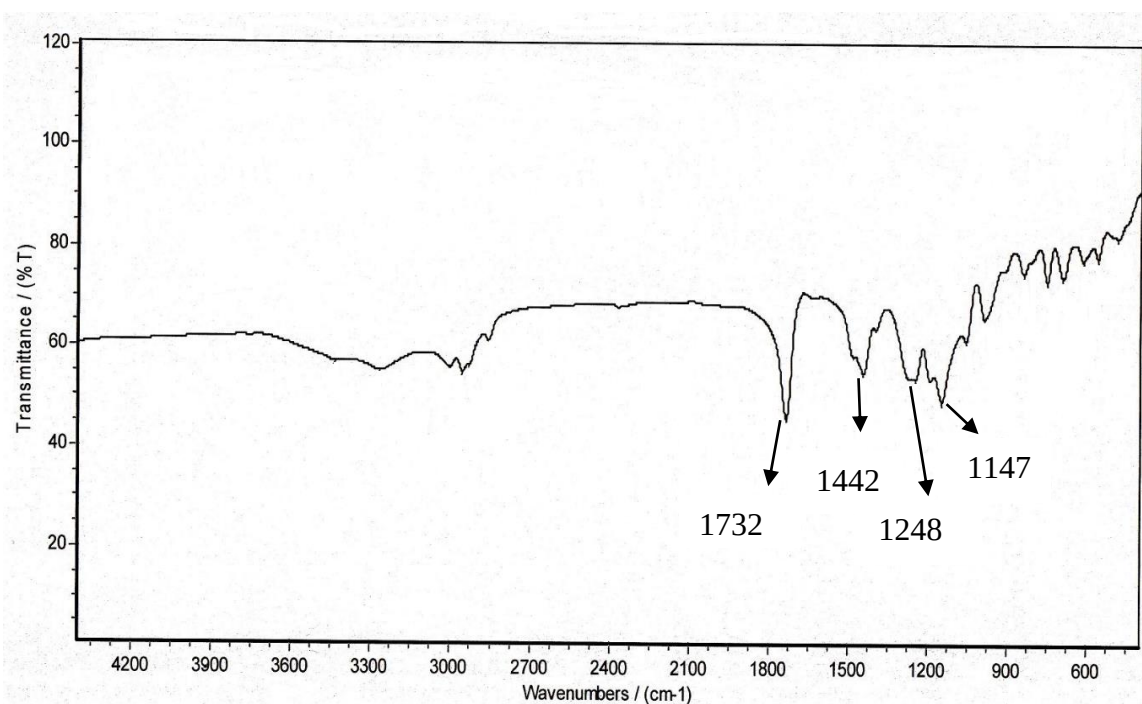


شکل ۴-۵ طیف FT-IR نانوذرات CuO اصلاح نشده

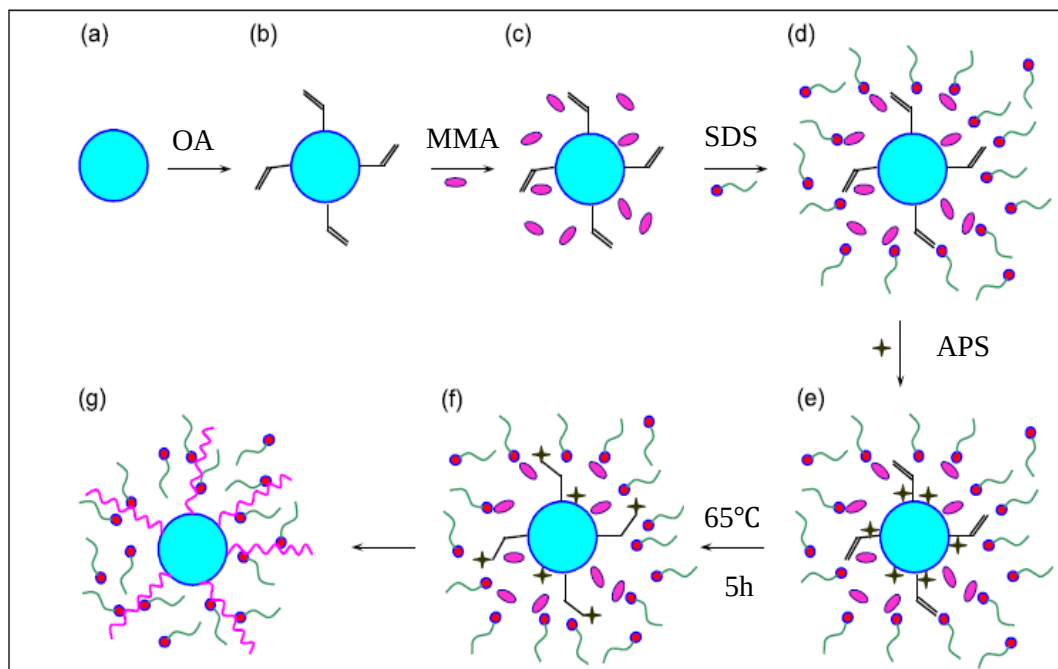
^۱ Ammonium peroxosulfate



شکل ۵-۵: طیف FT-IR نانوذرات CuO اصلاح شده با اولئیک اسید



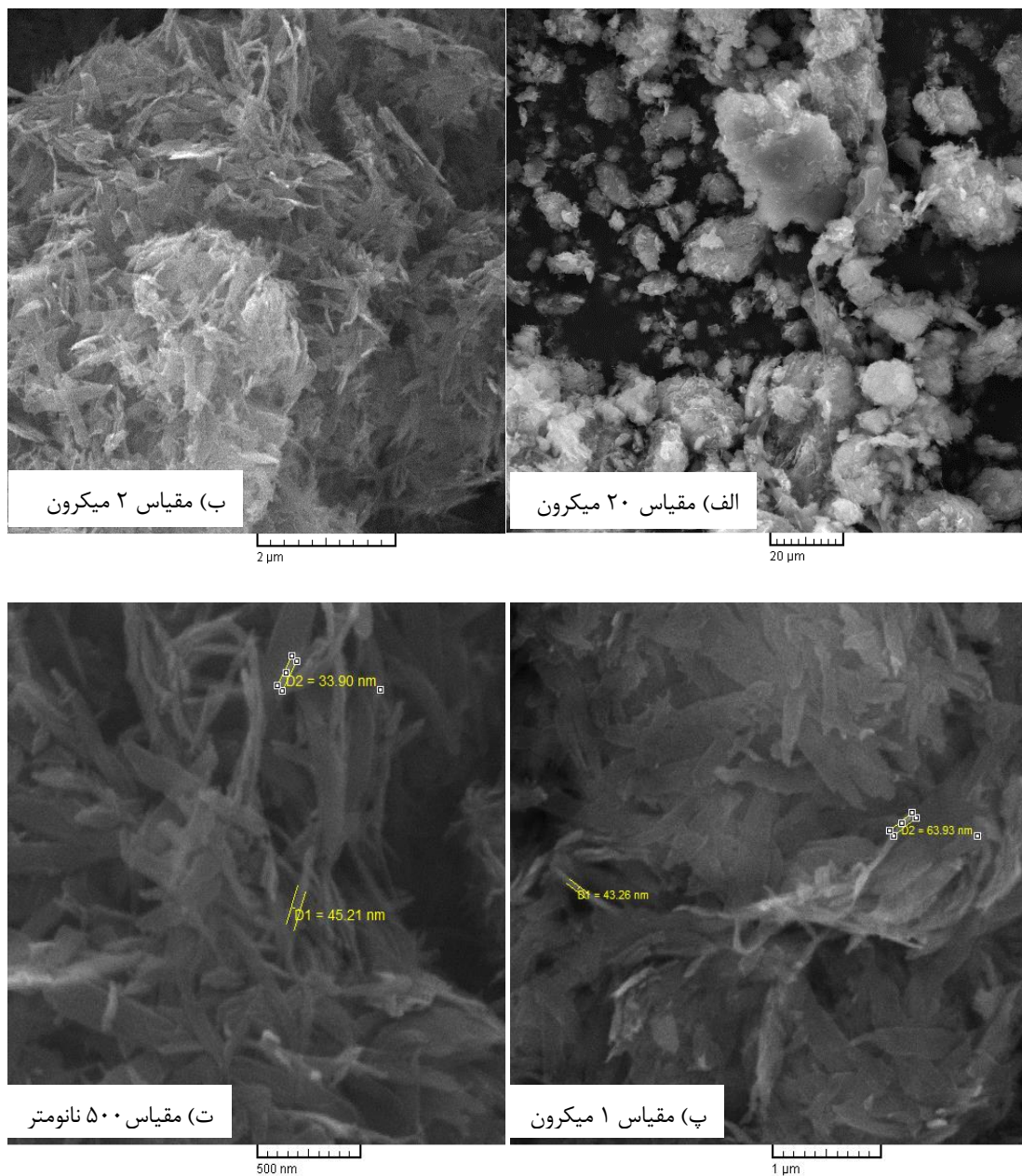
شکل ۵-۶: طیف FT-IR نانوکامپوزیت CuO/PMMA



شکل ۵-۷: مکانیسم مراحل اصلاح سطح و پلیمر شدن نانوذره CuO و متیل متاکریلات

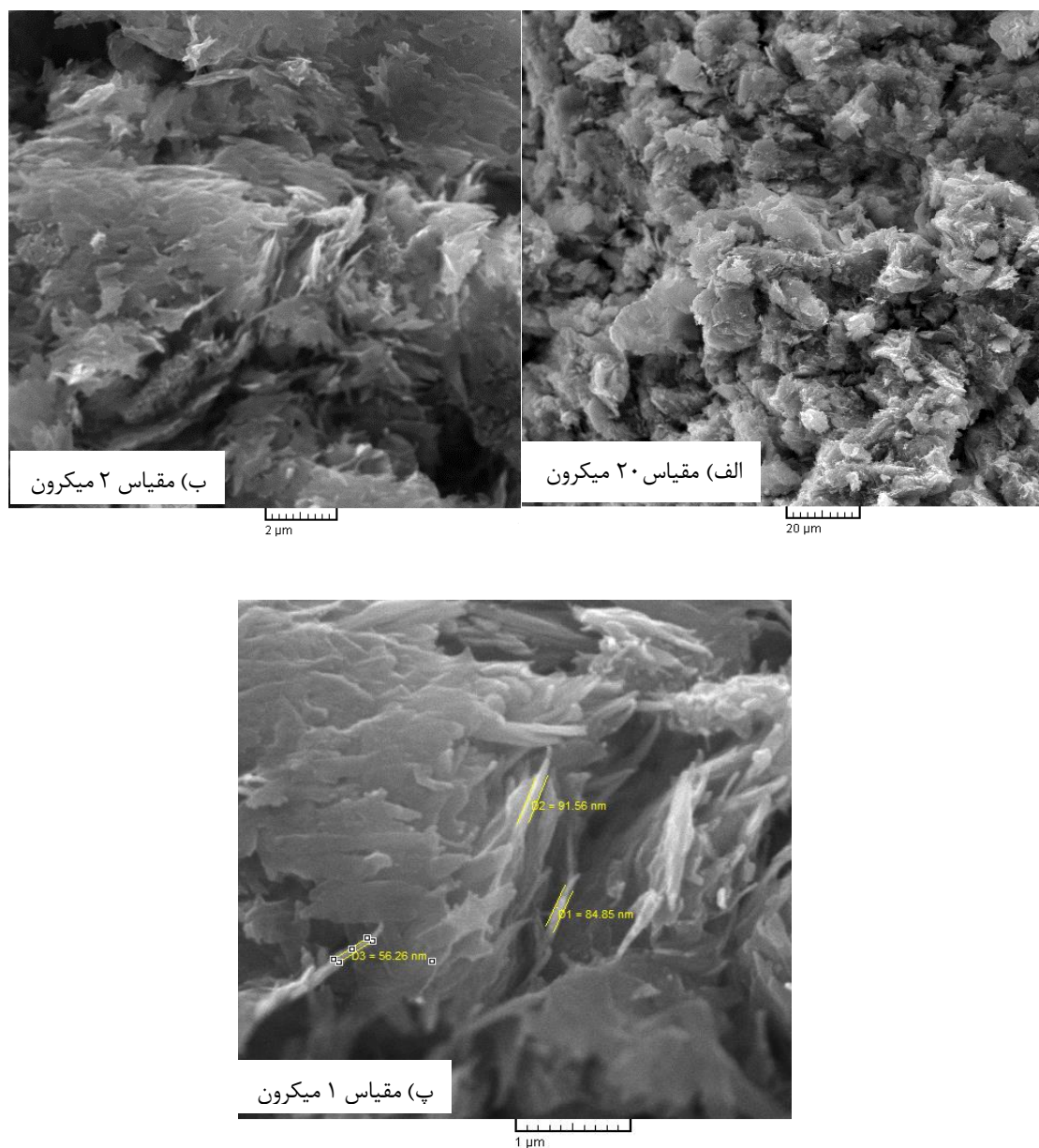
۵-۱-۳ بررسی تصاویر SEM

استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یک روش مفید برای به دست آوردن تصویر از سطح نمونه است. نانوذرات به دلیل سطح ویژه‌ی بالایی که دارند تمایل زیادی برای انباشته شدن نشان می‌دهند. فرآیند اصلاح سطح می‌تواند باعث پراکندگی نانوذرات و جلوگیری از انباشتگی آن‌ها گردد. شکل (۳-۸) نانوذرات مس(II) اکسید را در مقیاس‌های ۲۰ میکرون، ۲ میکرون، ۱ میکرون و ۵۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. در این شکل، ذرات به صورت رشته یا الیاف کوتاه به نظر می‌رسند.

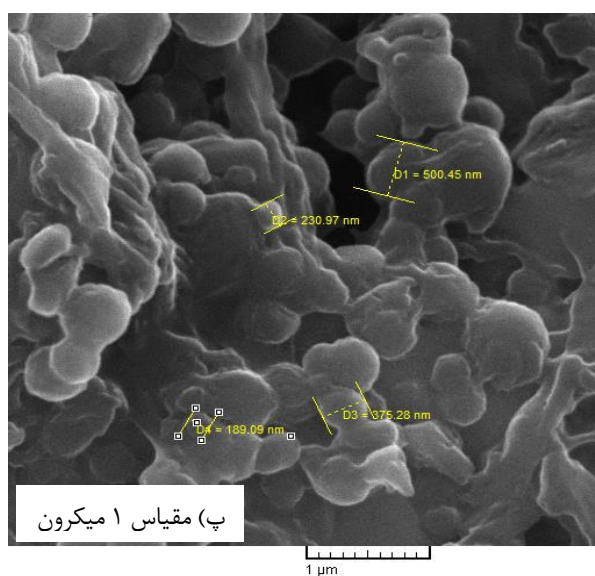
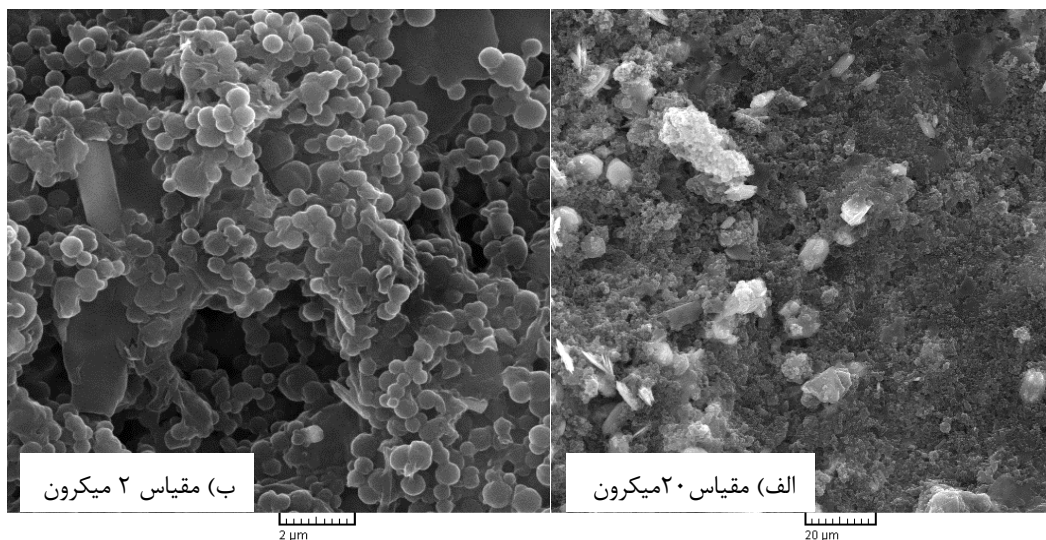


شکل ۵-۸: تصاویر SEM نانوذرات CuO

شکل‌های (۳-۹) و (۳-۱۰) به ترتیب، نانوذره‌های CuO اصلاح شده با اولئیک اسید و نانوکامپوزیت پلیمری را در مقیاس‌های ۲۰ میکرون، ۲ میکرون و ۱ میکرون نشان می‌دهند. در شکل (۳-۹) ذرات به صورت رشته‌های بلندتری نسبت به شکل (۳-۸) دیده می‌شوند.



شکل ۵-۹: تصاویر SEM از نانوذرات CuO اصلاح شده با اولئیک اسید



شکل ۵-۱۰: تصاویر SEM از نانوکامپوزیت CuO/PMMA

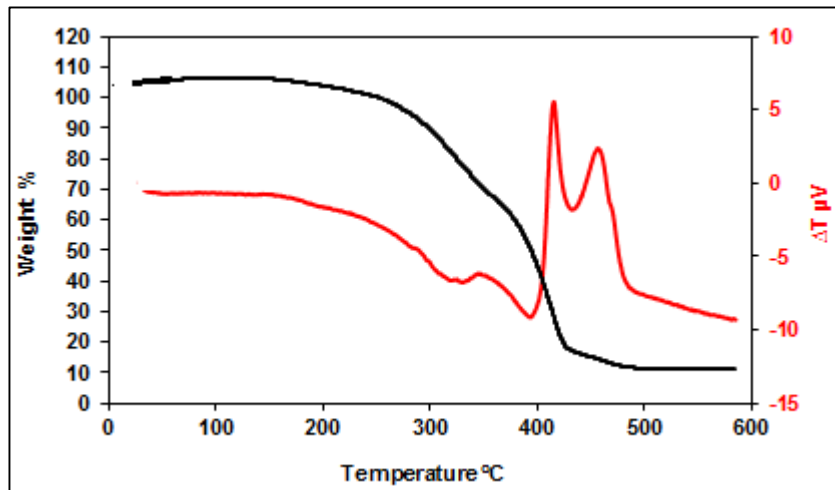
از مقایسه‌ی تصاویر SEM ذرات برای سه ترکیب نانوذرات مس(II) اکسید، نانوذرات CuO اصلاح شده با اولئیک اسید و نانوکامپوزیت پلیمری CuO-PMMA می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح سطح نانوذرات CuO توسط اولئیک اسید و الحاق این نانوذرات به پلیمر پلی (متیل متاکریلات) باعث شده که مورفولوژی ذرات تغییر کند. در ضمن، توزیع ذرات در نانوکامپوزیت پلیمری یکنواخت‌تر و بهتر صورت گرفته است.

۵-۱-۴ آنالیز حرارتی TG / DTA

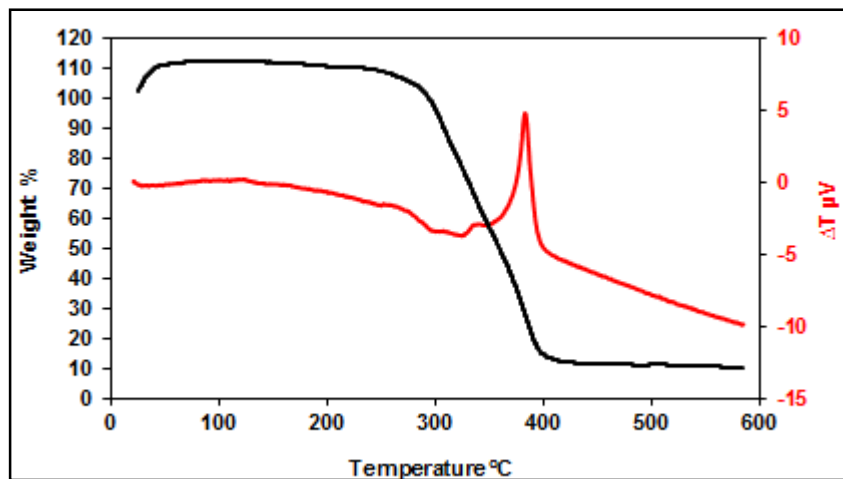
جهت بررسی پایداری حرارتی نانوکامپوزیت پلیمری و مقایسه‌ی آن با پلیمر پلی متیل متا کریلات، آنالیز حرارتی TG/DTA آن‌ها ثبت و به ترتیب در شکل‌های ۳-۱۱ و ۳-۱۲ نشان داده شده است. در شکل ۳-۹ که نمودار وزن سنجی حرارتی پلی متیل متا کریلات را نشان می‌دهد؛ مشاهده می‌شود که کاهش جرم نمونه در ۳ مرحله رخ می‌دهد. اولین کاهش جرم از دمای ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد شروع می‌شود که نشان دهنده‌ی پایدار بودن پلی متیل متا کریلات تا دمای ۱۸۰ °C می‌باشد و از این دما به بعد، پلیمر، ناپایدار حرارتی است. مرحله‌ی اول کاهش جرم در محدوده‌ی دمایی ۱۸۰ تا ۳۵۴ درجه‌ی سانتی‌گراد و به مقدار ۳۰ درصد رخ می‌دهد. این مرحله یک فرآیند گرماگیر را در نمودار DTA در ۳۲۳ درجه‌ی سانتی‌گراد نشان می‌دهد که مربوط به تخریب پلیمر است. دومین مرحله‌ی کاهش جرم در محدوده‌ی دمایی ۳۵۵ تا ۴۵۸ درجه‌ی سانتی‌گراد و سومین مرحله در محدوده‌ی دمایی ۴۵۹ تا ۴۹۲ درجه‌ی سانتی‌گراد صورت می‌گیرد. مرحله‌ی دوم شامل ۵۰ درصد کاهش جرم می‌شود که مربوط به فرآیند گرمازای سوختن بخشی از پلیمر بوده و در نمودار DTA در ۴۱۵ °C ظاهر شده است. مرحله‌ی سوم ۲۰ درصد کاهش جرم را شامل می‌شود که مربوط به فرآیند گرمازای سوختن باقیمانده‌ی پلیمر و در نمودار DTA در ۴۵۱ درجه‌ی سانتی‌گراد ظاهر شده است. در دماهای بالاتر از ۵۰۰°C پلیمر به طور کامل از بین رفته است.

در تجزیه حرارتی نانوکامپوزیت CuO/PMMA (شکل ۳-۱۱) دو مرحله کاهش جرم مشاهده می‌شود. در مرحله‌ی اول ۴۰ درصد کاهش جرم در محدوده‌ی دمایی ۲۴۰ تا ۳۳۵ درجه‌ی سانتی‌گراد رخ می‌دهد و مربوط به فرآیند گرماگیر تخریب پلیمر است. این مرحله در نمودار DTA در ۲۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مشاهده شد. مرحله‌ی دوم که با ۵۶ درصد کاهش جرم همراه است در محدوده‌ی دمایی ۳۳۶ تا ۴۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد رخ می‌دهد و مربوط به فرآیند سوختن پلیمر است. این مرحله در نمودار DTA در ۳۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. ۴ درصد باقیمانده در نمودار TG مربوط به

خاکستر CuO پس از سوختن کامل پلیمر است. بدین معنی که نانوکامپوزیت پلیمری پلی متیل متاکریلات حاوی ۴ درصد CuO است که دمای پایداری حرارتی آن را ۸۷ درجه سانتی گراد افزایش داده است.



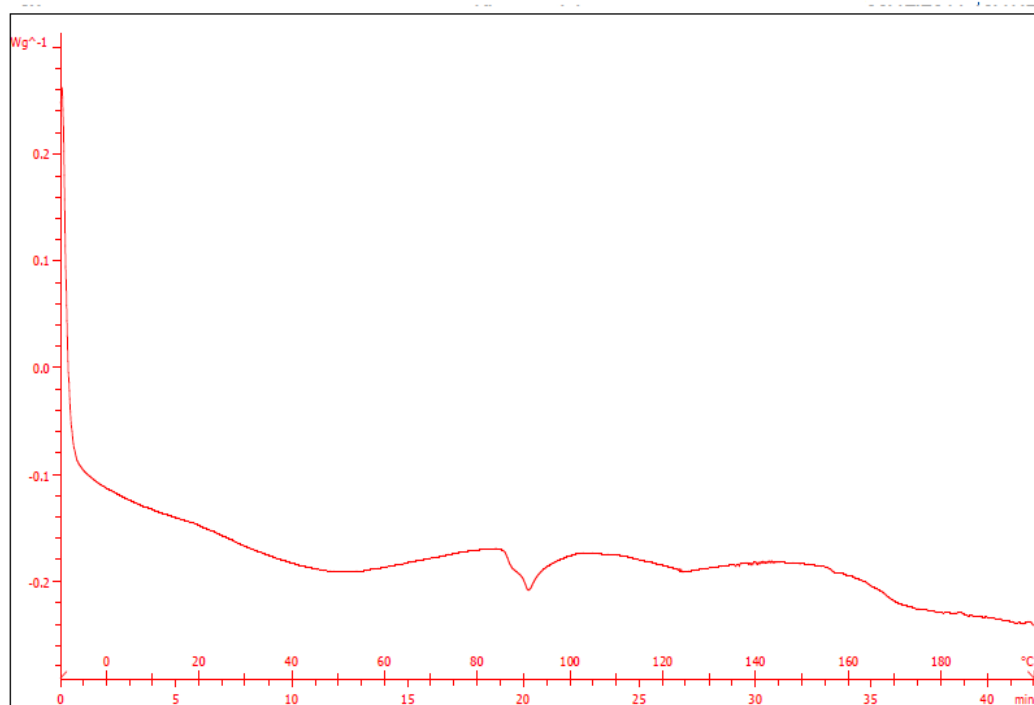
شکل ۵-۱۱: نمودار تجزیه حرارتی PMMA



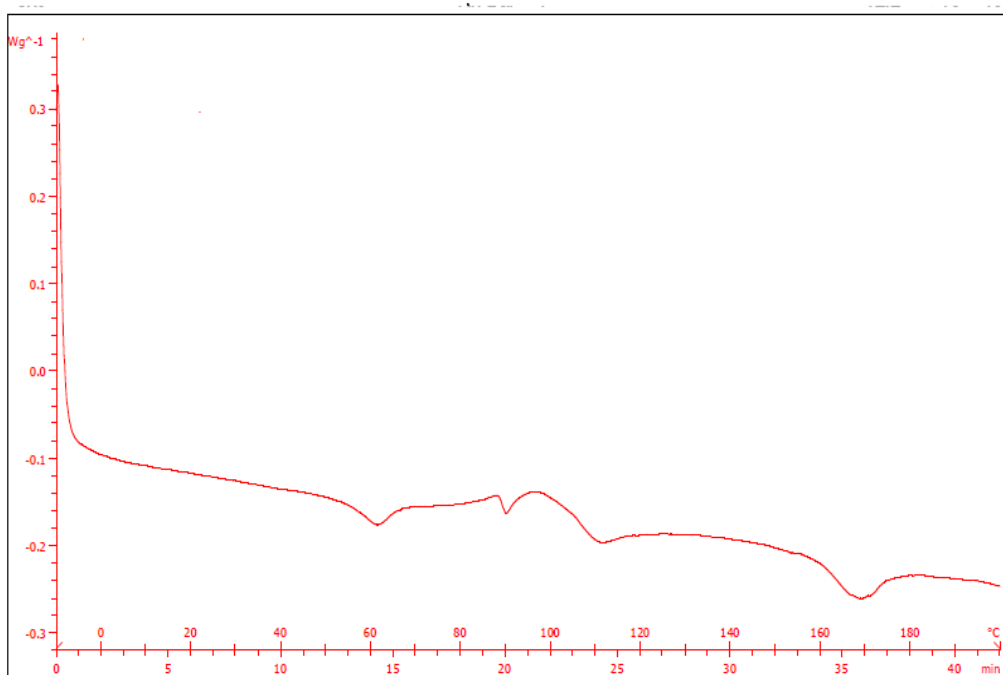
شکل ۵-۱۲: نمودار تجزیه حرارتی نانوکامپوزیت CuO/PMMA

۵-۱-۵ بررسی نمودار DSC

جهت بررسی اثر نانوذره بر دمای انتقال شیشه‌ای پلی متیل متاکریلات، ترموگراف DSC پلی متیل متاکریلات و نانوکامپوزیت پلیمری ثبت شد که این نمودارها در شکل‌های (۳-۱۱) و (۳-۱۲) آورده شده است. در نمودار شکل (۳-۱۱) که مربوط به PMMA می‌باشد دمای انتقال شیشه‌ای در ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مشاهده می‌شود در حالی که این دما در نمودار مربوط به نانوکامپوزیت (شکل (۳-۱۲)) در ۱۱۲ درجه‌ی سانتی‌گراد قابل مشاهده است. این افزایش در دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر پلی متیل متاکریلات را می‌توان به الحاق ۴ درصد نانوذره‌ی CuO به آن نسبت داد و به این ترتیب کارایی پلیمر در زمینه‌های کاربردی که انعطاف پذیری پلیمر در آن‌ها نقش به‌سزایی دارد افزایش می‌یابد. همچنین این تغییر نشان می‌دهد که تحرک زنجیره‌های پلیمری در حضور نانوذرات CuO و انرژی بلورینگی افزایش یافته و باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای آن می‌گردد.



شکل ۵-۱۳ : نمودار DSC پلی متیل متاکریلات



شکل ۵-۱۴: نمودار DSC نانوکامپوزیت CuO/PMMA

۵-۲ بررسی عوامل مؤثر بر درجه چربی دوستی

جهت تعیین شرایط بهینه برای فرآیند اصلاح سطح از خاصیت درجه‌ی چربی دوستی نانوذرات اصلاح شده استفاده شد که عوامل مؤثر بر این ویژگی در زیر مورد بررسی قرار می‌گیرند.

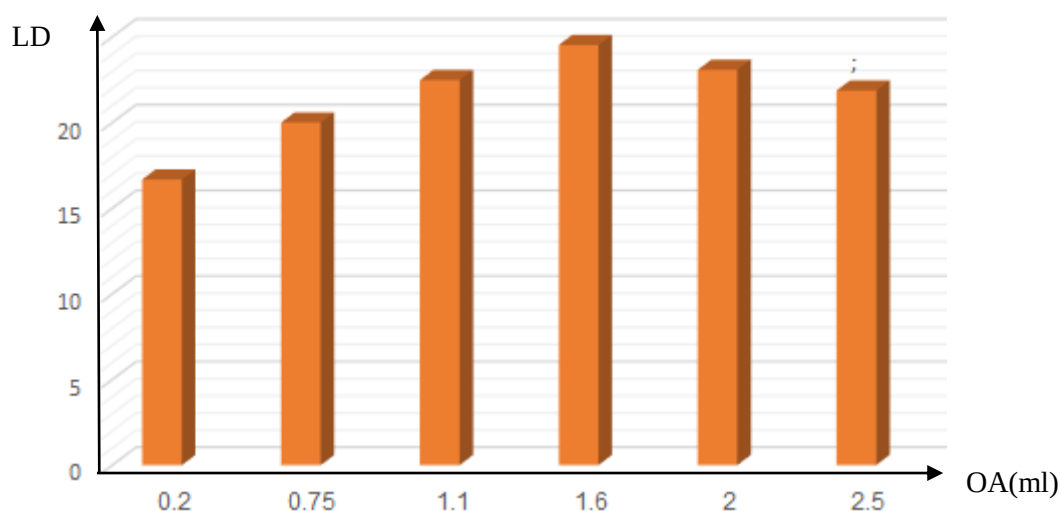
۵-۲-۱ اثر مقدار اصلاح کننده

همان‌طور که در بخش ۲-۸-۱ اشاره شد، با ثابت نگه داشتن دما و مدت زمان واکنش، فرآیند اصلاح سطح با مقادیر متفاوت (۰/۲، ۰/۷۵، ۱/۱، ۱/۶، ۲ و ۲/۵ میلی‌لیتر) از اولئیک اسید که شامل محلول‌های ۱، ۴، ۶، ۹، ۱۱ و ۱۴ درصد وزنی نسبت به حلال اتانول می‌باشد بر روی ۰/۳ گرم نانوذره‌ی مس(II) اکسید انجام گرفت. سپس آزمایش چربی دوستی برای همه‌ی نمونه‌ها انجام و درجه‌ی چربی دوستی با استفاده از رابطه‌ی ۲-۱ محاسبه گردید. مقادیر درجه چربی دوستی در

جدول ۳-۱ و نمودار مربوط به آن در شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزایش مقدار اولئیک اسید (اصلاح کننده) تا ۱/۶ میلی‌لیتر (۱/۴ گرم) درجه‌ی چربی دوستی افزایش می‌یابد و پس از آن با بیشتر کردن مقدار اصلاح کننده تا ۲/۵ میلی‌لیتر (۲/۲ گرم) زنجیره‌ی هیدروکربنی بلند اولئیک اسید درگیر شده و مانع واکنش تراکمی گروه کربوکسیل اولئیک اسید با گروه هیدروکسیل سطح نانوذره می‌شود [۳۳]. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار بهینه‌ی اصلاح کننده ۱/۶ میلی‌لیتر تعیین شد.

جدول ۵-۱ بررسی اثر مقدار اصلاح کننده بر درجه‌ی چربی دوستی

ردیف	مقدار اصلاح کننده (میلی‌لیتر)	مقدار متانول مصرف شده (میلی‌لیتر)	درجه چربی دوستی (LD)
۱	۰/۲	۴	۱۶/۶۷
۲	۰/۷۵	۵	۲۰
۳	۱/۱	۵/۸	۲۲/۴۸
۴	۱/۶	۶/۵	۲۴/۵۳
۵	۲	۶	۲۳/۰۸
۶	۲/۵	۵/۶	۲۱/۸۷



شکل ۵-۱۵ : نمودار اثر مقدار اصلاح کننده بر درجه‌ی چربی دوستی (5h , 65°C)

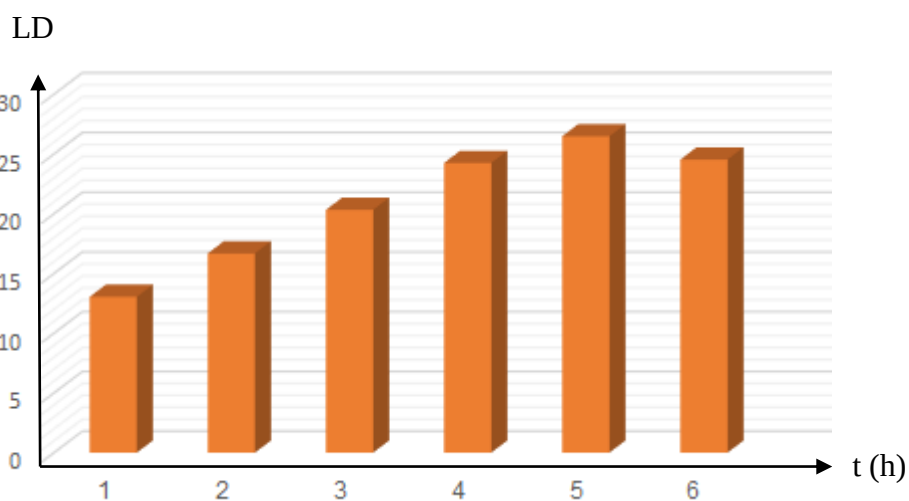
۵-۲-۲ اثر زمان واکنش اصلاح سطح

همان‌طور که در بخش ۲-۸-۲ اشاره شد با ثابت نگه داشتن مقدار اصلاح کننده (۱/۶ میلی‌لیتر) و دمای واکنش (۶۵ °C)، فرآیند اصلاح سطح در زمان‌های متفاوت (۱ ، ۲ ، ۳ ، ۴ ، ۵ و ۶ ساعت) انجام شده و سپس آزمایش چربی دوستی بر روی محصول هر واکنش صورت گرفت. درجه‌ی چربی دوستی با استفاده از رابطه‌ی (۱-۲) محاسبه گردید. نتایج این آزمایش در جدول (۲-۳) و نمودار مربوط به آن در شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده، زمان ۵ ساعت برای انجام واکنش، بیشترین درجه‌ی چربی دوستی را می‌دهد. بنابراین زمان بهینه برای اصلاح سطح، ۵ ساعت می‌باشد.

جدول ۲-۵ بررسی اثر مدت زمان اصلاح سطح بر درجه‌ی چربی دوستی

ردیف	زمان اصلاح سطح (ساعت)	حجم متانول مصرف شده (میلی لیتر)	درجه چربی دوستی (LD)
۱	۱	۳	۱۳/۰۴
۲	۲	۴	۱۶/۶۷
۳	۳	۵/۱	۲۰/۳۲
۴	۴	۶/۴	۲۴/۲۴
۵	۵	۷/۲	۲۶/۴۷
۶	۶	۶/۵	۲۴/۵۳



شکل ۵-۱۶: نمودار اثر زمان واکنش اصلاح سطح بر درجه چربی دوستی (1.6 ml OA , 65 °C)

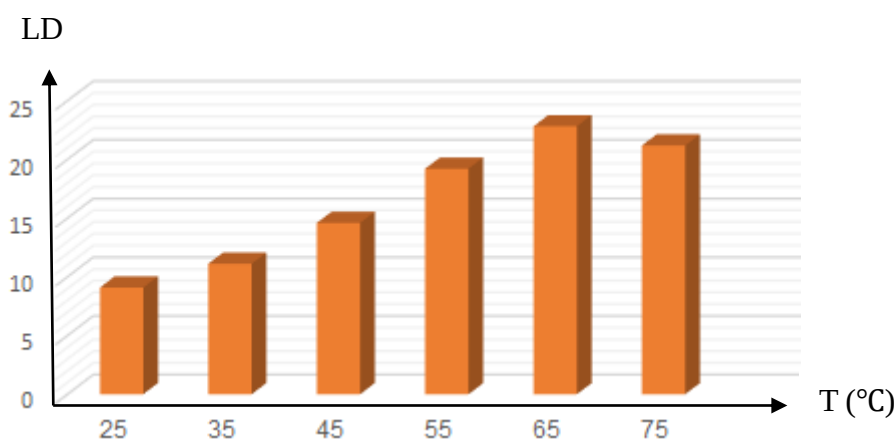
۵-۲-۳ اثر دمای واکنش اصلاح سطح

همانطور که در بخش ۲-۸-۳ اشاره شد فرآیند اصلاح سطح با ۱/۶ میلی لیتر اولئیک اسید بر روی ۰/۳ گرم نانوذره در مدت زمان ۵ ساعت و در دماهای متفاوت (۲۵، ۴۰، ۵۰، ۵۵، ۶۰ و ۶۵ درجه‌ی سانتی‌گراد) صورت گرفت و سپس آزمایش چربی دوستی انجام شد. درجه‌ی چربی دوستی با استفاده از رابطه‌ی (۲ - ۱) محاسبه گردید. مقادیر به دست آمده در جدول (۳ - ۳) و نمودار مربوط به آن‌ها در شکل (۳-۱۷) آمده است.

با توجه به جدول، بیشترین درجه‌ی چربی دوستی در دمای 65°C به دست آمده و بنابراین دمای بهینه برای واکنش اصلاح سطح نانوذرات مس (II) اکسید توسط اولئیک اسید دمای 65°C می‌باشد.

جدول ۳-۵ : بررسی اثر دمای واکنش اصلاح سطح بر درجه‌ی چربی دوستی

ردیف	دمای واکنش ($^{\circ}\text{C}$)	مقدار متانول مصرف شده (میلی لیتر)	درجه‌ی چربی دوستی (LD)
۱	۲۵	۲	۹/۰۹
۲	۳۵	۳/۴	۱۱/۱۲
۳	۴۵	۴/۷	۱۴/۶۰
۴	۵۵	۵/۵	۱۹/۲۲
۵	۶۵	۶/۲	۲۲/۸۳
۶	۷۵	۶/۸	۲۱/۱۹



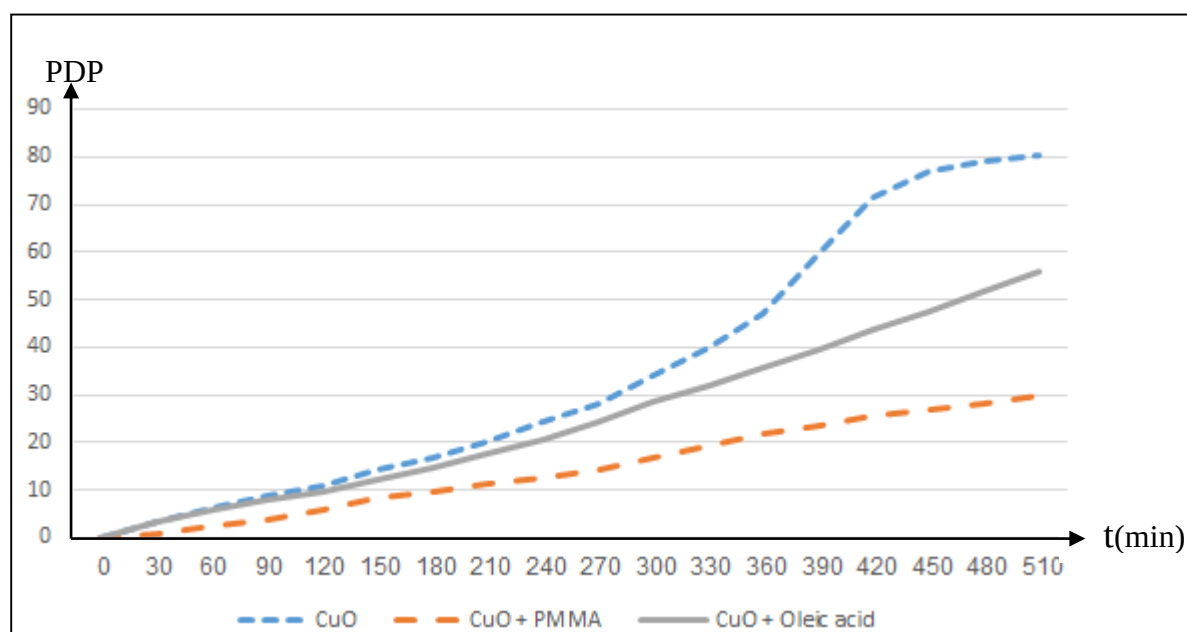
شکل ۳-۱۷: نمودار اثر دمای واکنش اصلاح سطح بر درجه‌ی چربی دوستی (1.6 ml OA , 4h)

۳-۵ خاصیت فتوکاتالیزوری

رفتار فتوکاتالیزوری نانوذرات مس(II) اکسید تهیه شده، نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید و نانوکامپوزیت پلیمری، جهت تخریب رنگ محلول متیل اورانژ در آب طبق روش گفته شده در بخش (۲-۸) مورد بررسی قرار گرفتند.

در طیف جذبی متیل اورانژ یک نوار جذبی در طول موج ۴۶۴ نانومتر مشاهده می‌شود که مربوط به وجود پیوند آزو در ساختار متیل اورانژ است [۴۲]. در فرآیند فتوکاتالیزوری در اثر تابش نور UV جذب مجلول کاهش می‌یابد که به دلیل شکسته شدن پیوند آزو در متیل اورانژ است. با اندازه‌گیری جذب محلول متیل اورانژ در حضور نانوذرات مس(II) اکسید در طول موج ۴۶۴ نانومتر طی زمان‌های معین می‌توان میزان تخریب رنگ‌دانه‌ی متیل اورانژ را تعیین کرد و برای این منظور از رابطه‌ی ۲-۲ استفاده می‌شود. در واقع درصد تخریب رنگ‌دانه را می‌توان معیاری از فعالیت فتوکاتالیزوری دانست. درصد تخریب فتوکاتالیزوری (PDP) برای محلول متیل اورانژ با مقادیر متفاوتی از نانوذره‌ی بدون پوشش، نانوذره‌ی اصلاح شده با اولئیک اسید و نانوکامپوزیت تهیه شده در حضور تابش فرابنفش در زمان‌های مختلف در شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است. با توجه به شکل، درغیاب فتوکاتالیزور تابش نور

فرابنفش قادر به تخریب متیل اورانژ نیست اما با اضافه کردن نانوذرات مس (II) اکسید، نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت به محلول متیل اورانژ، تخریب این رنگدانه صورت می‌گیرد. نتایج آزمایش فتوکاتالیزوری که در نمودار شکل (۳-۱۸) آمده است نشان می‌دهد که نانوذرات بدون پوشش نسبت به نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت تهیه شده فعالیت فتوکاتالیزوری بالاتری از خود نشان می‌دهند. این توانایی تخریب بالا را می‌توان به ویژگی آب‌دوستی نانوذرات نسبت داد که این ویژگی باعث تمایل بیشتر نانوذرات برای جذب مولکول متیل اورانژ در آب و در نتیجه، ایجاد رادیکال‌های بیشتر جهت تخریب می‌شود. در صورتی که نانوذرات اصلاح شده و نانوذرات موجود در نانوکامپوزیت خاصیت آب‌گریزی داشته و با شناور ماندن بر سطح محلول متیل اورانژ توانایی تخریب کمتری از خود نشان می‌دهند.



شکل ۵-۱۷: نمودار درصد تخریب متیل اورانژ با فتوکاتالیزور

۴-۵ نتیجه گیری

- نانوذرات مس (II) اکسید در آب ته نشین می شوند اما هنگامی که سطح آن ها با اولئیک اسید اصلاح می شود، روی سطح آب شناور می مانند. بنابراین با فرآیند اصلاح سطح، خاصیت آب دوستی آن ها به آب گریزی تغییر می یابد.
- فرآیند اصلاح سطح نانوذرات با اولئیک اسید به راحتی در حلال اتانول و در دمای نسبتاً پایین (۶۵ درجه سانتی گراد) انجام گرفت. این عمل باعث بهبود سازگاری نانوذرات با حلال های آلی و پایداری پراکندگی این ذرات می شود.
- با الحاق نانوذره ی OuC به پلی متیل متاکریلات، دمای انتقال شیشه ای پلیمر افزایش یافته و باعث بالا رفتن پایداری حرارتی و مکانیکی این پلیمر شد.

۵-۵ آینده نگری

- * علاوه بر اولئیک اسید، برخی دیگر از اسیدهای چرب را نیز می توان برای اصلاح سطح نانوذرات مس (II) اکسید به کار گرفت.
- * از پلیمرهای دیگری مانند پلی استایرن و پلی آنیلین نیز می توان برای تهیه ی نانوکامپوزیت پلیمری استفاده کرد.
- * روش های مختلف پلیمریزاسیون را می توان برای تهیه ی نانوکامپوزیت پلیمری استفاده کرد.
- * خواص دیگری از نانوذره ی مس (II) اکسید مانند خواص ضد میکروبی نیز قابل بررسی است.
- * می توان خواص دیگری از قبیل خواص مکانیکی و الکتریکی نانوکامپوزیت پلیمری را بررسی و با پلیمر اولیه مقایسه کرد.

منابع

- [۱] صاحب‌دل فرس، رضایی م و یاری پور ف. (۱۳۹۲)، "نانو کاتالیست‌ها: کاربرد نانو فناوری در کاتالیزگری" انتشارات نشر کتاب دانشگاهی، تهران ص ۳ و ۹.
- [2] Umadevi M., Jegatha Christy A. (2013) "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CuO nanoflowers" *Spectrochim. Acta. Part A*, 109, pp 133-137.
- [3] Asha Radhakrishnan A., Baskaran Beena B. (2014) " Structural and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles " *Indian J. Adv. Chem. Sci.*, 2(2), pp 158-161.
- [4] Sang-Yup Lee., Haris M.T. (2006) "Surface modification of magnetic nanoparticles capped by oleic acids: Characterization and colloidal stability in polar solvents" *J. Colloid Interface Sci*, 293 pp 401-408.
- [5] Han D., Yang H., Zhu C., Wang F. (2008) "Controlled synthesis of CuO nanoparticles using TritonX-100-based water-in-oil reverse micelles" *Powder Technol.*, 185, pp 286-290.
- [6] Mansoob Khan M., Ansari S. A., Jintae L., Moo Hwan C. (2013) "Enhanced optical, visible light catalytic and electrochemical properties of Au@TiO₂ nanocomposites" *J. Ind. Eng. Chem.*, 19 pp 1845-1850.
- [7] Mungkalasiri J., Bedel L., Emieux F., Dore J., Renaud N. R. F., Sarantopoulos C., Maury F. (2010) "CVD elaboration of nanostructured TiO₂ – Ag thin films with efficient antibacterial properties" *Chem. Vap. Deposition*, 16 pp 35-41.
- [8] Wang W., Liu W., Yang X., Xie Z. (2012) "Fabrication of black-colored CuO–Al₂O₃–ZrO₂ ceramics via heterogeneous nucleation method" *Ceram. Int.*, 38 pp 2851-2856.
- [9] Parimala L., Santhanalakshmi J., (2013) "CuO nanoparticles with biostabilizers for the catalytic decolorization of bromocresol green, crystal violet, methyl red dyes based on H₂O₂ in aqueous medium" *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 109 pp 393-403.
- [10] Siddique K., Kumar Nath B., Karmakar S. (2013) "Study of structural and dielectric properties of copper oxide nanoparticles prepared by wet chemical precipitation method" *Int. J. Nanosci.*, Vol. 12, No. 5 pp 1350036 (5 pages).
- [11] Akhavan O., Ghaderi E. (2011) "Copper oxide nanoflakes as highly sensitive and fast response self-sterilizing biosensors" *J. Mater. Chem.* 21, 12935-12940.

- [12] Song M., Hwang S., Whang D. (2010) "Non-enzymatic electrochemical CuO nanoflowers sensor for hydrogen peroxide detection" *J. Talanta*, 80 pp 1648-1652.
- [13] Alarifi S., Ali D., Verma A., Alakhtani S., Bahy A. A. (2013) "Cytotoxicity and Genotoxicity of Copper Oxide Nanoparticles in Human Skin Keratinocytes Cells" *Int. J. Toxicol.*, 32(4) pp 296-307.
- [14] Azam A., Ahmed A. S., Oves M., Khan M., Memic A. (2012) "Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and -negative bacterial strains" *Int. J. Nanomed.*, 7, pp 3527-3535.
- [15] Delgado K., Quijada R., Palama R., Palza H. (2011) "Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent" *Lett. Appl. Microbiol.*, 53 pp 50-54.
- [16] Lanje A. S., Sharma S. J., Pode R. B., Ningthoujam R. S. (2010) "Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles" *Pelagia Research Library*, 1(2) pp 36-40.
- [17] Duc Quy V., Eui-Jung K., Sunwook K. (2009) "Surface modification of hydrophobic nanocrystals using short-chain carboxylic acids" *J. Colloid Interface Sci.*, 337 pp 75-80.
- [18] Abedini Khorrami S., Bin Ahmad M., Lotfi R., Shameli K., Sedaghat S., Shabanzadeh P., Baghchesara M. A. (2012) "Preparation of γ Al_2O_3 nanocrystallites by sol-gel autocombustion process and production of Al- Al_2O_3 Aluminum matrix composites" *Dig. J. Nanomater. Bios.*, pp 871-876.
- [۱۹] سیمچی ع. (۱۳۸۷). "آشنایی با نانوذرات (خواص، روش‌های تولید و کاربردها)، تهران، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، ص ۸۱ و ۸۴.
- [20] Cheng Z. L., Gao E. Q., Yang J. G., Liu Y. M., Lu Y., Xue Q. S., He M. Y. (2008) "Templated Hydrothermal Synthesis of CuO Nanorods by Urea Deposition in Complex System" *Chemical Engineering Communications*, 195 pp 565-570.
- [21] Fisher H. (2002) " Polymer nanocomposites fundamental research to specific application" *Mater. Sci. Eng : C*, 23 pp 763-770.
- [22] Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R. (2013) "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites" *Prog. Polym. Sci.* pp 1-30.

- [23] Wang L. S., Hong R. Y. (2011) "Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Nanoparticles" **College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science**, 13 pp 301-306.
- [24] Kizilkaya C., Karatas S., Apohan N. K., Gungor A. (2009) "Synthesis and characterization of novel polyimide/SiO₂ nanocomposite materials containing phenylphosphine oxide via sol-gel technique" **J. Appl. Polym. Sci.**, 115 pp 3256-3264.
- [25] 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" **J. Appl. Polym. Sci.**, 115 pp 1975-1981.
- [26] Hong H. K., Park C. K., Gong M. S. (2010) "Preparation of Ag/PVP nanocomposites as a solid precursor for silver nanocolloids solution" **Bull. Korean Chem. Soc.**, pp 1252-1256.
- [27] Hong R. Y., Feng B., Liu G., Wang S., Li H. Z., Ding J. M., Zheng Y., Wei D. G. (2009) "Preparation and characterization of Fe₃O₄/Polystyrene composite particles via inverse emulsion polymerization" **J. Alloys Compd.**, 476 pp 612-618.
- [28] Jeng J., Liu J., Jean J. (2007) "Dispersion of oleat-modified CuO nanoparticles in a nonpolar solvent" **J. Am. Ceram. Soc.**, 90(11) 3676-3679.
- [29] Plueddmann E., Clark H., Nelson L., Hoffman K. (1962) "Silane coupling agents for reinforced plastics" **Mod. Plast.**, pp 39-135.
- [30] Kim K. J., White J. L., (2002) "Silica surface modification using different aliphatic chain length silane coupling agents and their effects on silica agglomerate size and processability" **Composite Interfaces**, 9 pp 541-556.
- [31] Tang E, Liu H, Sun L, Zheng E, Cheng G. (2007) "Fabrication of Zinc Oxide/ Poly(styrene) grafted nanocomposite latex and its dispersion" **Eur. Polym. J.**, 43 pp 4210-8.
- [32] Sabzi M, Mirabedini S. M., Zohuriaan-Mehr J, Atai M. (2009) "Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating" **Prog. Org. Coat.**, 65 pp 222-228.

- [33] Wang Y., Eli W., Zhang L., Gao H., Liiu Y., Li P. (2010) "A new method for surface modification of nano-CaCO₃ and nano-Al₂O₃ at room temperature" **Adv. Powder Technol.**, 21 pp 203-205.
- [34] Hong R, Pan T, Qian J, Li H. (2006) "Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles" **Chem. Eng. J.**, 119 pp 71-81.
- [35] Wang C, Mao H, Fu S. (2011) "Dispersibility and hydrophobicity analysis of titanium dioxide nanoparticles grafted with silane coupling agent" **Ind. Eng. Chem. Res.**, 11930-4.
- [36] Zhao J, Milanova M, Warmoeskerken M. M., Dutschk V. (2012) "Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents" **Colloids And Surfaces**, 413 pp 273-279.
- [37] Eltrass A., Elshamy H., Elmehasseb I., Elkemary M. (2012) "CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids" **Appl. Surf. Sci.**, 258 pp 2997-3001.
- [38] Li Z., Zhu Y. (2003) "Surface – modification of SiO₂ nanoparticles with Oleic acid" **Appl. Surf. Sci.**, 211 pp 315-320.
- [39] Lee S. Y., Harris M., T. (2006) "Surface modification of magnetic nanoparticles capped by oleic acids: characterization and colloidal stability in polar solvents" **J. Colloid Interface Sci.**, 293 pp 401-408.
- [40] Hong R., Pan T., Qian J., Li H. (2006) "Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles" **Chem. Eng. J.**, 119 pp 71-81.
- [41] Singh D., Ojha A., Srivastava O. (2009) "Synthesis of different Cu(OH) and CuO nanostructures by simple wet chemical route" **J. Phys. Chem.**, 113 pp 3409-3418.

Abstract

CuO nanoparticles were prepared by the precipitation of solution method and characterized by the FT-IR, SEM and XRD techniques. Then surface of nanoparticles were modified by Oleic acid. CuO/PMMA nanocomposite was prepared from modified CuO nanoparticles and MMA by the emulsion polymerization.

The nanoparticles, modified nanoparticles and obtained nanocomposite were used as a photocatalyst to study the photodegradation of methyl orange. The results show that photocatalytic activity of methyl orange CuO nanoparticles modified by oleic acid and nanocomposite is reduced.

Keywords: Nanoparticle, Nanocomposite, CuO, Surface modification, Oleic acid, Methylmetacrylate, Photocatalytic activity



Shahrood University

Faculty of Chemistry

**Preparation, Characterization and Properties Of
CuO/PMMA**

Nanocomposites

Reyhane Moghaddami

Supervisor:

Dr. E. Soleimani

February 2015