





دانشگاه شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه، شناسایی و بررسی خواص نانوکامپوزیت پلی استایرن / اکسید نیکل

مصطفی محمدی

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

شهریور ۹۴

تقدیم به مهربان فرشتگانی که :

لحظات ناب باور داشتن، لذت و غرور دانستن، عظمت رسیدن به هدف
و تمام تجربه‌های یکتا و زیبای زندگی را مدیون حضور سبز آنها هستم

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

که هر چه آموختم در مکتب ایشان آموختم و هر چه بکوشم قطره‌ای از
مهربانی ایشان را نتوانم سپاس گویم.

تشکر و قدردانی

در آغاز خدای خود را سپاس می‌گویم که مسیر را هم را فراگیری علم و دانش قرار داد، ذات یگانه‌ای که می‌آموزد آنگاه که قسم می‌دهد به قلم و آنچه می‌آموزد. هدایت‌گری که علم را وسیله‌ای قرار می‌دهد برای شناخت ذات یگانه‌اش و این‌گونه آشکار می‌کند مقام والای علم را.

مطابق کلام گوهر بارش بر خود واجب می‌دانم نهایت سپاس و تشکر خود را از همه‌ی استادان بزرگواری که در مقاطع مختلف تحصیلی از خرمن علم‌شان خوشه‌چینی کردم ابراز دارم بخصوص استادان فرهیخته‌ام در این مقطع تحصیلی جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی، آقای دکتر بهرام بهرامیان، آقای دکتر مهدی میرزای در رشته‌ی شیمی معدنی و استادان فرهیخته‌ام سرکار خانم دکتر فاطمه مصدرالامور در رشته‌ی شیمی تجزیه و جناب آقای دکتر سید علینقی طاهری در رشته‌ی شیمی آلی که نمی‌توانم ذره‌ای از آنچه به من آموختن را سپاس گویم، مگر تمنای هروزی و سعادت این استادان فرزانه از درگاه ایزد یکتا.

در نهایت سپاسگزار استاد فرهیخته‌ام جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی هستم که در پروژه‌ی پایان نامه همواره مرا با راهنمایی‌های ارزشمند خود هدایت نمودند که بدون راهنمایی‌های ایشان این پژوهش به اتمام نمی‌رسید.

همچنین از استادان فرهیخته‌ام جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان و آقای دکتر سید علینقی طاهری که داوران پایان نامه را بر عهده گرفتن نهایت سپاس را دارم.

تعهد نامه

اینجانب مصطفی محمدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی. دانشکده شیمی دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه، شناسایی و بررسی خواص نانوکامپوزیت پلی استایرن / اکسید نیکل تحت راهنمایی آقای 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 شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University » 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 اخلاق 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 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.

مقالات مستخرج شده از پایان نامه :

1. M. Mohammahi, E. Soleimani, “Synthesis and surface modification of NiO nanoparticle”, 18th Iranian chemistry congress, August 30 – September 1, 2015- Semnan.
- 2 . M. Mohammahi, E. Soleimani, “ Synthesis and characterization of Polystyrene/NiO nanocomposite”, 18th Iranian chemistry congress, August 30 – September 1, 2015- Semnan.

چکیده

در این پژوهش نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن در طی سه مرحله تهیه شد. ابتدا پراکسید نیکل از واکنش $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با هیپوکلریت سدیم در حضور سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیم بروماید (CTAB) در محیط قلیایی سود تهیه و سپس اکسایش آن به وسیله اتانول، نانوذرات اکسید نیکل به دست آمد. سپس سطح نانوذرات به منظور پراکندگی بهتر و سازگاری مناسب در محیط آلی به وسیله اولئیک اسید اصلاح شد. نانوذرات اصلاح شده، در منومر استایرن پخش شدند و از طریق پلیمراسیون مینی امولسیون، نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن تهیه شد. نانوذرات اکسید نیکل و نانوکامپوزیت پلیمری به کمک تکنیک های طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه (FE-SEM)، طیف سنج پراش انرژی پرتوی ایکس (EDX) شناسایی و تایید شدند. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت با استفاده از تکنیک های آنالیز گرمایی همزمان (TGA/DTA) و کالریمتر پیمایش تفاضلی (DSC) و خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت با استفاده از مغناطیس سنج با نمونه نوسانی (VSM) مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی آنالیزهای حرارتی بیانگر بهبود در رفتار گرمایی و دمای انتقال شیشه نانوکامپوزیت در مقایسه با پلیمر خالص می باشد. همچنین نانوذرات نیکل اکسید و نانوکامپوزیت پلیمری خاصیت فرومغناطیس ضعیف نشان می دهند.

کلمات کلیدی : نانوذرات اکسید نیکل، اولئیک اسید، نانوکامپوزیت پلیمری، پلیمراسیون مینی امولسیون، پلی استایرن، اصلاح سطح، سوپر پارامغناطیس.

عنوان صفحه

س	فهرست اشکال.....
ش	فهرست جداول.....
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ نانوذرات.....
۳	۲-۱-۱ روش‌های ساخت نانوذرات.....
۴	۱-۲-۱-۱ روش‌های بالا به پایین.....
۴	۲-۲-۱-۱ روش‌های پایین به بالا.....
۷	۳-۱-۱ ویژگی و کاربردهای نانوذرات.....
۸	۲-۱ نانوذرات اکسید نیکل.....
۱۰	۱-۲-۱ کاربردهای اکسید نیکل.....
۱۱	۲-۲-۱ نمونه‌ای از روش‌های سنتز اکسیدنیکل.....
۱۱	۱-۲-۲-۱ هم‌رسوبی.....
۱۳	۲-۲-۲-۱ سل - ژل.....
۱۴	۳-۲-۲-۱ الکتروشیمیایی.....
۱۴	۳-۱ انواع اصلاح سطح نانوذرات.....
۱۵	۱-۳-۱ اصلاح سطح براساس واکنش‌های آلی.....
۱۶	۲-۳-۱ اصلاح به روش پلیمراسیون.....
۱۶	۳-۳-۱ اصلاح با لایه‌های معدنی.....
۱۷	۴-۱ نانوکامپوزیت.....
۱۸	۱-۴-۱ انواع نانوکامپوزیت زمینه پلیمری.....
۱۸	۱-۱-۴-۱ نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات.....
۱۹	۲-۱-۴-۱ نانوکامپوزیت حاوی نانولایه‌ها.....
۲۰	۳-۱-۴-۱ نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی.....
۲۰	۴-۱-۴-۱ نانوکامپوزیت حاوی نانوالیاف کربنی.....
۲۰	۲-۴-۱ روش‌های کلی تولید نانوکامپوزیت پلیمری.....
۲۱	۱-۲-۴-۱ اختلاط مستقیم.....
۲۱	۲-۲-۴-۱ فرآوری محلول.....
۲۲	۳-۲-۴-۱ پلیمراسیون درجا.....
۲۲	۵-۱ پلی استایرن.....
۲۳	۱-۵-۱ روش‌های ساخت پلی استایرن.....

۲۳	 ۱-۱-۵-۱ پلیمراسیون توده
۲۴	 ۲-۱-۵-۱ پلیمراسیون حلالی
۲۴	 ۳-۱-۵-۱ پلیمراسیون سوسپانسیون
۲۴	 ۴-۱-۵-۱ پلیمراسیون امولسیون
۲۵	 ۱-۴-۱-۵-۱ اصول پلیمراسیون مینی امولسیون
۲۶	 ۲-۴-۱-۵-۱ ویژگی های پلیمراسیون مینی امولسیون
۲۶	 ۱-۲-۴-۱-۵-۱ دستگاه برش یا وسیله ی همگن کننده
۲۶	 ۲-۲-۴-۱-۵-۱ پایدارکننده
۲۷	 ۳-۲-۴-۱-۵-۱ سورفکتانت
۲۸	 ۴-۲-۴-۱-۵-۱ آغازگر
۲۹	 ۶-۱ مروری مختصر بر برخی کارهای تحقیقاتی انجام یافته

فصل دوم: بخش تجربی

۳۸	 ۱-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده
۳۹	 ۲-۲ دستگاه های آنالیز و شناسایی
۳۹	 ۱-۲-۲ الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD)
۳۹	 ۲-۲-۲ طیف سنج تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR)
۴۰	 ۳-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی زمینه نشی (FE-SEM)/پراش انرژی پرتوی ایکس
۴۱	 ۴-۲-۲ دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (STA) و کالریتر روبشی تفاضلی (DSC)
۴۱	 ۵-۲-۲ دستگاه مغناطیس سنج با نمونه نوسانی (VSM)
۴۲	 ۳-۲ سنتز نانوذرات اکسید نیکل
۴۳	 ۴-۲ اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل
۴۳	 ۵-۲ آزمایش برای تعیین درجه ی چربی دوستی نانوذرات اکسید نیکل
۴۴	 ۱-۵-۲ آزمایش اثر غلظت اصلاح کننده
۴۵	 ۲-۵-۲ آزمایش اثر دمای واکنش
۴۵	 ۳-۵-۲ آزمایش اثر زمان واکنش
۴۶	 ۶-۲ تهیه ی پلی استایرن به روش مینی امولسیون
۴۷	 ۷-۲ تهیه ی نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن به روش مینی امولسیون

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۵۱	 ۱-۳ بررسی طیف بینی پراش پرتوی ایکس نانوذرات و نانوکامپوزیت
۵۴	 ۲-۳ بررسی طیف FT-TR نانوذرات و نانوکامپوزیت پلیمری

۵۹	 ۳-۳ بررسی تصاویر FE-SEM نانوذرات و نانوکامپوزیت پلیمری
۶۴	 ۴-۳ عوامل موثر بر درجه‌ی چربی دوستی
۶۴	 ۱-۴-۳ اثر غلظت اصلاح سطح کننده
۶۵	 ۲-۴-۳ اثر دمای واکنش
۶۷	 ۳-۴-۳ اثر زمان واکنش
۶۸	 ۵-۳ آنالیز حرارتی همزمان TGA/DTA
۷۰	 ۶-۳ آنالیز حرارتی DSC
۷۳	 ۷-۳ بررسی رفتار مغناطیس‌پذیری نانوذرات و نانوکامپوزیت پلیمری
۷۵	 ۸-۳ نتیجه‌گیری نهایی
۷۹	 ۹-۳ آینده‌نگری
۸۲	 ۱۰-۳ منابع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: آرایش اتم‌های نیکل و اکسیژن: (الف) سلول واحد ساختار بلوری اکسید نیکل، (ب) در جهت صفحه (۱۱۱) و (پ) در جهت صفحه (۲۰۰) ۹
- شکل ۱-۲: مثالی از مراحل تهیه‌ی اکسید نیکل به روش هم‌رسوبی به شکل شماتیک ۱۲
- شکل ۱-۳: مکانیسم تشکیل نانوکامپوزیت پلی‌استایرن/ SiO_2 به روش پلیمراسیون مینی‌مولسی ... ۳۲
- شکل ۳-۱: طیف XRD نانوذرات اکسید نیکل ۵۳
- شکل ۳-۲: طیف XRD نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن ۵۳
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانوذرات اکسید نیکل ۵۴
- شکل ۳-۴: طیف FT-IR نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید ۵۵
- شکل ۳-۵: طیف FT-IR پلی‌استایرن ۵۷
- شکل ۳-۶: طیف FT-IR نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن ۵۸
- شکل ۳-۷: معادله‌ی واکنش مربوط به برهمکنش قوی بین پلی‌استایرن و نانوذرات اکسید نیکل. ۵۸
- شکل ۳-۸: تصویر FE-SEM مربوط به مرفولوژی نانوذرات اکسید نیکل در مقیاس ۲۰۰nm ۵۹
- شکل ۳-۹: تصویر FE-SEM مربوط به مرفولوژی نانوذرات اکسید نیکل اصلاح‌سطح شده با اولئیک اسید در مقیاس ۲۰۰nm ۶۰
- شکل ۳-۱۰: تصویر FE-SEM مربوط به مرفولوژی نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن در مقیاس ۲۰۰nm ۶۱
- شکل ۳-۱۱: نمودار EDX مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری اکسید نیکل/پلی‌استایرن ۶۲
- شکل ۳-۱۲: نمودار درصد چربی‌دوستی با غلظت‌های متفاوت اولئیک اسید ۶۵
- شکل ۳-۱۳: نمودار درصد چربی‌دوستی در دماهای مختلف ۶۶
- شکل ۳-۱۴: نمودار درصد چربی‌دوستی در زمان‌های مختلف ۶۷
- شکل ۳-۱۵: نمودار TGA/DTA مربوط به پلی‌استایرن ۶۸
- شکل ۳-۱۶: نمودار TGA/DTA مربوط به نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن ۶۹
- شکل ۳-۱۷: نمودار DSC مربوط به پلی‌استایرن ۷۱
- شکل ۳-۱۸: نمودار DSC مربوط به نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن ۷۱
- شکل ۳-۱۹: نمودار VSM مربوط به اکسید نیکل ۷۳
- شکل ۳-۲۰: نمودار VSM مربوط به نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن ۷۴

جداول

جدول ۱-۲: مواد شیمیایی استفاده شده	۳۸
جدول ۱-۳: نمودار EDX مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری اکسید نیکل/پلی استایرن	۶۳
جدول ۲-۳: درجه‌ی چربی دوستی بر حسب غلظت اولئیک اسید	۶۵
جدول ۳-۳: درجه‌ی چربی دوستی بر حسب دما	۶۶
جدول ۴-۳: درجه‌ی چربی دوستی بر حسب زمان	۶۷
جدول ۵-۳: بررسی دمای انتقال شیشه و مقاومت حرارتی در نانوکامپوزیت‌های پلیمری	
ماده معدنی/پلی استایرن با روش‌های سنتز متفاوت	۷۷
جدول ۶-۳: بررسی خاصیت مغناطیسی نمونه‌ها در دمای اتاق	۷۸

فصل اول

مقدمه

مقدمه

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

۱-۱ نانوذرات

نانو^۱ از کلمه‌ی یونانی نانوس^۲ به معنی کوچک گرفته شده است. نانوذرات ساختارهایی با ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند و در مقایسه با مواد توده‌ای ویژگی‌های کاربردی جالب تری (از

^۱ - Nano

^۲ - Nanos

جمله ویژگی‌های غیرمعمول مربوط به نقاط کوانتومی و واکنش‌پذیری بیشتر) دارند که سبب بهبود رفتار و کاربردهای وسیع آن‌ها در زمینه‌های مختلف می‌شود [۱].

نانوذرات مصنوعی از مواد گوناگونی تشکیل می‌شوند مانند نانوذرات فلزی، عایقی، سرامیکی، نیمه‌هادی و ساختارهای هسته/ لایه

همچنین براساس ابعاد ساختاری به صورت زیر تقسیم‌بندی می‌شوند.

ساختار صفربعدی ← نانوذرات (اکسیدهای فلزی و کلاسترها)

ساختار تک‌بعدی ← نانوسیم‌ها و نانومیل‌ها

ساختار دو بعدی ← ساختار لایه‌لایه، فیلم‌های نازک

نانومواد ویژه ← فولرن، نانولوله کربنی، ساختار هسته/ پوسته، نانوکامپوزیت [۱].

باید به این نکته توجه کرد که خصلت اصلی نانوذرات کلوخگی (تمایل به چسبیدن به همدیگر) می‌باشد. بنابراین تولیدکنندگان نانوذرات در صدد آن هستند تا با استفاده از مواد خاص بتوانند تمایل به تجمع را کاهش داده تا خاصیت نانوذرات بهبود یابد.

۱-۲ روش‌های ساخت نانوذرات

فناوری ساخت نانوذرات بطور کلی با دو رویکرد بالا به پایین و پایین به بالا صورت می‌گیرد و شامل محدوده‌ی وسیعی از فرآیندها با روش بخار، مایع و حالت جامد می‌باشد. روش‌های بخار گسترده‌ای از روش‌های رسوب‌دهی فیزیکی و شیمیایی بخار تا پاشش ذرات معلق در گاز را در بر می‌گیرد. روش‌های مایع شامل روش سل - ژل و روش‌های شیمیایی تر می‌باشند و

روش‌های حالت جامد از طریق آسیاب کردن مکانیکی و ساخت مکانیکی- شیمیایی انجام می‌گیرد [۳۲].

۱-۲-۱-۱ روش بالا به پایین

هنگامی که اندازه‌ی یک ماده‌ی توده‌ای به‌طور متناوب کاهش و یک ماده با ابعاد نانومتری تهیه شود یعنی از روش بالا به پایین استفاده شده.

نمونه‌های مختلف روش بالا به پایین غالباً از طریق روش مکانیکی انجام می‌گیرد.

روش مکانیکی- این روش شامل تغییر شکل پلاستیکی شدید، آسیاب‌های پرانرژی، اختلاط شدید و فشرده‌سازی پودر بوده که در روش تغییر شکل پلاستیکی شدید و آسیاب‌های پرانرژی، نانوذرات براساس تنش‌های برشی وارده بر ذرات تولید می‌شوند.

روش حرارتی - فرآوری حرارتی شامل روش زینتر^۱ و روش آنیلینگ^۲ می‌باشد. در روش آنیلینگ نکته‌ی حائز اهمیت این است که چنانچه مرحله‌ی رشد طولانی شود ساختار زبر و خشن به‌وجود و خواص مکانیکی افت می‌کند [۳۲].

۱-۲-۱-۲ روش پایین به بالا

در این روش از کنار هم قرار گرفتن اتم‌ها و مولکول‌ها که ابعاد کوچکتر از مقیاس نانو دارند

^۱ - Sintering

^۲ - Annealing

محصول نانومتری به دست می آید.

نمونه‌های مختلف روش پایین به بالا عبارتند از:

رسوب‌دهی فاز گاز - در این فرآیند مواد در حالت بخار از طریق تراکم و واکنش شیمیایی (معمولا در محفظه‌ی خلاء) به حالت جامد برمی گردند. رسوب‌دهی شیمیایی بخار و رسوب‌دهی فیزیکی بخار از مهمترین روش‌های رسوب‌دهی فاز گاز هستند. رسوب‌دهی شیمیایی بخار شامل روش‌های متنوعی است که رسوب‌دهی شیمیایی در فشار اتمسفری و رسوب‌دهی شیمیایی بخار پلاسمایی میکروویو دو مثال از روش‌های رسوب شیمیایی بخار هستند. در روش رسوب شیمیایی در فشار اتمسفری، هسته‌زایی یکنواخت انجام گرفته و فیلم‌های تهیه شده اثرپذیری کمی دارند، اما در فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی بخار پلاسمایی میکروویو، فرآیند هسته‌زایی غیریکنواخت القا شده و در مرحله‌ی هسته‌گذاری به هم چسبیده و فیلم یکنواختی تشکیل می‌دهند.

رسوب‌دهی فیزیکی بخار نیز روش‌های متنوعی دارد که روش رسوب تبخیری، نمونه‌ای از روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار می‌باشد. در این روش تنها موادی با فشار بخار بالا، بدون آلودگی در فیلم حاصله رسوب کرده و فیلم خالص به دست می‌آید.

نورکافت^۱ و گرماکافت لیزری^۲ - در این تکنیک با تابش لیزر به ترکیبات آلی فلزی، فلز این ترکیبات احیاء و سریعاً به حالت اشباع درمی‌آیند. این روش برای تولید ذرات ریز و خوشه‌های فلزی، سرامیکی و غیره به کار می‌رود.

^۱ - Photolysis

^۲ - Pyrolysis

سنتز بر پایه‌ی افشانه^۱ - سنتز بر پایه‌ی افشانه شامل سه مرحله‌ی تبخیر مواد از ماده‌ی توده‌ای، انتقال بخار توسط گاز بی‌اثر و تراکم بخار تشکیل شده می‌باشد. در این روش‌ها اسپری ترکیبات شیمیایی بر روی سطح گرم و یا داخل اتمسفر گرم باعث پیرولیز ترکیب شیمیایی و تشکیل نانوذرات می‌شود. سنتز بر پایه‌ی افشانه، روش رایج جهت تولید صنعتی نانوذرات می‌باشد.

سنتز سیال فوق بحرانی - سیالات فوق بحرانی به‌عنوان یک محیط مناسب برای بلورینگی و تولید نانوپودرها پیشنهاد شده‌اند که توانایی تولید ذرات ریز با مرفولوژی و توزیع مناسب را فراهم می‌آورند که شامل روش‌های گوناگون می‌باشد.

در اکثر این روش‌ها از سیستم حلال، کمک حلال و سیستم دوتایی (حلال - آنتی حلال) استفاده می‌شود، اما در روش ذرات حاصل از اشباع تشکیل نانوپودرها بدون نیاز به حلال انجام گرفته که سبب افزایش خلوص محصول می‌شود.

رسوب دهی از فاز مایع - در این فرآیند مواد در حالت مایع یا محلول، از طریق تراکم یا واکنش به حالت جامد تبدیل می‌شوند که از آن جهت تشکیل پوشش و رسیدن به خواص مختلف رسانایی، گرمایی، نوری، مقاومت در برابر خوردگی و خواص مکانیکی استفاده می‌شود. رسوب دهی از فاز مایع شامل روش‌های متنوعی از جمله الکترورسوب دهی، مایسل معکوس، فرآیند میکروامولسیون و فرآیند سل - ژل و ... می‌باشد.

فرآیند الکترورسوب دهی جهت ساخت فیلم‌های فلزی نظیر مس، طلا، نیکل و ... کاربرد دارد.

^۱ - Aerosol

فرآیند مایسل معکوس شامل تشکیل یک سوسپانسیون و ایجاد قطرات مایسل به کمک سورفکتانت می‌باشد. از این فرآیند می‌توان جهت تهیه نانوساختارهایی نظیر TiO_2 ، PbS ، BaTiO_3 و ZrO_2 ...، همچنین نانوذراتی که از روش‌های رسوبی به دست می‌آیند، استفاده نمود. در فرآیند میکرو/مولسیون، میکرومولسیون به عنوان میکرو رآکتورهای پلیمراسیون عمل کرده و تولید نانوذراتی در حدود ۱۰ نانومتر می‌نمایند.

فرآیند سل - ژل در واقع انتقال سیستمی از یک فاز «سل» مایع به فاز «ژل» جامد می‌باشد که به کمک این روش می‌توان مواد سرامیکی یا شیشه‌ای را در گسترده‌ای از اشکال تهیه کرد [۳۲].

۱-۱-۲ ویژگی‌ها و کاربردهای نانوذرات

در نانوذرات به خاطر ابعاد کوچک در مقیاس نانو، ویژگی‌های غیرمعمول نوری، مکانیکی، الکتریکی، مغناطیسی و ... ایجاد می‌شود. فضای سطحی ویژه از مهمترین ویژگی‌های نانوذرات می‌باشد. افزایش کارایی واکنش‌های کاتالیزوری، تعامل بهتر پلیمر و پرکننده‌ی نانوذرات، کاربرد ضد میکروبی نانوذرات نقره و ... در نتیجه‌ی افزایش سطح ویژه‌ی نانوذرات حاصل می‌آیند [۳].

همچنین حداکثر مقاومت مکانیکی در نانوذرات مستلزم نسبت سطح به حجم بالا است. به عنوان مثال در کامپوزیت‌ها جهت دستیابی به حداکثر مقاومت مکانیکی از نانوذرات سیلیکاتی استفاده می‌شود که به طور همزمان می‌توان استحکام و ضریب الاستیته را تقویت کرد. ویژگی حرارتی نانوذرات سبب می‌شود که با ورود نانوذرات به عنوان پرکننده‌ی ماتریس پلیمر، هدایت گرمایی پلیمر بهبود یابد. به عنوان مثال سیلیکات‌های لایه‌ای عموماً باعث بهبودی حرارتی ترکیبات

ترموپلاستیک می‌شوند. از دیگر ویژگی‌های مهم نانوذرات رفتار الکتریکی آن می‌باشد. نانوذرات فلزی، مسیر الکتریکی مطمئن با لایه نازک به وجود می‌آورند که از این خاصیت در جوهر نقره‌ی رسانا و دیگر کاربردهای الکترونیک نوری و الکتریکی استفاده می‌شود [۳].

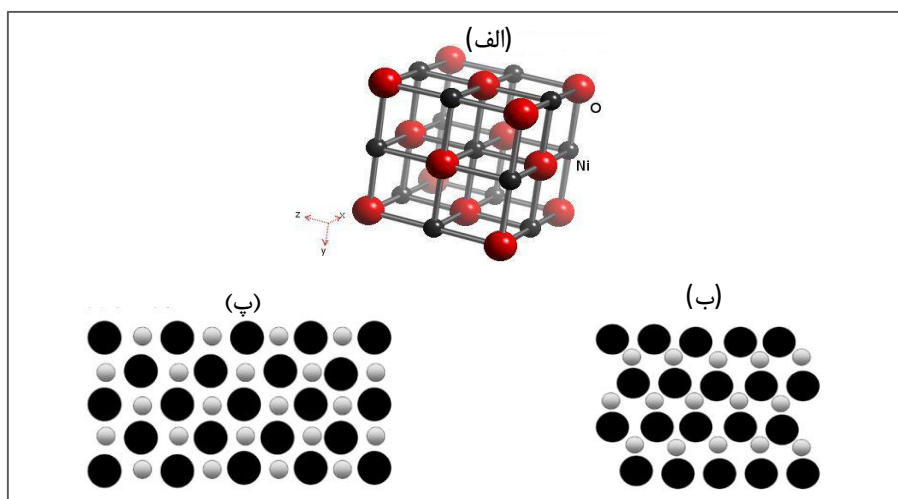
در بررسی ویژگی‌های نوری نانوذرات، چنانچه اندازه‌ی نانوذرات کمتر از طول موج بحرانی نور باشد، ماده شفاف خواهد شد. استفاده از نانوذراتی مانند آهن، سیلیکات و یا سرامیک اکسید آهن در تولید فیلم‌های محافظ، نمونه‌ای از کاربردهای نوری نانوذرات می‌باشد [۳].

همچنین کاهش اندازه در نانوذرات سبب توسعه‌ی رفتارهای مغناطیسی می‌شود. دو کاربرد اساسی از فواید نانوذرات مغناطیسی، واسطه‌های ذخیره‌سازی با چگالی بالا و کاربردهای پزشکی (از قبیل رسانش دارو) را می‌توان نام برد [۳].

۲-۱ نانوذرات اکسید نیکل

اکسید نیکل ساختار سنگ نمکی (کلرید سدیم) و شبکه‌ی فضایی مکعبی مرکز سطحی^۱ با پارامتر شبکه‌ای $4/177 \text{ \AA}$ دارد. در شکل ۱-۱ نحوه‌ی آرایش یون‌های نیکل و اکسیژن در جهت صفحات بلوری [۱۱۱] و [۲۰۰] در ساختار بلوری آن نشان داده شده است [۴].

^۱ - Face Center Cubic



شکل ۱-۱: نحوه آرایش اتم‌های نیکل و اکسیژن در: (الف) سلول واحد ساختار بلوری اکسید نیکل، (ب) درجهت صفحه $[111]$ و (پ) درجهت صفحه $[200]$ [۵].

اکسید نیکل در فرم توده‌ای یک ماده‌ی آنتی‌فرومغناطیس با دمای نیل 524°K کلوین است [۵]. با توجه به دمای نیل بالا نسبت به دیگر مواد آنتی‌فرومغناطیس، بررسی خواص مغناطیسی اکسید نیکل بسیار جالب توجه است. از طرفی با توجه به آرایش الکترونی یون‌های اکسیژن و نیکل انتظار بر این است که اکسید نیکل رسانای الکتریکی باشد، اما در عمل مقاومت بالایی داشته به‌طوری‌که مانند عایق عمل می‌کند و رسانایی آن در دمای اتاق بسیار پایین ($\sim 10^{-11} \text{ m}^{-1}$) است [۶]. نانوذرات اکسید نیکل نیمه‌هادی نوع P محسوب می‌شوند و با توجه به روش سنتزی، شکل و اندازه‌ی ذرات می‌توانند خاصیت مغناطیسی از خود نشان دهند. شکاف انرژی نوارهای اکسید نیکل در حدود $4 - 3/5$ الکترون ولت گزارش شده‌است [۵ و ۷].

۱-۲-۱ کاربردهای اکسید نیکل

اکسید نیکل به دلیل ویژگی‌های الکتریکی، نوری و مغناطیسی قابل توجه و پایداری شیمیایی و گرمایی فوق العاده بسیار مورد توجه می‌باشد و کاربردهای بسیاری پیدا کرده‌است. از جمله این کاربردها می‌توان به لایه شفاف نوع P، کاتد در قطعات نمایشگر الکتروکرومیک، لایه‌های حسگر شیمیایی، لایه‌ی نوع P برای آشکارساز UV اشاره کرد.

حسگرهای گازی نانوذرات بر پایه‌ی اکسید نیکل، شامل نوری و الکتریکی می‌باشند. آندو^۱ و همکارانش اساس یک حسگر گازی نوری اکسید نیکل، برای آشکارساز مونوکسید کربن (CO) را تشریح کردند [۸]. یک مثال جهت حسگر الکتریکی ولتاژگونه، پوشش اکسید نیکل با پلاتین می‌باشد که جهت شناسایی گاز هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹].

از کاربردهای دیگر اکسید نیکل به کارگیری در ساخت سلول‌های سوختی کربنات مذاب جهت استفاده در نیروگاه‌های برق می‌باشد [۱۰]. اکسید نیکل به عنوان مواد الکتروکرومیک مورد استفاده قرار می‌گیرد که لایه‌های الکتروکرومیکی اکسید نیکل با کیفیت بالا، دارای اندازه‌ی دانه‌ای در حدود ۶/۵ نانومتر هستند [۱۱]. این نانوذرات به عنوان یک نیمه‌رسانای نوع P کاندید مناسبی برای ساخت قطعات الکترونیکی و اپتوالکتریکی هستند. اولین گزارش مربوط به دیودهای اکسیدهای نارسانای شفاف توسط ساتو^۲ با پیکربندی P-NiO/ I-ZnO/n-ZnO-A در سال ۱۹۹۳ بود [۱۲]. لایه‌های نازک متخلخل اکسید نیکل در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ به عنوان نیمه‌رسانای نوع P مورد توجه قرار گرفته‌اند، به عنوان مثال باندرا^۳ و همکارانش الکتروکود مرکب شامل اکسیدهای n-TiO و P-NiO را در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ

^۱ - Ando

^۲ - Sato

^۳ - Bandara

مطالعه کردند. نتایج نشان داد الکتروکود $n\text{-TiO}_2/\text{P-NiO}$ سبب بهبود عملکرد سلول خورشیدی در مقایسه با سلول متشکل از لایه TiO_2 شده است [۱۳].

۱-۲-۲ نمونه‌ای از روش‌های سنتز اکسید نیکل

از آنجا که روش سنتز نقش موثری در ویژگی‌های کاربردی نانوذرات دارد باید روشی انتخاب شود که متناسب با خواص مورد نظر، قابل اجرا و همراه با صرفه‌ی اقتصادی باشد.

در بسیاری از روش‌های سنتز نانوذرات، هدف تهیه‌ی نانوذرات تک‌پخش و همگن است و خصوصیات همگن هنگامی به دست می‌آید که تغییرات اندازه‌ی ذرات محصول کم باشد.

اکسید نیکل به روش‌های مختلفی سنتز می‌شود مانند روش رسوب‌شیمیایی، سل - ژل، هیدروترمال، سونوشیمی، رسوب الکتروشیمیایی و ...

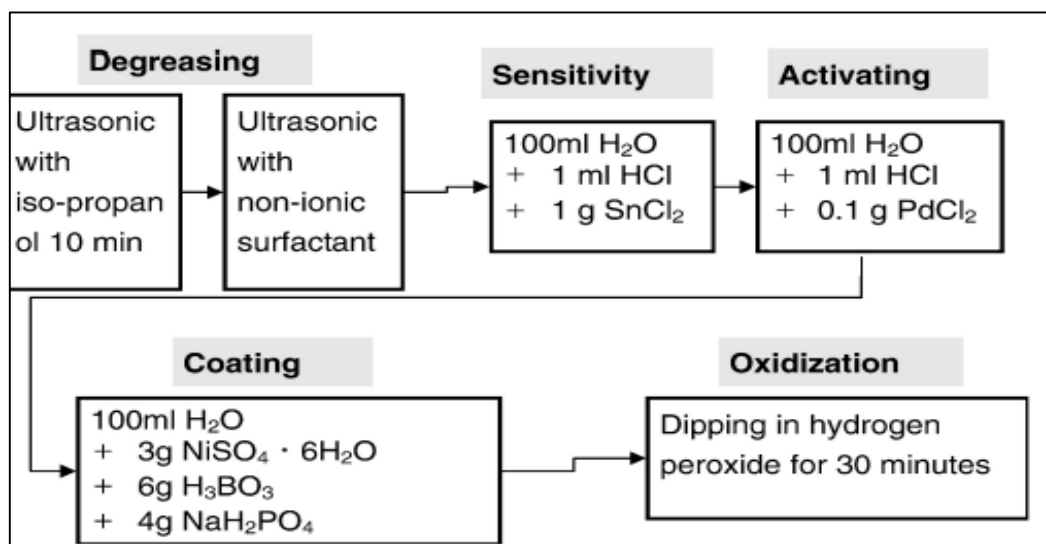
در این قسمت روش‌های رسوب‌شیمیایی، سل - ژل و الکتروشیمیایی بررسی می‌شود.

۱-۲-۲-۱ هم‌رسوبی

اساس روش هم‌رسوبی تشکیل محصولات کم محلول از فاز آبی است. فرآیند رسوب‌گیری شامل مراحل هسته‌زایی و رشد است. بسیاری از ترکیبات تهیه شده با این روش، حالت آمورف داشته. لذا جهت ایجاد نانوذرات با ساختار بلوری مناسب، انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه همچون کلسینه کردن و بازپخت ضروری است، چنین فرآیندهایی منجر به کلوخه شدن و کاهش کیفیت ذرات محصول می‌شوند. از این رو تهیه‌ی ذرات تک‌پخش به‌سختی انجام می‌گیرد.

بعبارتی اساس روش‌های شیمیایی تر جهت سنتز نانوذرات واکنش‌های پایه‌ای است که در نهایت منجر به رسوب دادن ذرات جامد از فاز محلول می‌شوند که فرآیندهای سنتزی هم‌رسوبی نامیده می‌شوند و ترسیب محصول بر پایه‌ی واکنش‌های رسوبی، اکسایش - کاهش و فرآیندهایی همچون گرماکافت، آبکافت، بسپارش و تراکم اتفاق می‌افتد [۱۴].

شکل ۱-۲ مثالی از مراحل تهیه اکسید نیکل به روش هم‌رسوبی را نشان می‌دهد. در این روش، ابتدا چربی‌زدایی بستر ایندیم- اکسید قلع توسط ایزوپروپانول و سورفکتانت غیریونی صورت می‌گیرد و سپس جهت افزایش حساسیت و فعالیت بستر مطابق الگوی زیر عمل نموده که در نهایت فیلم‌های نیکل از حمام الکترولیتی شامل آب مقطر، سولفات نیکل شش‌آبه، بوریک اسید و مونوسدیم فسفات بر روی بستر ایندیم- اکسید قلع^۱ (ITO) قرار گرفته که در مرحله‌ی پایان در اثر اکسایش با آب اکسیژنه به اکسید نیکل تبدیل می‌شوند [۱۵].



شکل ۱-۲: مثالی از مراحل تهیه اکسید نیکل به روش هم‌رسوبی به شکل شماتیک [۱۵].

^۱ - Indium tin oxide

۱-۲-۲-۲ سل - ژل

روش سل - ژل شامل ساخت یک سل همگن از مواد آغازگر و سپس تبدیل سل به ژل با شوک تحریک شیمیایی می‌باشد. در این روش جهت تهیه محصول، ابتدا یک محلول همگن شامل حلال و پیش‌ماده‌های تشکیل‌دهنده‌ی محصول نهایی از مسیر الکوکسیدی یا کلوئیدی آماده می‌گردد. پس از ساخت محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد که واکنش هیدرولیز پایه‌ی این مرحله است. در نهایت با خروج حلال، ژل ایجاد می‌شود. در همگن‌سازی چنانچه پیش‌ماده‌های آلی - فلزی وجود داشته باشد، ابتدا باید در یک حلال آلی قطبی حل شوند و چنانچه پیش‌ماده‌ی مورد نظر نمک فلزی باشد، نیازی به حلال آلی نیست.

در این روش خشک کردن حلال از ساختار ژل، ویژگی‌های متفاوتی را به محصول می‌دهد بنابراین با توجه به کاربردی که ژل به‌خاطر آن سنتز می‌شود روش حلال‌زدایی متفاوت است [۱۶].

مثلاً جهت تهیه‌ی اکسید نیکل به روش سل - ژل پیش‌ماده‌های نیکل استات تترا هیدرات، مونو اتانول آمین را مخلوط کرده و به مدت دو ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد تحت همزن مغناطیسی قرار گرفته تا یک محلول همگن تهیه شود. سپس طی ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفته تا نانوذرات اکسید نیکل به دست آید که در نهایت جهت تهیه‌ی فیلم اکسید نیکل، نانوپودرهای تهیه‌شده را به کمک تکنیک پوشش‌دهی اسپینی روی زیر لایه‌ی شیشه‌ای می‌نشانند [۱۶].

۱-۲-۳ الکتروشیمیایی

در روش الکتروشیمیایی از محلول‌های یونی استفاده می‌شود. در این روش، انباشت یک لایه‌ی فلزی بر روی یک جسم (کاتد)، با فرو بردن در محلولی که شامل نمک فلز مورد نظر است انجام می‌گیرد. یون‌های فلزی مثبت درون محلول به جسم با بار منفی می‌رسند و جسم الکترون‌ها را جهت کاهش بار مثبت یون‌ها، برای تشکیل حالت فلزی فراهم می‌کند [۱۵].

مثلاً جهت تهیه‌ی اکسید نیکل به روش الکتروشیمیایی از ایندیم - اکسید قلع به عنوان زیر لایه استفاده کرده‌اند و در این روش یک محلول الکتrolیت از حل کردن اوره در آب مقطر به دست آورده و آن را تا دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده، سپس آن را به محلول سولفات نیکل اضافه کرده که در نهایت اکسید نیکل طی واکنش کاتدی از محلول، روی بستر ایندیم - اکسید قلع می‌نشیند [۱۴].

۱-۳ انواع اصلاح سطح نانوذرات

اصلاح سطح را می‌توان جهت جلوگیری از تجمع ذرات، بهبود پراکندگی ذرات در سیستم‌های سوسپانسیون و افزایش سازگاری نانوذرات در محیط‌های بیولوژیکی و ماتریس جامد به کار برد. اصلاح سطح در مواردی که واکنش شیمیایی مستقیم با سطح نتواند انجام شود نیز به کار می‌رود [۱۷].

استراتژی اصلاح سطح نانوذرات، به ساختار اتمی خاص سطح و اثرات متقابل با لیگاندها بستگی دارد. نیرو محرکه‌ی اصلی در فرآیند اصلاح سطح فیزیکی، اندرکنش‌های الکترواستاتیک و وان‌دروالسی می‌باشند. این نوع اندرکنش‌ها ضعیف بوده و چنانچه اتصال قوی لازم باشد واکنش

شیمیایی انجام می‌گیرد [۱۸ و ۱۹]. اصلاح سطح نانوذرات غالباً به وسیله‌ی مولکول‌های آلی، معدنی و پلیمرها انجام می‌گیرد.

۱-۳-۱ اصلاح سطح بر اساس واکنش‌های آلی

سیلان‌دار کردن از روش‌های اصلاح سطح نانوذرات به کمک جفت‌کننده‌های سیلانی است. این ترکیبات در یک انتها دارای ترکیبات آلی و در انتهای دیگر دارای گروه‌های عاملی جهت برقراری پیوند کووالانسی قوی بین جفت‌کننده سیلانی و گروه‌های سطحی می‌باشند [۲۰]. (۳) آمینو پروپیل) تری اتوکسی سیلان و (۳- مرکاپتو پروپیل) تری متوکسی سیلان دو نمونه از ترکیبات سیلانی پرکاربرد هستند که جهت اهداف بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلی اتیلن گلیکول، آمین، وینیل از گروه‌های ارزشمند در انتهای لیگاندهای جفت‌کننده‌های سیلانی هستند.

از دیگر نمونه‌های اصلاح‌کننده‌های آلی می‌توان اولئیک اسید را نام برد که با ایجاد سطوح آبگریز بر سطح نانوذرات معدنی (آبدوست)، توانایی سازگاری آن‌ها در محیط‌های آلی را افزایش می‌دهد و از طرف دیگر با داشتن باند دوگانه کربن - کربن محل فعال در طی واکنش (پلیمراسیون با منومرهای ونیلی) عمل می‌نماید [۲۱].

Trichloro - S - Triazine (TST) از نمونه‌های دیگر اصلاح‌کننده‌های آلی می‌باشد. TST یک جفت‌کننده‌ی خوب به عنوان پل بین مونو پلی اتیلن گلیکول و دوپامین مورد استفاده قرار می‌گیرد و منجر به شکل‌گیری mPEG - TST - dopamin می‌شود. TST به عنوان جفت‌کننده با مولکول‌های دیگر و پلیمرها نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۲].

۱-۳-۲ اصلاح بروش پلیمراسیون

اصلاح سطح نانوذرات براساس پلیمراسیون، اغلب براساس پلیمراسیون یونی یا رادیکالی آزاد صورت می‌گیرد. پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA) یک پلیمر پرکاربرد جهت اصلاح سطح نانوذرات می‌باشد، به‌عنوان نمونه می‌توان به اصلاح نانوکریستال‌های سولفیدکادمیم (CdS) با پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA) طی فرآیند پلیمراسیون رادیکالی آزاد اشاره نمود [۲۳].

همچنین پلیمرهای زیست‌سازگار، بسته به کاربردهای بیولوژیکی خاص جهت اصلاح سطح طراحی شده‌اند. مثلاً پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) که آب‌دوست بوده و قادر است از جذب پروتئین‌های غیرخاص خودداری کرده، سبب تحویل دارو به‌صورت داخل وریدی و افزایش دادن نیمه‌ی عمر در طول گردش خون شود [۲۴]. اگر سطح آبگریز باشد و پایداری شیمیایی از پوشش‌دهنده مورد نیاز باشد پلی‌استایرن می‌تواند یک نمونه‌ی بسیار خوب باشد [۲۵]. دندریمر^۱ نمونه‌ی دیگری از پلیمرهای زیست‌سازگار است که می‌تواند برای طراحی حمل داروهای جدید با پروفایل رهایش عالی مفید باشد [۲۶].

۱-۳-۳ اصلاح با لایه‌های معدنی

انتخاب لایه‌های معدنی اکسیدهایی مانند زیرکونیا، تیتانیا، آلومینا و سیلیکا در اصلاح سطح، غالباً به‌دلیل نیازهای خاص نوری، الکتریکی و ویژگی‌های مکانیکی به‌کار می‌رود که براحتی از طریق روش‌های فاز محلول مانند سل - ژل تهیه می‌شوند [۲۷].

^۱ - Dendrimer

روش استوبر^۱ عمدتاً برای اصلاح سطح نانوذرات با لایه‌های سیلیکا (در حلال‌هایی با گستره‌ی وسیعی از آبدوستی یا آبگریزی) مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش شکل‌گیری پوسته‌ی سیلیس سبب تولید سطوح کاربردی برای اصلاح بیشتر می‌شود. از طرفی سازگاری زیستی نانوذرات را بهبود می‌بخشد و سبب کاهش سمیت می‌شود. روش استوبر به‌طور گسترده برای اصلاح نانوذرات کروی و دستیابی به یکنواختی در لایه‌ی پوششی برای نانوسیستم‌ها، نانولوله‌ها، نانومیله‌ها و ... به‌کار می‌رود [۲۸]

۱-۴ نانوکامپوزیت

کامپوزیت به ترکیبی اطلاق می‌شود که از دو یا چند فاز مشخص تشکیل شده باشد. هدف از تهیه‌ی کامپوزیت، تقویت یکی از فازهای تشکیل دهنده است. به فاز تقویت‌شده اصطلاحاً فاز زمینه (پیوسته) و به فاز تقویت‌کننده فاز ناپیوسته گفته می‌شود [۲۹].

با وجود کارآیی مطلوب فناوری کامپوزیت، در اغلب موارد کامپوزیتی پاسخگوی نیازهای صنعتی نبوده‌اند و در سال‌های اخیر پژوهشگران دریافته‌اند پیوندهایی که ماده با ابعاد کوچک با فازهای اطراف خود برقرار می‌کند به مراتب قوی‌تر از مقیاس‌های بزرگتر است، بر این اساس علم نانوکامپوزیت توسعه یافته که به ماده‌ی مرکبی اطلاق می‌شود که حداقل یکی از فازهای تشکیل دهنده‌ی آن در ابعاد نانو باشد [۳۰].

نانوکامپوزیت‌ها به دو صورت ممکن است وجود داشته باشد در حالت اول، زمینه، ماده‌ای است با دمای ذوب پایین همانند پلیمر، سرامیک، فلز زود ذوب که با فاز دومی از مواد با دمای ذوب بالا همانند سرامیک و فلزات تقویت می‌شود. در حالت دوم، زمینه، ماده‌ای سرامیکی یا فلزی با

^۱ - Stöber

دمای ذوب بالا و فاز دوم ماده‌ای پلیمری، سرامیکی یا فلزی است. بدین صورت انواع نانوکامپوزیت‌ها عبارتند از (۱) نانوکامپوزیت پلیمری (۲) نانوکامپوزیت سرامیکی (۳) نانوکامپوزیت فلزی [۳۱].

در این قسمت به توضیح نانوکامپوزیت پلیمری که در راستای پروژه می‌باشد پرداخته می‌شود.

۱-۴-۱ انواع نانوکامپوزیت زمینه پلیمری

نیاز اقتصادی و رو به افزایش سوخت، تقاضا برای استفاده از مواد سبک وزن مانند پلیمرها را افزایش داده است، اما با توجه به پایین بودن میزان استحکام پلیمرها، تقویت پلیمر با مقادیر کمی ($< 10\%$ وزنی) از نانوذرات، به‌طوری‌که سبب لطمه خوردن به دو ویژگی اصلی پلیمرها یعنی سبکی و سهولت فرآیندپذیری نشود، ضروری به‌نظر می‌رسد. نانوکامپوزیت‌های پلیمری عموماً استحکام، پایداری حرارتی، رسانایی الکتریکی و مقاومت شیمیایی بالا و وزن کم دارند.

در نانوکامپوزیت‌های پلیمری از نانوذرات، نانوصفحات، نانوالیاف و نانولوله‌ها به‌عنوان تقویت‌کننده و از پلیمرهای ترموست نظیر اپوکسی، پلی‌امید و پلیمرهای ترموپلاستیک نظیر نایلون، پلی‌پروپیلن و پلی‌استایرن به‌عنوان ماده‌ی زمینه استفاده می‌شود.

۱-۴-۱-۱ نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات

نانوذرات بیشترین کاربرد را به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها دارند. اضافه کردن ذرات فلزی و برخی ذرات آلی و غیرعالی به ماده‌ی زمینه، باعث بهبود ماده‌ی زمینه (پلیمر) می‌شود. برای نمونه با جاسازی ذرات نانومتری شیشه‌ای در پلیمرها می‌توان

نانوکامپوزیت‌های نوری تولید کرد. مثلاً پوشش‌های اپوکسی حاوی نانوذرات SiO_2 که توانایی جذب اشعه‌ی ماوراءبنفش را دارند [۳۲]. با اضافه کردن نانوذرات NiO به پلی‌آنیلین می‌توان نانوکامپوزیت مغناطیسی تولید کرد [۷].

۱-۴-۱-۲ نانوکامپوزیت حاوی نانولایه‌ها

در این نانوکامپوزیت‌ها، تقویت‌کننده شامل نانولایه‌های سیلیکاتی (خاک‌رس) و گرافیتی می‌باشند. بطور کلی دو حالت برای نانوکامپوزیت‌های لایه رسی وجود دارد الف) جاداده شده^۱ ب) ورقه‌ورقه^۲. حالت ایده‌آل جهت بهبود استحکام و خواص حرارتی حالت ورقه‌ورقه با توزیع مناسب است. از مزایای عمده‌ی نانوکامپوزیت پلیمری با تقویت‌کننده‌ی خاک‌رس می‌توان به پایداری حرارتی، کاهش نفوذپذیری، کاهش ضریب انبساط حرارتی و افزایش سختی، استحکام و چقرمگی^۳ اشاره کرد [۳۳].

نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی خاک‌رس می‌توانند مانع از انتشار بنزین، متانول و سایر حلال‌های آلی شوند، مثلاً نانوکامپوزیت نایلون-۶ حاوی ۵ درصد وزنی خاک‌رس، پنج برابر بیشتر از نایلون ۶ معمولی مانع از انتشار سوخت می‌گردد [۳۴].

از گرافیت ورقه‌ای برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری می‌توان استفاده کرد. پایین بودن مقاومت الکتریکی گرافیک از خصوصیات بارز آن است که باعث افزایش هدایت الکتریکی در نانوکامپوزیت پلیمری می‌شود و در نتیجه حرارت ایجاد شده در قطعات الکتریکی و تجهیزات رایانه‌ای کنترل و کاهش می‌یابد [۳۵].

^۱ - Intercalated

^۲ - Exfoliated

^۳ - Toughness

۱-۴-۳ نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی سبب بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی رزین‌ها می‌شوند که به صورت تک‌دیواره و چنددیواره در نقش تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها قابل استفاده هستند. استفاده از نانولوله‌های تک‌دیواره به دلیل خصوصیات برتر مکانیکی و الکتریکی بیشتر مورد توجه می‌باشد [۳۶]. از عوامل اصلی در طراحی و ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی، توزیع یکنواخت نانولوله‌های کربنی، افزایش چسبندگی و مشتق‌پذیری و هم‌راستا بودن آن‌ها می‌باشد که سبب افزایش توانایی انتقال بار از ماده‌ی زمینه به تقویت‌کننده و افزایش کارایی ماده‌ی تقویت‌کننده می‌شود [۳۷].

۱-۴-۴ نانوکامپوزیت حاوی نانوالیاف کربنی

نانوالیاف در نقش ماده‌ی پرکننده در پلیمرهای مختلف استفاده می‌شود. خواص نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوالیاف کربنی نظیر چگالی پایین، انبساط حرارتی کم، مقاومت بالا در برابر شوک‌های حرارتی و استحکام بالا در دماهای بالا باعث شده که این نانوکامپوزیت‌ها کاربردهای مختلف در صنایع خودرو، هوافضا و... داشته باشند [۳۸].

۱-۴-۲ روش‌های تولید نانوکامپوزیت پلیمری

به‌طور کلی سه روش برای تولید نانوکامپوزیت‌های زمینه‌پلیمری وجود دارد: اختلاط مستقیم، فرآوری محلول، پلیمراسیون درجا. نکته‌ی مهم که در تمام روش‌های تولید نانوکامپوزیت پلیمری

اهمیت دارد اصلاح فصل مشترک بین پلیمر و نانوذرات می‌باشد. استفاده از فرآیندهای سطحی سبب توزیع یکنواخت فاز تقویت‌کننده در بستر پلیمری شده و در پی آن مدول و استحکام نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد [۳۹].

۱-۴-۲-۱ اختلاط مستقیم

در این روش ابتدا نانوذرات به روش سوسپانسیون در یک حلال حل و سپس به محلول پلیمری اضافه و مخلوط حاصل به وسیله یک پرس هیدرولیک در یک قالب تزریق و در نهایت صفحات نازک به دست می‌آید. در این روش انتخاب نوع بستر، انتخاب نوع ذرات و سازگاری بین این دو گونه با یکدیگر و نحوه‌ی توزیع ذرات مهم است. از معایب این روش محدودیت در میزان فاز تقویت‌کننده (مواد پرکننده) و کلوخه‌شدن (به هم چسبیدن) ذرات است. این روش معمولاً جهت تولید نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری حاوی نانوالیاف کربنی استفاده می‌شود [۴۰].

۱-۴-۲-۲ فرآوری محلول

با استفاده از این روش می‌توان بر محدودیت‌های روش اختلاط مستقیم تا حدودی غلبه کرد. در این روش به دو صورت نانوکامپوزیت پلیمری سنتز می‌شود. اگر ماده‌ی زمینه و نانوذرات تقویت‌کننده در یکدیگر قابل حل شدن باشند محلول حاصل را می‌توان در یک قالب ریخته و نانوکامپوزیت تولید نمود و اگر ماده‌ی زمینه و نانوذرات تقویت‌کننده قابل حل در یکدیگر نباشند مخلوط مواد نانوکامپوزیت در یک حلال مناسب حل، و در نهایت با تبخیر حلال، نانوکامپوزیت مورد نظر به دست می‌آید [۴۱].

۱-۴-۲-۳ پلیمراسیون درجا

در این روش بستر پلیمری در حضور نانوذرات شکل گرفته و منومر در حین رشد (پلیمر شدن)، ذرات پراکنده را دربر می‌گیرد. نکته‌ی کلیدی در این روش، نحوه‌ی توزیع نانوذرات در منومر است که با کنترل پیوند بین نانوذرات و ماده‌ی زمینه می‌توان توزیع مورد نظر را به‌دست آورد. اغلب نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری را می‌توان با این روش تهیه کرد [۴۲].

۱-۵ پلی‌استایرن

پلی‌استایرن یک پلیمر ترموپلاستیک می‌باشد که به‌دلیل ویژگی‌های خاص خود کاربرد بسیاری یافته است. این پلیمر اغلب آمورف است، عایق خوبی بوده، قطبیت آن کم می‌باشد. با وجود ویژگی‌های خاص، دارای معایبی چون شکستگی و اشتعال‌پذیری می‌باشد.

سهولت حمل و نقل و ویژگی‌های خاص پلی‌استایرن سبب شده که این پلیمر به‌عنوان یکی از پرکاربردترین پلیمرها در صنایع مختلف (اتومبیل‌سازی (بدنه‌ی داخلی اتومبیل)، ساختمان‌سازی (عایق‌بندی ساختمان و مواد به‌کار رفته در مصالح ساختمانی)، ساخت اثاثیه‌ی منزل، صنعت بسته‌بندی و ...) مورد استفاده قرار گیرد، مثلاً از پلی‌استایرن به‌علت سطوح بالای آبگریزی، در صورتیکه از مقاومت مکانیکی مناسب برخوردار باشد در نقش عایق حرارتی در پوسته‌ی خارجی ساختمان‌ها استفاده می‌کنند. بنابراین بهبودی در ویژگی‌های پلی‌استایرن سبب افزایش کارایی عملی و کاربردی آن می‌شود و از طریق تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های پلیمری که در بخش پیش اشاره شد می‌توان به هدف بالا رسید. در این راستا یکی از روش‌های تهیه‌ی نانوکامپوزیت پلیمری روش پلیمراسیون درجا می‌باشد. در میان روش‌های پلیمراسیون درجا، روش

پلیمراسیون مینی امولسیون، یکی از روش های پلیمری جهت سنتز نانوکامپوزیت ها می باشد. لذا بعد از توضیح مختصری از روش های سنتز پلی استایرن، به بررسی روش مینی امولسیون جهت سنتز نانوکامپوزیت پلیمری پرداخته می شود [۴۳].

۱-۵-۱ روش های ساخت پلی استایرن

پلی استایرن به طور کلی به چهار روش اصلی سنتز می شود که عبارتند از پلیمراسیون توده، پلیمراسیون حلالی، پلیمراسیون امولسیون و پلیمراسیون سوسپانسیون. تهیه پلی استایرن به روش پلیمراسیون توده کاربرد بیشتری دارد و روش صنعتی تهیه پلی استایرن، پلیمراسیون توده (بالک) می باشد [۴۳].

۱-۵-۱-۱ پلیمراسیون توده

روش صنعتی تهیه پلی استایرن، پلیمراسیون توده (بالک) می باشد در این روش پلیمراسیون در غیاب حلال و تنها در حضور منومر و مقدار کمی از آغازگر شروع می شود. به همین جهت پلیمر حاصله شفاف و عایق الکتریسته می باشد و از خلوص بالایی برخوردار است. مشکل اساسی در این روش، کنترل دمای پلیمراسیون است [۴۳].

۱-۵-۲ پلیمراسیون حلالی

در این روش، منومر در یک حلال مناسب حل و پس از اضافه کردن آغازگر و انجام فرایند پلیمراسیون، پلیمر حاصله را از محلول بازیابی می‌کنند. به دلیل استفاده از حلال، انتقال حرارت ناشی از واکنش پلیمراسیون به سهولت انجام می‌گیرد [۴۳].

۱-۵-۳ پلیمراسیون سوسپانسیون

این روش شامل پخش منومر در فاز مایع به کمک همزن مغناطیسی جهت ایجاد سوسپانسیون می‌باشد که با افزودن آغازگر، پلیمراسیون در قطرات آغاز شده و پلیمر شکل می‌گیرد. جهت پایداری قطرات از افزودنی‌هایی مانند کربنات کلسیم و کربنات منیزیم استفاده می‌شود [۴۳].

۱-۵-۴ پلیمراسیون امولسیون

در پلیمراسیون امولسیون، سورفکتانت تشکیل میسل را می‌دهد که اطراف منومر را گرفته و تشکیل قطرات ریز می‌دهد که با اضافه کردن آغازگر، پلیمراسیون رادیکالی صورت می‌گیرد. گرمای حاصله از پلیمراسیون توسط مولکول‌های آب جذب و کنترل درجه حرارت راحت‌تر است [۴۳].

سیستم‌های امولسیونی از نظر اندازه‌ی ذرات به سه دسته‌ی کلی تقسیم بندی می‌شوند: (۱) ماکرو امولسیون (۲) میکروامولسیون (۳) مینی امولسیون. مینی امولسیون‌ها ظاهری نیمه کدر با ته فام آبی داشته و اندازه‌ی ذرات در آن‌ها در برخی منابع محدوده‌ای از ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر ذکر

شده است. در پلیمراسیون مینی امولسیون، فرآیند پلیمرشدن به طور مستقیم در داخل قطرات منومر صورت گرفته و انواع متعدد روش های پلیمراسیون مینی امولسیون عبارتند از آنیونی، کاتیونی، آنزیمی و ... [۴۴].

۱-۵-۱-۴-۱ اصول پلیمراسیون مینی امولسیون

اصول کار در پلیمراسیون مینی امولسیون براساس مفهوم نانورآکتور می باشد که در آن هسته زایی ذرات، داخل قطرات منومر شکل می گیرد. از فاکتورهای اصلی تفاوت پلیمراسیون مینی امولسیونی از امولسیون معمولی، استفاده از دستگاه برش همگن با قدرت بالا و پایدارکننده می باشد که هر دو فاکتور برای اطمینان از هسته گذاری در داخل قطرات منومر لازم و ضروری هستند. دستگاه برش بالا با شکستن قطرات امولسیون منجر به شکل گیری قطرات مافوق ریز و به شدت همگن با توزیع در اندازه ذرات شده، که دارای نواحی سطحی بالا بوده، جهت گرفتن رادیکال های آزاد به شدت به رقابت می پردازند. پایدارکننده نیز برای به تاخیر انداختن انتشار منومر از قطرات بسیار ریز عمل می کند. حضور سورفکتانت در پلیمراسیون مینی امولسیون مانع به هم پیوستن قطره ها طی عملکرد حرکت براونی شده و از طرفی، در پایداری رسوب در حال رشد الیگومر در فاز پیوسته (آب) نقش دارند. هسته زایی ذرات براساس ورود رادیکال آزاد در داخل قطرات منومر که توسط حجم کمی از سورفکتانت به شکل میسل درآمده اند، صورت می گیرد. در پلیمراسیون مینی امولسیون در مقایسه با پلیمراسیون معمولی توزیع اندازه ی ذرات پلیمری می تواند بسته به انتخاب و حجم سورفکتانت، پایدارکننده و نوع و روش فرآیند همگن سازی کنترل شود [۴۵ و ۴۶].

۱-۵-۱-۴-۲ ویژگی‌های پلیمراسیون مینی‌امولسیون

۱-۵-۱-۴-۲-۱ دستگاه برش یا وسیله‌ی همگن‌کننده

استفاده از اولتراسونیک در مقیاس آزمایشگاهی، از شایع‌ترین روش‌ها در پلیمراسیون مینی‌امولسیون به سبب استفاده‌ی آسان و سرعت بالا است که قطرات منومر را بسته به زمان فراصوت تولید می‌کند. باید توجه داشت که دستگاه‌های برش بالا، اغلب مخلوط‌کن‌های مناسبی نیستند و طی زمان کوتاه مینی‌امولسیون ممکن است نتواند فاز آب و منومر را در مجاورت هم قرار دهد. بنابراین باید قبل از اولتراسونیک، سیستم توسط همزن مغناطیسی به شدت همزده شود. از طرفی برای جلوگیری از تخریب قطرات شکل گرفته در هنگام استفاده از اولتراسونیک هموژنایزر، باید گرمای تولید شده‌ی سیستم با استفاده از حمام یخ جذب شود [۴۷]. هنگامی که محلول امولسیون در دستگاه همگن‌کننده قرار می‌گیرد پتانسیل ناشی از پخش اندازه‌ی قطرات با مساحت سطحی بالا، سبب پخش منومر از قطرات کوچک به بزرگ در فاز آبی شده و پدیده‌ی شناخته شده‌ی استوالد^۱ رخ می‌دهد که منجر به تخریب انتشار شده و سیستم امولسیون ناپایدار می‌شود، به همین جهت در سیستم مینی‌امولسیونی از پایدارکننده استفاده می‌شود [۴۸].

۱-۵-۱-۴-۲-۲ پایدارکننده

پایداری خوب قطرات منومر در طول هسته‌زایی قطرات، کلید اساسی جهت پلیمراسیون موفقیت‌آمیز مینی‌امولسیون است. در این روش پایدارکننده نقش اساسی را ایفا می‌کند

^۱ - Ostwald

پایدارکننده‌ها ترکیباتی آگریز با وزن مولکولی پایین مانند سستیل‌الکل یا هگزادکان و یا ترکیباتی آگریز با وزن مولکولی بالا مانند پلیمرها (پلی‌استایرن، پلی‌متیل‌متاکریلات، پلی‌وینیل‌استون و ...) هستند که به طور خاص با کاهش پدیده‌ی استوالد، قطرات منومر را در مقابل پدیده‌ی تخریب انتشار پایدار می‌کنند [۴۸].

استفاده از زنجیره‌های بلند کربنی هگزادکان در نقش پایدارکننده، بعدها گسترش یافت و تحقیقات اخیر نشان داد هگزادکان پایدارکننده‌ی موثرتر از الکل‌ها می‌باشد. فونتوت^۱ و اسچورک^۲ نشان دادند که سیستم‌های شامل پایدارکننده‌ی هگزادکان حساسیت کمتری نسبت به بار سورفکتانت و واکنش بین سورفکتانت و پایدارکننده دارد [۴۹].

ریمرس^۳ و اسچورک گزارش کردند هنگامی که از پایدارکننده‌ی هگزادکان طی پلیمراسیون مینی‌امولسیون استفاده شود، هسته‌گذاری قطرات با بازدهی ۹۵ درصدی به دست می‌آید [۵۰].

۱-۵-۱-۴-۲-۳ سورفکتانت

سورفکتانت‌ها، زنجیره‌های طولانی آگریز و گروه‌های آب‌دوست دارند که مطابق طبیعت این گروه‌های آب‌دوست معمولاً به آنیونی، کاتیونی، غیر یونی و آنیونی-کاتیونی^۴ طبقه‌بندی می‌شوند.

سورفکتانت‌های آنیونی شامل نمک‌های سدیم، پتاسیم و آمونیوم از اسیدهای چرب و یا مشتقات سولفوناتی از آلیفاتیک، آریل آلیفاتیک می‌باشند. سورفکتانت‌های کاتیونی شامل

^۱ - Fontenot

^۲ - Schork

^۳ - Remers

^۴ - Zwitterionic

نمک‌های کوارتز مانند آلکیل‌تری‌متیل‌آمونیم می‌باشد. سورفکتانت‌های غیریونی بار ندارند و معمولاً از واحدهای اکسید اتیلن آبدوست تشکیل شده‌اند. سورفکتانت‌های آنیونی – کاتیونی براساس آلکیل‌آمینو یا اسیدهای پروپونیک آلکیل‌آمینو می‌باشند که بسته به PH، خواص آنیونی یا کاتیونی نشان می‌دهند [۵۱].

سورفکتانت‌ها دارای دو نقش اصلی در پلیمراسیون مینی‌امولسیون هستند (۱) کاهش کشش سطحی و تسهیل شکستگی قطرات (۲) تاخیر در به‌هم‌پیوستن قطرات [۵۲ و ۵۳]. در تحقیقات اخیر، بررسی اثر سورفکتانت‌های مختلف بر اندازه ذرات نشان می‌دهد که سورفکتانت‌های یونی منجر به تولید ذرات کوچک می‌شوند، درحالی‌که سورفکتانت‌های غیریونی منجر به تولید ذرات بزرگ‌تر می‌شوند [۵۴].

۱-۵-۱-۴-۲-۴ آغازگر

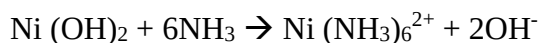
اغلب پلیمرهای سنتز شده به روش مینی‌امولسیون توسط فرآیند رادیکالی آزاد به کمک آغازگر تهیه می‌شوند که به دو صورت، قابل‌حل در آب و قابل‌حل در روغن طبقه‌بندی می‌شوند اما پلیمراسیون مینی‌امولسیون اغلب بر پایه‌ی آغازگرهای قابل‌حل در آب می‌باشد. اگرچه گزارش‌هایی مبنی بر آغازگرهای قابل‌حل در روغن نیز وجود دارد. از انواع آغازگرهای محلول در آب پرسولفات‌ها به‌عنوان مثال سدیم، پتاسیم یا آمونیوم پرسولفات هستند که تجزیه حرارتی یون پرسولفات تولید رادیکال – یون سولفات در سیستم پلیمراسیون می‌نماید [۵۵]:



۱-۶ مروری مختصر بر برخی کارهای تحقیقاتی انجام یافته

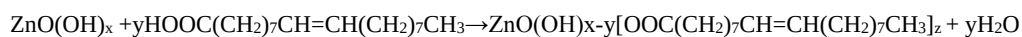
وانگ^۱ و همکارانش نانوذرات اکسید نیکل را به روش همرسوبی، همراه با کنترل شرایط دمایی و PH تهیه کردند. آن‌ها تاثیر دما را بر درجه‌ی خلوص و اندازه‌ی نانوذرات اکسید نیکل بررسی کردند. نتایج حاصله از تحقیقات این گروه و بررسی نمودارهای FT-IR نشان داد که تهیه‌ی اکسید نیکل از طریق کلسینه کردن هیدروکسید نیکل (طبق روش صورت گرفته)، در دمای پایین‌تر از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل نمی‌شود ولی در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر اکسید نیکل به دست می‌آید (پیک مشخصه‌ی هیدروکسید نیکل از بین می‌رود). همچنین با افزایش دمای کلسینه، علاوه بر بزرگ شدن اندازه‌ی ذرات، گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوذرات کاهش می‌یابد [۵۶].

کوتی و همکارانش نانوذرات اکسید نیکل را به روش همرسوبی ساده و بدون کنترل شرایط دمایی و PH با بهره‌ی ۹۵ درصدی سنتز نمودند. عدم نیاز به کنترل شرایط دمایی و PH، که در اغلب روش‌های سنتز نانوذرات لازم است از مزایای این روش می‌باشد. این گروه دریافتند که روش تهیه اکسید نیکل به روش کنترل شرایط PH با آمونیاک مناسب نمی‌باشد، زیرا بایستی در این روش، غلظت آمونیاک به دقت کنترل شود. اضافی غلظت آمونیاک مطابق واکنش زیر سبب از دست رفتن هیدروکسید نیکل و کاهش بهره‌وری اکسید نیکل می‌شود [۵۷].



^۱ - wang

هونگ^۱ و همکارانش جهت اصلاح سطح نانوذرات اکسید روی از اولئیک اسید به عنوان اصلاح سطح کننده استفاده نمودند. آن‌ها جهت به دست آوردن حداکثر درجه چربی دوستی^۲، چربی دوستی نانوذرات اصلاح شده را در زمان‌ها، دماها و غلظت‌های متفاوت از اولئیک مورد بررسی قرار دادند. فرمول پیشنهادی آن‌ها برای اصلاح سطح نانوذرات اکسید روی به صورت زیر می‌باشد [۵۸].



فرزی و همکارانش به بررسی اصلاح سطح نانوذرات اکسید روی به کمک دو اصلاح سطح کننده تری متوکسی وینیل سیلان و اولئیک اسید و مخلوطی از هر یک از دو اصلاح سطح کننده پرداختند و سپس پخش نانوذرات اصلاح شده را در بعضی منومرها (متیل متاکریلات، بوتیل اکریلات و استایرن) مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند نانوذرات اصلاح شده توانایی پخش بهتری در حلال‌های آلی دارند. آن‌ها دریافتند که نانوذرات اکسید روی اصلاح شده با تری متوکسی وینیل سیلان، توانایی پخش بهتری در متامیل اکریلات دارند در حالی که نانوذرات اکسید روی اصلاح شده با اولئیک اسید، توانایی پخش بهتری در استایرن دارند و نانوذرات اصلاح شده با نسبت ۵۰/۵۰ درصد وزنی از اصلاح سطح کننده تری متوکسی وینیل سیلان و اولئیک اسید، توانایی پخش بهتر در منومر بوتیل اکریلات دارند [۵۹].

^۱ - Hong

^۲ - lipophilic degree

یان^۱ و همکارانش به بررسی نقش روش اصلاحی نانوذرات آهن توسط اولئیک اسید، در محصولات کامپوزیتی پلی استایرن/ Fe_3O_4 به روش پلیمراسیون مینی امولسیون پرداختند. نتایج حاصله نشان داد که ویژگی های سطح نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید، نقش بزرگی در تهیه ی ذرات کامپوزیتی حاصل دارد. آن ها دریافتند هنگامی که اولئیک اسید به صورت چندلایه بر روی آهن پوشیده شود حجم بزرگی از پلی استایرن آزاد در محصولات کامپوزیتی وجود خواهد داشت. در صورتیکه نانوذرات آهن به صورت تک لایه با اولئیک اسید پوشیده شوند، خصلت چربی دوستی افزایش می یابد و حجم پلی استایرن آزاد در محصولات کاهش می یابد [۶۰].

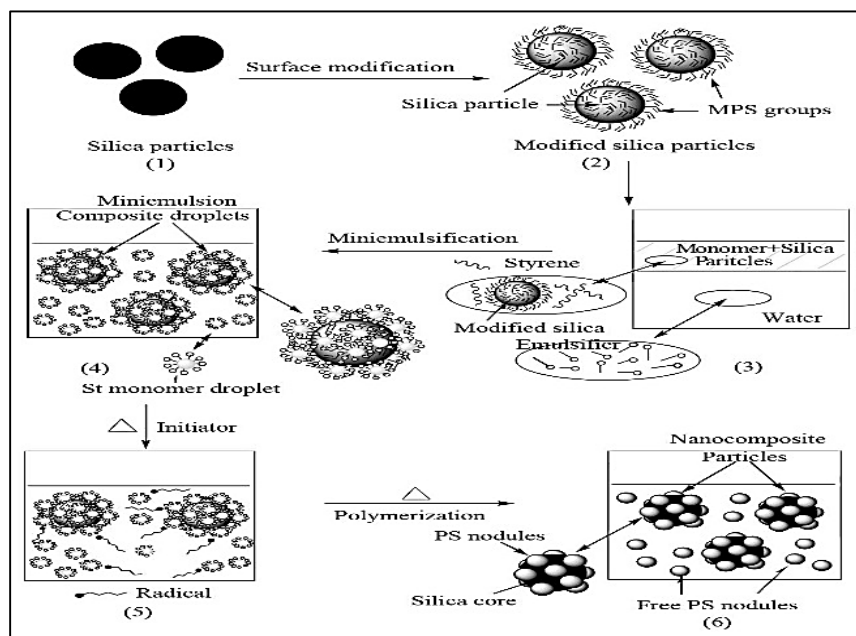
کوستویاس^۲ و همکارانش نانوذرات کامپوزیتی پلی استایرن/ SiO_2 را به روش پلیمراسیون مینی امولسیون تهیه کردند. جهت اصلاح سطح نانوذرات از اولئیک اسید استفاده نمودند که با گروه های هیدروکسیل بر سطح نانوذرات سیلیکا پیوند هیدروژنی برقرار کرده و در نهایت، پیوند دوگانه اولئیک اسید قادر خواهد بود با منومرهای وینیلی پلیمر شود. آن ها نتیجه گرفتند، سنتز موثرتر هنگامی به دست می آید که اولئیک اسید و (تری متوکسی سیلان) پروپیل متاکریلات جهت اصلاح سطح نانوذرات استفاده شوند. این گروه متغیرهای تجربی متفاوتی نظیر، اندازه ی نانوذرات سیلیکات، نسبت استایرن/سیلیس، غلظت سورفکتانت و حضور اتانول در واکنش را مورد بررسی قرار دادند [۶۱].

^۱ - Yan

^۲ - Costoyas

وانگ^۱ و همکارانش نانوکامپوزیت پلی استایرن/SiO₂ را به روش پلیمراسیون مینی امولسیون تهیه کردند. این گروه مکانیسم پیشنهادی خود برای پلیمراسیون مینی امولسیون را این طور بیان نمودند:

ابتدا ذرات سیلیکاتی سنتز شده به روش استور، جهت پخش بهتر در مونومر، توسط معرف سیلانی اصلاح شده و در مخلوطی از مونومرهای استایرن و پایدارکننده ی هگزادکان، جهت تشکیل فاز روغنی پخش شدند. سپس جهت تشکیل فاز آبی، سدیم بی کربنات و سورفکتانت در آب، حل شده و به فاز روغنی اضافه شده که منجر به شکل گیری امولسیون یکنواخت شده که توسط اولتراسونیک هموژنایزر، قطرات منومر بزرگ به قطرات منومر کوچک شکسته شده و «قطرات کامپوزیتی مینی امولسیون» و قطرات منومر استایرن آزاد شکل گرفته و بعد از اضافه کردن آغازگر، نانوکامپوزیت پلیمری پلی استایرن/SiO₂ شکل می گیرد. مکانیسم احتمالی به صورت شماتیک در شکل ۱-۳ نشان داده شده است [۶۲].



شکل ۱-۳: مکانیسم تشکیل نانوکامپوزیت پلی استایرن/SiO₂ به روش پلیمراسیون مینی امولسیون [۶۲]

^۱ - wang

دالاس^۱ (Panagiotis Dallas) و همکارانش به بررسی تاثیر نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در نقش تقویت کننده در بافت پلی استایرن پرداختند. داده های کالریتر پیمایش تفاضلی (DSC) نشان می دهد در غلظت ۶ درصد وزنی از نانوذرات Fe_3O_4 ، دمای انتقال شیشه از ۷۲/۱۲ درجه سانتی گراد در شبکه ی پلی استایرن به ۷۴/۳۰ درجه سانتی گراد در نانوکامپوزیت رسیده است. آن ها نتیجه گرفتند افزایش ناچیز در دمای انتقال شیشه به علت خاصیت پلاستیکی بیشتر شبکه ی پلیمر در دمای انتقال شیشه ی پایین تر بوده، که بهبودی در دمای انتقال شیشه را مشکل تر می کند [۶۳].

نایر^۲ و همکارانش نانوکامپوزیت HgS – پلی استایرن را با غلظت ۵ درصد وزنی HgS سنتز نمودند. آنالیز داده ها نشان می دهد تقویت کننده HgS سبب بهبودی ۲۰ درجه سانتی گراد در دمای انتقال شیشه و ۱۲ درجه سانتی گراد در پایداری حرارتی پلی استایرن شده است [۶۴].

پاتول^۳ و همکارانش نانوذرات کامپوزیت پلی استایرن/ SiO_2 را به روش پلیمراسیون مینی امولسیون سنتز کردند. آنالیز نتایج این گروه نشان می دهد افزایش ۵ درصد وزنی سیلیس منجر به افزایش دمای انتقال شیشه به میزان ۴ درجه سانتی گراد و پایداری حرارتی به میزان ۱۰ درجه سانتی گراد شده است [۶۵].

^۱ - Dallas

^۲ - Nair

^۳ - patole

چن^۱ و همکارانش نانوذرات کامپوزیت Ni/پلی استایرن را به روش الکترواسپین سنتز نمودند و به بررسی مقاومت حرارتی، دمای انتقال شیشه و خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت سنتز شده پرداختند. بررسی نمودارهای FT-IR نشان داد که نوار مربوط به نیکل در نانوکامپوزیت پلیمری مشاهده نشده و نیکل (تنها) جذب فیزیکی شده است. داده های آنالیز TG نشان داد که افزودن ۵ درصد وزنی نیکل، سبب افزایش مقاومت گرمایی پلی استایرن به میزان ۵۰ درجه سانتی گراد شده است، اما ترموگرام کالریمتر پیمایش تفاضلی (DSC) نشان داد حضور نیکل در ماتریکس پلیمر، حساسیتی بر دمای انتقال شیشه ی پلی استایرن ندارد و تنها باعث افزایش مقدار ناچیز در دمای انتقال شیشه شده است. آن ها دریافتند دمای انتقال شیشه به سختی بهبودی می یابد (جذب فیزیکی نیکل در ماتریس پلیمر نیز، نمی تواند سبب بهبودی در دمای انتقال شیشه پلی استایرن شود). بررسی های مغناطیس نشان داد، حضور نیکل در بافت پلیمر سبب ایجاد خاصیت سوپرپارامغناطیسی می شود [۶۶].

فرهادی و همکارانش نانوذرات اکسید نیکل ۱۲ نانومتری را به روش تجزیه ی حرارتی حالت جامد از کمپلکس $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ سنتز نمودند. آن ها خاصیت مغناطیسی نانوذرات اکسید نیکل را مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند نانوذرات دارای پسماند مغناطیسی 2 emu/g ۰/۰۰۲ در میدان مغناطیس زدا^۳ ۶۶Oe می باشند، پس نانوذرات اکسید نیکل خاصیت فرومغناطیسی ضعیف (سوپرپارامغناطیس) دارند به طوری که در میدان مغناطیس ۷KOe هنوز اشباع نشده و مغناطیس پذیری 0.065 emu/g دارد [۵].

^۱ - Chen

^۲ - remanent magnetization

^۳ - coercive field

نانداپور^۱ و همکارانش به بررسی ویژگی‌های مغناطیسی از نانوکامپوزیت پلیمری NiO/پلی‌آنیلین پرداختند. آن‌ها نتیجه گرفتند که هدایت نانوکامپوزیت کاهش یافته در حالیکه مغناطیس نانوکامپوزیت افزایش یافته است. آن‌ها به بررسی تاثیر مقدار درصدهای مختلف از نانوذرات اکسید نیکل بر خواص انتقال و مغناطیسی نانوکامپوزیت NiO/پلی‌آنیلین پرداختند. آن‌ها مشاهده کردند نانوذرات اکسید نیکل پسماند مغناطیسی 0.0984 emu/g در مغناطیس‌زدایی $452/66 \text{ Oe}$ و اشباع شدگی مغناطیسی^۲ $1/19 \text{ emu/g}$ در قدرت مغناطیسی 7 KOe دارد. از آنجا که پلی‌آنیلین یک پلیمر مغناطیسی است دارای پسماند مغناطیسی 0.057 emu/g می‌باشد. کامپوزیت NiO/پلی‌آنیلین با ۵ درصد وزنی اکسید نیکل پسماند مغناطیسی 0.0395 emu/g در مغناطیس‌زدای $238/48 \text{ Oe}$ و اشباع شدگی مغناطیسی 0.45 emu/g در قدرت میدان مغناطیسی 8 KOe دارند. نانوکامپوزیت NiO/پلی‌آنیلین در وسایل الکترونیک استفاده می‌شود [۷].

با توجه به مطالب اشاره شده‌ی بالا، در این پروژه جهت بررسی تاثیر نانوذرات اکسید نیکل بر خواص گرمایی و مغناطیسی پلی‌استایرن تصمیم به سنتز نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن گرفته شد. در ابتدا نانوذرات اکسید نیکل به روش رسوب‌شیمیایی سنتز شدند. سپس سطح نانوذرات با اولئیک اسید اصلاح شد و در نهایت نانوکامپوزیت پلیمری اکسید نیکل/پلی‌استایرن به روش پلیمراسیون درجا تهیه شد. در این راستا باید دقت شود که نانوذرات تهیه شده به اندازه‌ی کافی گروه‌های هیدروکسیل جهت واکنش با گروه‌های کربوکسیل اولئیک اسید را داشته باشند که این عامل سبب اصلاح سطح مناسب نانوذرات و پخش بهتر آن‌ها در منومر استایرن شده و در نهایت نانوکامپوزیت پلیمری بخوبی تهیه می‌شود. نانوکامپوزیت

^۱ - Nandapure

^۲ - saturation magnetization

سنتزی به وسیله‌ی آنالیزهای مختلف نظیر FT-IR، XRD، FE-SEM و EDX شناسایی شدند. نقش نانوذرات اکسید نیکل بر خواص حرارتی، دمای انتقال شیشه پلی‌استایرن با استفاده از تکنیک‌های STA، DSC بررسی شد. همچنین خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید نیکل و نانوکامپوزیت پلیمری به کمک تکنیک VSM مورد ارزیابی قرار گرفت.

فصل دوم

بخش تجربی و آزمایشگاهی

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

۱-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده

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

جدول ۱-۲ : مواد شیمیایی استفاده شده

ردیف	نام ساده شیمیایی	فرمول شیمیایی	شرکت تولید کننده
۱	نیتрат نیکل شش آبه	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	مرک
۲	ستیل تری متیل آمونیوم بروماید	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	مرک
۳	سدیم هیدروکسید	NaOH	مرک
۴	سدیم هیپوکلریت	NaClO	مرک
۵	اتانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	مرک
۶	اولئیک اسید	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	مرک
۷	متانول	CH_3OH	مرک
۸	سدیم دودسیل سولفونات	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	مرک
۹	سدیم بی کربنات	NaHCO_3	مرک
۱۰	استایرن	C_8H_9	مرک
۱۱	هگزادکان	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	مرک
۱۲	پتاسیم پرسولفات	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	مرک

۲-۲ دستگاه‌های آنالیز و شناسایی

۲-۲-۱ الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD)

الگوی پراش پرتوی ایکس^۱ نمونه‌های پودری توسط دستگاه XRD مدل Bruker DA ثبت گردید. دستگاهی جهت شناسایی و تشخیص فازهای معدنی، ساختمان بلوری مواد و سنجش ویژگی‌های ساختاری (ترکیب فازی، اندازه بلور، فصل مشترک و صفحات کریستالی) در مقادیر کم از انواع نمونه‌ها می‌باشد که بدون تخریب نمونه، نمودار طیفی آنرا ثبت می‌کند.

۲-۲-۲ طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR)

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

^۱ - X-Ray Diffraction

^۲ - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

۲-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی زمینه نشی (FE-SEM)

به همراه طیف سنج پراش انرژی پرتوی ایکس (EDX)

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی زمینه نشی^۱ (FE-SEM) به همراه طیف سنج پراش انرژی پرتوی ایکس^۲ (EDX) مدل FE-SEM, Mira 3-XMU جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها و آنالیز عناصر موجود در ترکیب استفاده گردید. اتصال طیف سنج پراش انرژی پرتوی ایکس به دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی زمینه نشی علاوه بر بررسی مورفولوژی سطح نمونه، آنالیز عناصر موجود در ترکیب را نشان می دهد. در دستگاه FE-SEM انجام عملیات روبش در خلاء توسط پرتوی الکترونی تابنده بر سطح نمونه، منجر به ایجاد تصویری در صفحه کامپیوتر می شود (با تغییر ابزار مثبت پرتو می توان تصاویری با اطلاعات مختلف به عنوان مثال توزیع فازها، ترکیبات موجود در نمونه و زیری سطح و... را مشخص کرد). در این راستا انرژی پرتوهای ایکس ساطع شده از نمونه به کمک طیف سنج پراش انرژی (EDX) اندازه گیری و از آنجا که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصر به فرد است، مجموعه ی منحصر به فردی از پیک ها در طیف پرتوی ایکس مشاهده می شود که نماینده ی وجود آن عناصر در ترکیب می باشد.

^۱ - Field Emission Scanning Electron Microscopy

^۲ - Energy dispersive X-Ray

۲-۲-۴ دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (TGA/DTA) و کالریمتر

روبشی تفاضلی (DSC)

از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (TGA/DTA) مدل HT503 ساخت کشور آلمان جهت بررسی تغییرات جرم و تعیین نوع واکنش (گرمازا و گرماگیر) نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیت پلیمری استفاده شد. همچنین از دستگاه کالریمتر روبشی تفاضلی^۲ (DSC) ساخت کشور سوئیس مدل DSC1 جهت بررسی دمای انتقال شیشه^۳ (Tg) پلیمر و نانوکامپوزیت سنتزی استفاده گردید

۲-۲-۵ دستگاه مغناطیس‌سنج با نمونه نوسانی (VSM)

از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه نوسانی^۴ (VSM) مدل MDKFD ساخت شرکت دانش‌پژوه کاشان جهت بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات و نانوکامپوزیت تهیه شده استفاده شد. اساس کار دستگاه، قانون القای فارادی می‌باشد که با ارتعاش نمونه و اعمال میدان مغناطیسی به آن باعث ایجاد جریان القایی در سیم‌پیچ‌های تعبیه شده در دستگاه می‌شود که متناسب با مغناطیس نمونه است که با انتقال این جریان القایی به کامپیوتر و نمایش حلقه‌ی پسماند، مغناطیس‌پذیری نمونه اندازه‌گیری می‌شود.

^۱ - Thermal Gravimetric Analysis/ Differential Thermal Analysis

^۲ - Differential Scanning Calorimetry

^۳ - transition temperatures Glass

^۴ - Vibrating Sample magnetometer

۲-۳ سنتز نانوذرات اکسید نیکل

ابتدا ۱/۴۵ گرم نیکل نیترات (II) شش آبه (0.005 مول) در ۵ میلی لیتر آب دوبار تقطیر شده حل شد. سپس ۱/۲۵ گرم ستیل تری میتل آمونیوم بروماید (CTAB) را در ۲۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر شده تحت امواج صوتی (حمام التراسونیک) حل کرده و به محلول سبز رنگ حاوی یون نیکل (II) اضافه نموده و مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه تحت همزن مغناطیسی با ۱۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. بعد ۰/۴ گرم سدیم هیدروکسید (0.01 مول) را در ۳/۷۵ میلی لیتر محلول سدیم هیپوکلریت حل کرده و تحت همزدن شدید به مخلوط بالا اضافه نموده تا رسوب سیاه رنگ پراکسید نیکل (NiO_2) به دست آید. سپس ۱۰ میلی لیتر اتانول به رسوب سیاه رنگ پراکسید نیکل اضافه نموده و تحت همزن مغناطیسی با ۱۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲ ساعت قرار گرفت تا رسوب سبز زیتونی اکسید نیکل شکل گیرد. رسوبات حاصله چندین مرتبه با آب دوبار تقطیر شده و اتانول شسته شدند و در آون به مدت ۵ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد خشک شده و در نهایت جهت ایجاد نانوذرات با ساختار بلوری مناسب در کوره در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند.

مزیت و برتری این روش، تهیه اکسید نیکل با بهره ی بالا، بدون کنترل شرایط دمایی و PH می باشد. طیف های FT-IR، XRD و FE-SEM نمونه ی اکسید نیکل ثبت گردید و مغناطیس پذیری آن، توسط دستگاه مغناطیس سنج با نمونه ی نوسانی (VSM) انجام گرفت.

۲-۴ اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل

ابتدا ۰/۱۵ میلی لیتر اولئیک اسید در ۵ میلی لیتر اتانول (در یک بالن ۲۵ میلی لیتری) حل شد تا محلول ۳ درصد حجمی اولئیک نسبت به اتانول به دست آید. سپس ۰/۲۵ گرم نانوذرات اکسید نیکل به محلول فوق اضافه و طی ۵ دقیقه تحت امواج صوتی (حمام التراسونیک) قرار گرفت. سوسپانسیون حاصله طی ۴ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد به وسیله همزن مغناطیسی با ۷۵۰ دور بر دقیقه حرارت داده شد. نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید به وسیله سانتریفیوژ از محلول جدا شده و در ۱۰ میلی لیتر اتانول تحت امواج صوتی (حمام التراسونیک) جهت خروج اولئیک اسید باقی مانده و افزایش چربی دوستی، پخش شدند و عملیات شستشو ۳ مرتبه صورت گرفت. سرانجام رسوبات حاصله طی ۲۴ ساعت در آون در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خشک شدند.

طیف های FT-IR و FE-SEM نمونه ی اکسید نیکل اصلاح سطح شده ثبت گردید.

۲-۵ آزمایش برای تعیین درجه ی چربی دوستی نانوذرات اکسید

نیکل

نانوذرات اصلاح نشده در آب رسوب می کنند در حالی که نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید در سطح آب شناور می مانند که نشان دهنده ی چربی دوستی نانوذرات اصلاح شده در نگاه تجربی می باشد. جهت محاسبه ی درجه ی چربی دوستی با افزایش متانول به آهستگی (قطره قطره) از طریق بورت به استوانه ی مدرج حاوی ۰/۱ گرم نانوذرات اصلاح شده ی شناور در ۱۰ میلی لیتر آب، نانوذرات (در نتیجه ی مرطوب شدن توسط متانول) به تدریج ته نشین شده و

رسوب می‌کنند که با توجه به حجم متانول مصرفی، درجه‌ی چربی‌دوستی (LD) از رابطه‌ی ۱-۲ محاسبه می‌گردد.

$$LD = \left(\frac{V}{V+10} \right) \times 100 \quad (1-2)$$

(در این رابطه V حجم متانول مصرفی می‌باشد)

با توجه به حجم متانول مصرفی که ۱/۶ میلی‌لیتر به‌دست آمد، درجه‌ی چربی‌دوستی نانوذرات اصلاح شده با نسبت ۳ درصد حجمی اولئیک به اتانول در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد و طی زمان ۴ ساعت ۱۳/۷۹ درصد محاسبه شد.

بنابراین جهت رسیدن به حداکثر درجه‌ی چربی‌دوستی، عوامل موثر بر درجه‌ی چربی‌دوستی (اثر غلظت اصلاح‌کننده، دمای واکنش و زمان واکنش) مورد بررسی قرار گرفتند.

۲-۵-۱ آزمایش اثر غلظت اصلاح‌سطح‌کننده

از آنجا که درجه‌ی چربی‌دوستی نانوذرات با نسبت ۳ درصد حجمی اولئیک نسبت به اتانول در مدت زمان ۴ ساعت و دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد ۱۳/۷۹ درصد به‌دست آمد، جهت بررسی اثر غلظت اولئیک اسید، مقادیر مختلفی از اولئیک اسید (۰/۰۵، ۰/۲۵، ۰/۳۵، ۰/۴۵ میلی‌لیتر) در ۵ میلی‌لیتر اتانول حل شد تا محلولی از ۱٪، ۵٪، ۷٪، ۹٪ درصد حجمی اولئیک نسبت به حلال تشکیل شود. سپس ۰/۲۵ گرم نانوذرات اکسید نیکل به محلول فوق اضافه شدند و طی ۴ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد تحت رفلکس قرار گرفتند و با همزن مغناطیسی با ۷۵۰ دور بر دقیقه همزده شدند. نانوذرات اکسید نیکل اصلاح‌شده به‌وسیله‌ی سانتریفیوژ جدا شده، در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول با امواج صوتی پخش شده و عملیات جداسازی مجدد توسط

سانتریفوژ انجام شد و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خشک شدند و آزمایش چربی دوستی با افزودن ۰/۱ گرم نانوذرات اصلاح شده‌ی شناور در ۱۰ میلی لیتر آب و افزودن متانول به صورت قطره قطره تا ته نشین شدن نانوذرات اصلاح شده انجام گرفت. با توجه به حجم متانول مصرفی و طبق رابطه‌ی ۱-۲ درجه‌ی چربی دوستی محاسبه گردید که نتایج در جدول ۲-۳ در بخش بحث و نتیجه‌گیری آورده شده است.

۲-۵-۲ آزمایش اثر دمای واکنش

جهت بررسی اثر دمای واکنش بر اصلاح سطح نانوذرات ۴ محلول جداگانه‌ی ۵ درصد حجمی اولئیک نسبت به اتانول تهیه نموده و طی ۴ ساعت و به وسیله‌ی همزن مغناطیسی در دماهای متفاوت ۲۰، ۳۵، ۵۰، ۷۵ درجه سانتی گراد تحت حرارت قرار گرفتند و بعد از عملیات شستشو و خشک کردن، مطابق روش ذکر شده، آزمایش چربی دوستی انجام و از حجم متانول مصرفی درجه‌ی چربی دوستی محاسبه شد که نتایج در جدول ۳-۳ در بخش بحث و نتیجه‌گیری آورده شده است.

۲-۵-۳ آزمایش اثر زمان واکنش

جهت بررسی اثر زمان واکنش در اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل، ۵ محلول جداگانه‌ی ۵ درصد حجمی اولئیک نسبت به اتانول در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد و در زمان‌های مختلف ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ ساعت تحت رفلکس قرار گرفتند. بعد از عملیات شستشو و خشک کردن،

آزمایش چربی دوستی انجام و از حجم متانول مصرفی درجه‌ی چربی دوستی محاسبه شد که نتایج در جدول ۳-۴ در بخش بحث و نتیجه‌گیری آورده شده است.

۲-۶ تهیه‌ی پلی استایرن به‌روش مینی امولسیون

ابتدا ۰/۱ گرم هگزادکان (۰/۱۳ میلی‌لیتر) به ۲ گرم استایرن (۲/۲ میلی‌لیتر) اضافه شد و به مدت ۲ دقیقه برای تشکیل فاز روغنی یکنواخت تحت امواج صوتی (حمام التراسونیک) قرار گرفت. سپس ۰/۰۸ گرم از سدیم دودسیل سولفونات و ۰/۰۰۸ گرم از سدیم بی‌کربنات را در ۳۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر شده حل کرده و به فاز روغنی اضافه نموده، مخلوط فازی روغن - آب به مدت یک ساعت به وسیله‌ی همزن مغناطیسی با ۱۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. سپس تحت شرایط حمام آب یخ به مدت ۱۰ دقیقه تحت التراسونیک هموژنایزر با قدرت ۲۰۰ ولت (۷ ثانیه پالس، ۳ ثانیه فرایند خاموشی) قرار گرفت و در نهایت محلول کاملاً یکنواخت حاصله را به بالن سه‌دهانه‌ی مجهز به ورودی گاز نیتروژن منتقل نموده و تحت شرایط رفلکس تا دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد در حمام روغن حرارت داده شد و هنگامی که دما به ۷۵ درجه سانتی‌گراد رسید، ۰/۰۳ گرم پتاسیم پرسولفات حل شده در ۳ میلی‌لیتر آب ۲ بار تقطیر شده (توسط سرنگ و به آهستگی) به محلول اضافه شده و پلیمراسیون به مدت ۸ ساعت به وسیله‌ی همزن مغناطیسی با ۳۰۰ دور بر دقیقه حرارت داده شد. پلی استایرن تهیه شده روی شیشه‌ی ساعت در دمای اتاق خشک شد. سپس محصولات، پودر شده و در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر شده به مدت ۱۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی جهت خروج ناخالصی‌هایی چون سدیم دودسیل سولفونات و پتاسیم پرسولفات قرار گرفته و پس از صاف شدن، مجدداً در ۱۵ میلی‌لیتر اتانول به مدت ۱۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی جهت خروج منومر واکنش نداده قرار

گرفت. در نهایت محصولات صاف و بعد از شستشوی با آب دو بار تقطیر شده در دمای محیط خشک شدند [۶۰ و ۶۵].

طیف FT-IR نمونه‌ی پلی‌استایرن ثبت گردید، همچنین رفتارهای گرمایی آن، توسط دستگاه‌های آنالیز حرارتی همزمان (TGA/DTA) و کالریمتر روبشی تفاضلی (DSC) ثبت گردید.

۷-۲ تهیه نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن به روش

مینی‌امولسیون

ابتدا ۰/۱ گرم هگزادکان (۰/۱۳ میلی‌لیتر) به ۲ گرم استایرن (۲/۲ میلی‌لیتر) اضافه شد و طی ۲ دقیقه تحت امواج صوتی قرار گرفت. سپس ۰/۱ گرم از نانوذرات اصلاح‌شده (۵ درصد وزنی نسبت به منومر) در مخلوط هگزادکان و استایرن پراکنده شده و جهت پخش بهتر به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج صوتی قرار گرفتند تا فاز روغنی یکنواخت تشکیل شود.

سپس ۰/۰۸ گرم سدیم دودسیل سولفونات و ۰/۰۰۸ گرم سدیم بی‌کربنات را در ۳۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر شده حل کرده و به فاز روغنی اضافه نموده و به مدت یک ساعت تحت همزن مغناطیسی با ۱۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. سپس امولسیون حاصله تحت شرایط حمام آب‌یخ به مدت ۱۰ دقیقه تحت التراسونیک هموژنایزر با قدرت ۲۰۰ ولت (۷ ثانیه پالس، ۳ ثانیه فرایند خاموشی) قرار گرفت و محلول مینی‌امولوسیون کاملاً یکنواخت حاصله به بالن ۳ دهانه‌ی مجهز به ورودی گاز نیتروژن منتقل شد و به مدت ۲۰ دقیقه تحت جو نیتروژن (محیط خنثی) قرار گرفت تا اکسیژن‌زدایی صورت گیرد سپس تحت رفلاکس در حمام روغن تا دمای

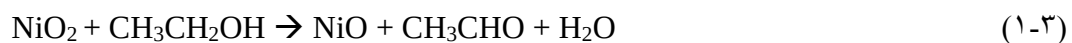
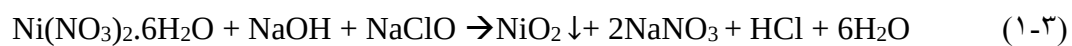
۷۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و هنگامی که دما به ۷۵ درجه سانتی‌گراد رسید، ۰/۰۳ گرم پتاسیم پرسولفات در ۳ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل شده (توسط سرنگ و به آهستگی (قطره قطره)) و تحت جو نیتروژن به مخلوط اضافه شد و پلیمراسیون به مدت ۸ ساعت با دور ۳۰۰ دور بر دقیقه تحت رفلکس حرارت داده شد. نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن تهیه شده بر روی شیشه ساعت خشک گردید و محصولات، پودر شده و مطابق با عملیات شستشوی بکار برده شده جهت تهیه‌ی پلی‌استایرن خالص، عملیات خالص‌سازی نانو کامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن انجام شد [۶۰ و ۶۵].

طیف‌های XRD، FT-IR و FE-SEM نمونه‌ی اکسید نیکل/پلی‌استایرن ثبت گردید و رفتارهای گرمایی آن، توسط دستگاه‌های آنالیز حرارتی همزمان (TGA/DTA) و کالریمتر روبشی تفاضلی (DSC) انجام گرفت. همچنین مغناطیس‌پذیری نانوکامپوزیت، توسط دستگاه مغناطیس‌سنج با نمونه‌ی نوسانی (VSM) ثبت گردید.

فصل ۳

بحث و نتیجه گیری

جهت سنتز نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن لازم بود که نانوذرات اکسید نیکل به عنوان پیش ماده به کار گرفته شود. در این راستا با بررسی های انجام یافته از کارهای قبلی مان و دیگران تلاش شد نانوذرات اکسید نیکل با خلوص بالا تهیه شود. به همین خاطر روش جدیدی برای تهیه ی نانوذرات اکسید نیکل از تلفیق روش شناخته شده با تجربیات پژوهش مان ارائه شد. در این روش، ابتدا از واکنش نمک نیکل (II) مانند $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با هیپوکلریت سدیم در محیط قلیایی در مجاورت سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیم بروماید (CTAB)، اکسید نیکل (VI) به دست می آید و در مرحله ی بعد توسط اتانول به اکسید نیکل (II) کاهش می یابد، واکنش های مربوطه به صورت زیر پیشنهاد می شود



نانوذرات نظیر نانوذرات اکسید نیکل به خاطر انرژی کشش سطحی بالا در ماتریس پلیمر به صورت کلوخه در می آید، بنابراین جهت پخش و پراکندگی بهتر اکسید نیکل در ماتریس پلیمر لازم است که بر روی سطح آن اصلاح انجام گیرد. به این منظور، اولئیک اسید در نقش اصلاح کننده ی سطح به کار گرفته شده است. از طرفی پیوند دوگانه ی موجود در اولئیک اسید، محل فعال برای کوپلیمر شدن با منومر استایرن در تشکیل نانوکامپوزیت پلیمری نیز می باشد.

در این راستا باید توجه شود که اصلاح سطح مناسب نانوذرات هنگامی صورت می گیرد که گروه های هیدروکسیل در سطح نانوذرات بتواند با گروه کربوکسیل اولئیک اسید پیوند برقرار کند. نتایج حاصل از طیف FT-IR نانوذرات اکسید نیکل سنتزی نشان دهنده ی وجود گروه های هیدروکسیل در سطح نانوذرات جهت فرآیند اصلاح سطح می باشد. همچنین طیف FT-IR نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده، نشان دهنده ی اصلاح سطح مناسب و بیانگر ایجاد سطوح

آبگریز در نانوذرات (جهت پخش بهتر در منومر استایرن) می‌باشد. از طرفی مقایسه‌ی تصاویر FE-SEM نانوذرات اصلاح شده تصدیق‌کننده‌ی فرآیند اصلاح سطح مناسب است.

اصلاح سطح به وسیله‌ی اولئیک اسید علاوه بر ایجاد رفتارهای مطلوب در نانوذرات، پیوند غیراشباع کربن-کربن در سطح نانوذرات ایجاد کرده و توانایی انجام پلیمراسیون رادیکال آزاد با منومر استایرن را افزایش می‌دهد. بعد از سنتز و اصلاح سطح نانوذرات، نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن به روش پلیمراسیون مینی‌مولسیون تهیه شد. بررسی طیف‌های FT-IR، XRD، EDX و تصاویر FE-SEM از نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن تصدیق‌کننده‌ی سنتز خوب نانوکامپوزیت پلیمری می‌باشد.

در آخر دمای انتقال شیشه، پایداری حرارتی و خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت پلیمری توسط آنالیزهای DSC، STA و VSM مورد بررسی قرار گرفت که آنالیز داده‌ها، بیانگر بهبود در رفتار پلی‌استایرن می‌باشد.

۳-۱ بررسی طیف‌بینی پراش پرتوی ایکس نانوذرات و نانوکامپوزیت

طیف XRD مربوط به نانوذرات اکسید نیکل و نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن ثبت و به ترتیب در شکل‌های ۳-۱ و ۳-۲ نشان داده شده است.

پیک‌های مشخص شده در طیف XRD هر دو نمونه در شکل‌های ۳-۱ و ۳-۲ با 2θ برابر $37/2^\circ$ ، $43/3^\circ$ ، $62/8^\circ$ و $75/2^\circ$ و $79/4^\circ$ درجه، مطابقت خوبی با کارت استاندارد JCPDS با شماره ۱۲۳۹-۰۱ مربوط به ساختار مکعبی اکسید نیکل با ابعاد $4/171 \text{ \AA}$ دارد. این پیک‌ها به ترتیب مربوط به صفحات بلوری [۱۱۱]، [۲۰۰]، [۲۲۰]، [۳۱۱] و [۲۲۲] فاز مکعبی اکسید نیکل هستند.

پیکی مبنی بر حضور ناخالصی در طیف XRD مربوط به نانوذرات مشاهده نمی‌شود. در نمودار طیفی XRD وجود پیک‌های پهن نشان‌دهنده اندازه‌ی ذرات در مقیاس نانو می‌باشد. اندازه متوسط بلورهای اکسید نیکل بر اساس داده‌های حاصله از پراش پرتوی X پیک‌اصلی (صفحه‌ی انعکاسی (۲۰۰)) و مطابق با معادله‌ی شرر ۱-۳ محاسبه شد.

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

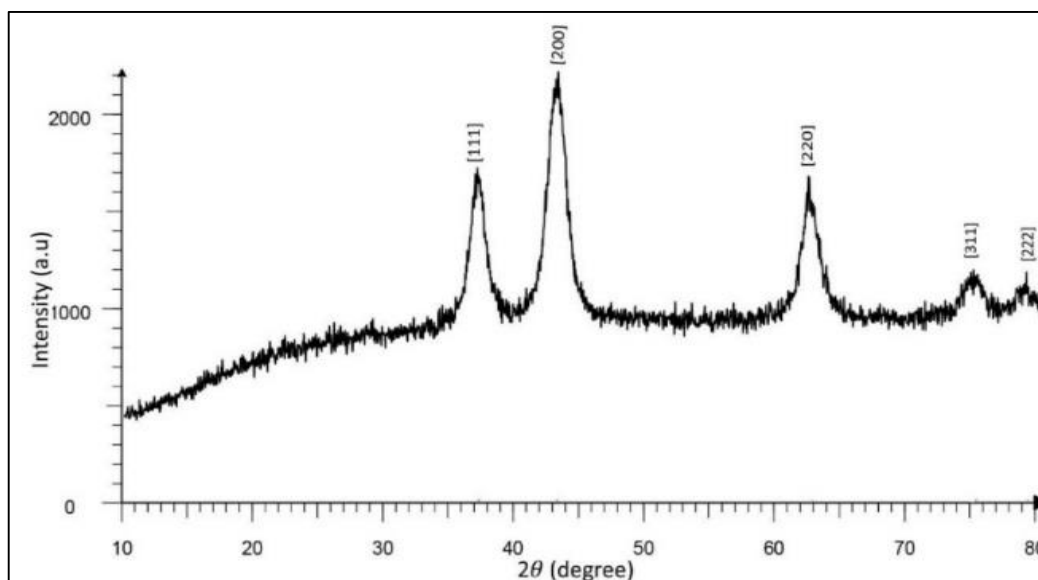
در این رابطه k, λ, θ, B به ترتیب مقدار ثابت برابر با ۰/۸۹، طول موج پرتوی ایکس برابر با A^0 زاویه‌ی تابش و پهنای پیک در نیمه ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان (FWHM) می‌باشد. دیمانسیون B معمولاً بر حسب درجه است که توسط معادله‌ی ۲-۳ به واحد رادیان تبدیل می‌شود.

$$B = \frac{B \times 2\pi}{360} \quad (2-3)$$

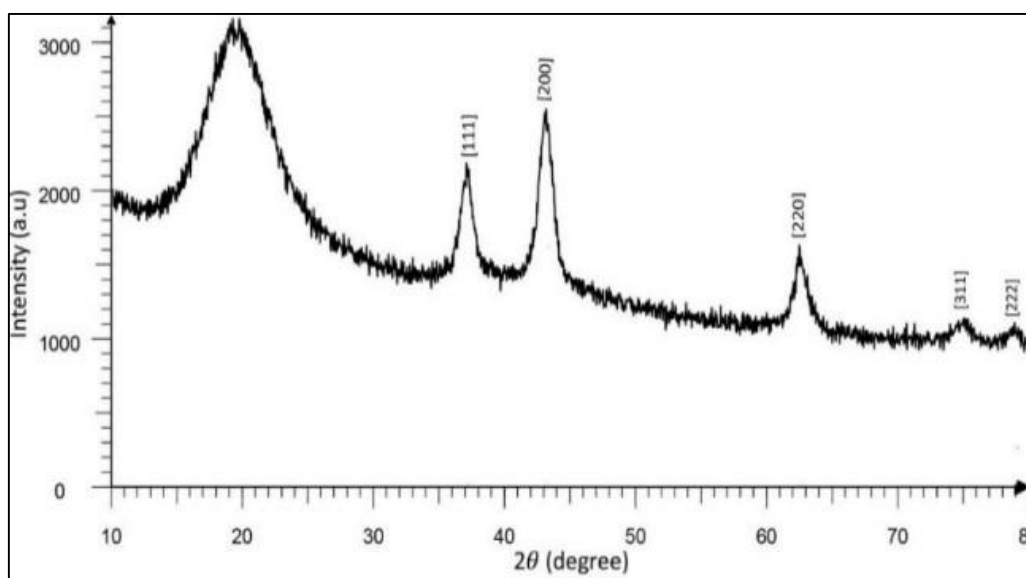
اندازه‌ی متوسط اکسید نیکل بر اساس داده‌های حاصله از پراش پرتوی ایکس و مطابق معادله‌ی شرر ۶ نانومتر محاسبه شد.

در بررسی نمودار طیفی XRD نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن در شکل ۲-۳ علاوه بر وجود صفحات بلوری نانوذرات اکسید نیکل، یک پیک اضافی در 2θ برابر ۱۹ درجه مشاهده شده که مربوط به پلی‌استایرن است [۶۷].

از طیف XRD نانوکامپوزیت مشاهده می‌شود که الحاق نانوذرات در پلیمر، موجب کاهش بلورینگی آن شده به طوری که ارتفاع و شدت پیک نانوکامپوزیت پلیمری نسبت به نانوذرات اکسید نیکل کاهش یافته است. این رفتار نشان دهنده‌ی اتصال نانوذرات اکسید نیکل به پلی‌استایرن است.



شکل ۳-۱ طیف XRD نانو ذرات اکسید نیکل

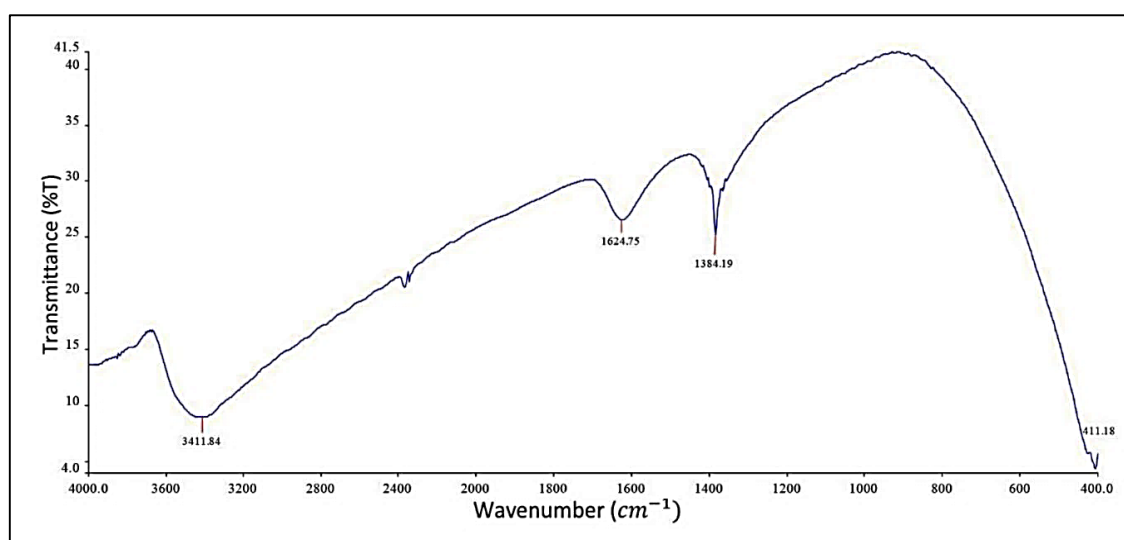


شکل ۳-۲ طیف XRD نانو کامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن

۲-۳ بررسی طیف FT-TR نانوذرات و نانوکامپوزیت پلیمری

نمودارهای طیف FT-IR نانوذرات اکسید نیکل، اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید، پلی استایرن خالص و نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن به ترتیب در شکل های ۳-۳ و ۳-۴ و ۳-۵ و ۳-۶ نشان داده شده اند.

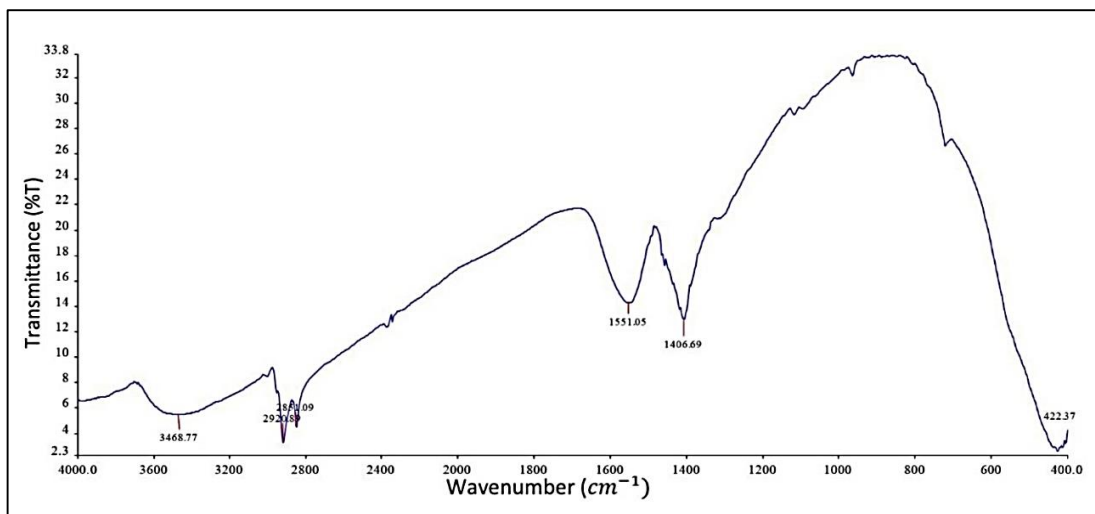
در نمودار طیفی نانوذرات اکسید نیکل در شکل ۳-۳ نوار مشاهده شده در ناحیه 3411 cm^{-1} و نوار جذبی در ناحیه 1624 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی پیوند O-H موجود بر سطح نانوذرات اکسید نیکل می باشد. نوار جذبی در ناحیه 1384 cm^{-1} مربوط به حضور آنیون کربنات و نوار جذبی قوی در ناحیه 411 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Ni-O نانوذرات اکسید نیکل می باشد [۶۸]



شکل ۳-۳ : طیف FT-IR نانوذرات اکسید نیکل

همان‌طور که اشاره شد جهت اصلاح سطح با اولئیک اسید باید گروه هیدروکسیل در سطح نانوذرات وجود داشته باشد. نمودار طیفی به‌خوبی وجود گروه هیدروکسیل را در سطح نانوذرات اکسید نیکل نشان می‌دهد. اما نکته‌ای که باید به آن توجه داشت عدم حضور پیک تیز در ناحیه 3640 cm^{-1} می‌باشد، زیرا این پیک نشان‌دهنده‌ی ساختار هیدروکسید نیکل است. بنابراین جهت تهیه‌ی اکسید نیکل با گروه‌های هیدروکسیل سطحی نیاز به کنترل دمای کلیسنة است [۵۶ و ۶۸].

شکل ۳-۴ نمودار طیفی FT-TR نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده به‌وسیله‌ی اولئیک اسید را نشان می‌دهد.



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

در این نمودار طیفی علاوه بر ارتعاش کششی Ni-O در 422 cm^{-1} ، نوارهای جذبی در نواحی 3468 ، 2920 ، 2851 ، 1551 و 1406 cm^{-1} نیز مشاهده می‌شوند.

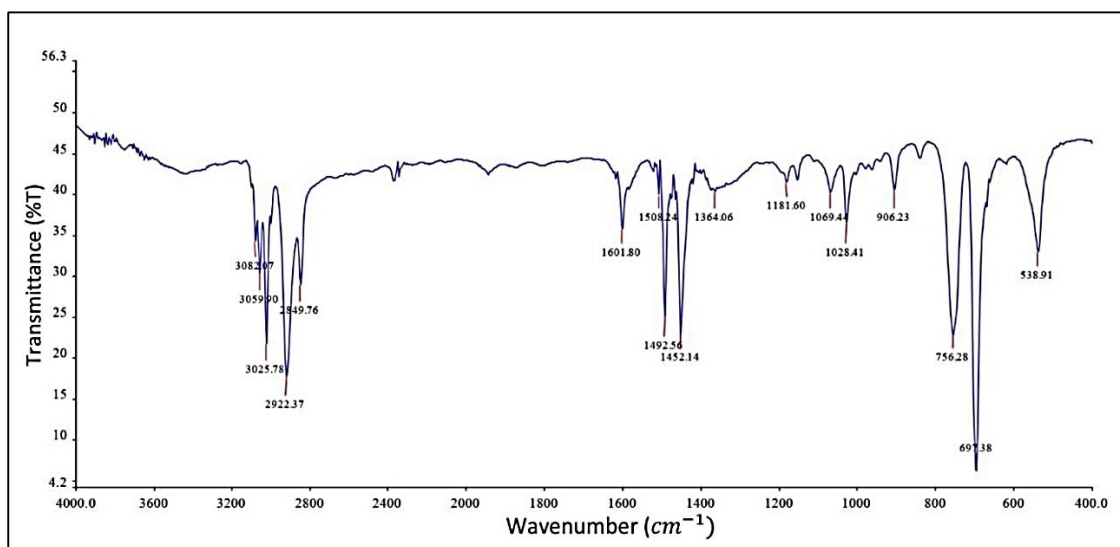
نوار جذبی گروه کربونیل در ناحیه 1710 cm^{-1} الی 1720 cm^{-1} در اولئیک اسید خالص، در نانوذرات اصلاح شده با اولئیک اسید وجود ندارد و به جای آن، دو نوار قوی مشاهده شده در ناحیه 1406 cm^{-1} و 1551 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن یون کربوکسیلیک (COO) می باشد که نشان می دهد که یک لایه ی تک مولکولی از اولئیک اسید به صورت پیوند شیمیایی در سطح نانوذرات اکسید نیکل تشکیل شده است و اختلاف این دو نوار در حد 145 cm^{-1} نشان دهنده ی اتصال اولئات به صورت لیگاند دو دندانه به سطح نانوذرات اکسید نیکل است. همچنین نوارهای جذبی در نواحی 2920 و 2851 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن مربوط به زنجیره ی طویل آلکیل از اولئیک اسید می باشد. از طرفی باید توجه داشت که شستشوی نانوذرات اصلاح شده با حلال های آلی به عنوان مثال اتانول سبب جذب اولئیک به صورت تک لایه بر سطح نانوذرات شده و درجه ی چربی دوستی افزایش می یابد [۶۰]. نوار جذبی در ناحیه 3468 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه OH موجود در سطح نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده است که شدت این پیک در مقایسه با شدت پیک OH در نانوذرات اصلاح نشده ی کاهش یافته، همچنین نوار خمشی گروه OH در ناحیه 1624 cm^{-1} در نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده مشاهده نمی شود که نشان دهنده ی اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل توسط اولئیک اسید است.

اتصال اولئیک اسید بر سطح نانوذرات اکسید نیکل (الگو گرفته از اصلاح سطح نانوذرات اکسید روی با اولئیک اسید) را می توان به صورت معادله ی زیر نشان داد.



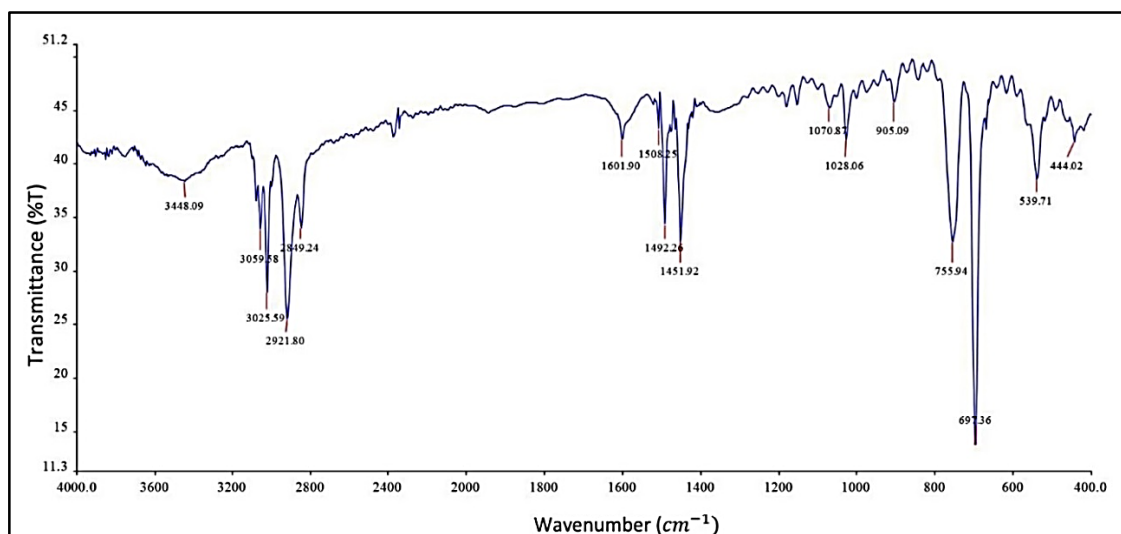
سرقطبی اولئیک اسید به گروه های هیدروکسیل موجود بر سطح نانوذرات متصل شده و باعث ایجاد پوشش سطحی بر سطح نانوذرات شده و سر غیرقطبی به سمت بیرون قرار می گیرد و بر اساس این مدل سازگاری نانوذرات در محیط های آلی افزایش می یابد [۵۸].

نمودار طیفی پلی استایرن در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. نوارهای جذبی مشاهده شده در نواحی ۶۹۷ و 755 cm^{-1} مربوط به شیوهی ارتعاشی C-H خارج از صفحه حلقه‌ی بنزن و نواحی ۱۴۵۱، ۱۴۹۲ و 1601 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کربن-کربن حلقه‌ی بنزن و نواحی ۲۸۴۹ و 2929 cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه‌های آلیفاتیک اشباعی و ناحیه‌ی 3026 cm^{-1} مربوط به ارتعاش C-H = حلقه‌ی بنزن می‌باشد [۶۹].



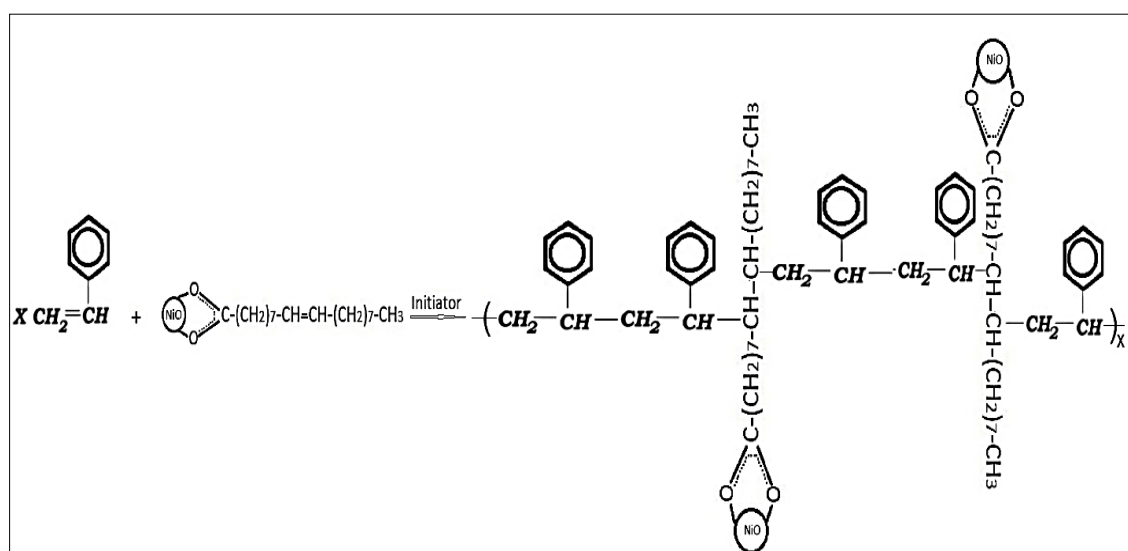
شکل ۳-۵: طیف FT-IR پلی استایرن

شکل ۳-۶ نمودار طیفی مربوط به نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن را نشان می‌دهد در این نمودار علاوه بر نوارهای ارتعاشی مشاهده شده در پلی استایرن، نوار در ناحیه 444 cm^{-1} نیز مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش Ni-O در نانوذرات اکسید نیکل است.



شکل ۳-۶: طیف FT-IR نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن

جابجایی نوار ارتعاشی از 422 cm^{-1} در نانوذرات اصلاح شده به 444 cm^{-1} در نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن، نشان دهنده ی برهم کنش قوی بین پلی استایرن و نانوذرات اکسید نیکل است [۷۰]. این برهم کنش در شکل ۳-۷ نشان داده شده است.

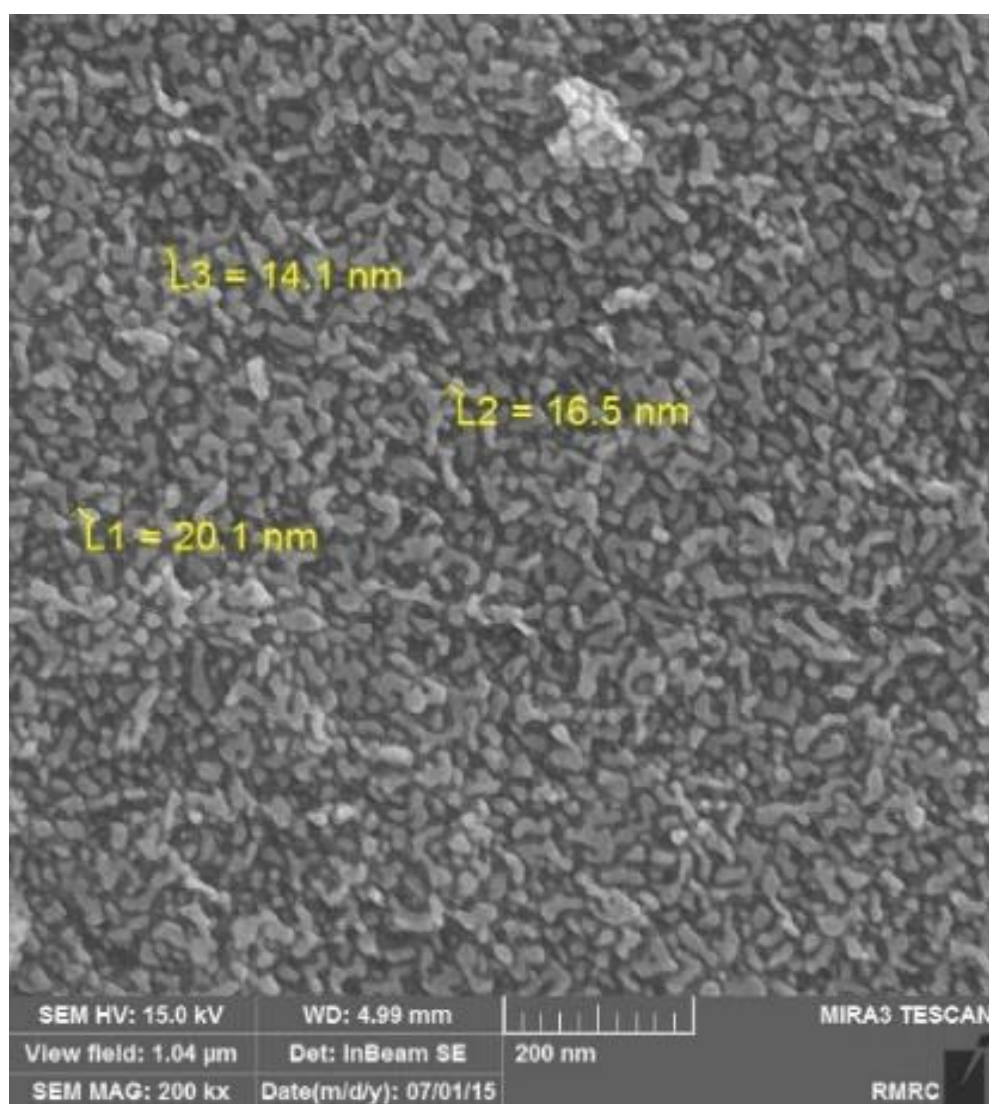


شکل ۳-۷: معادله ی واکنش مربوط به برهمکنش قوی بین پلی استایرن و نانوذرات اکسید نیکل

۳-۳ بررسی تصاویر FE-SEM نانوذرات و نانوکامپوزیت پلیمری

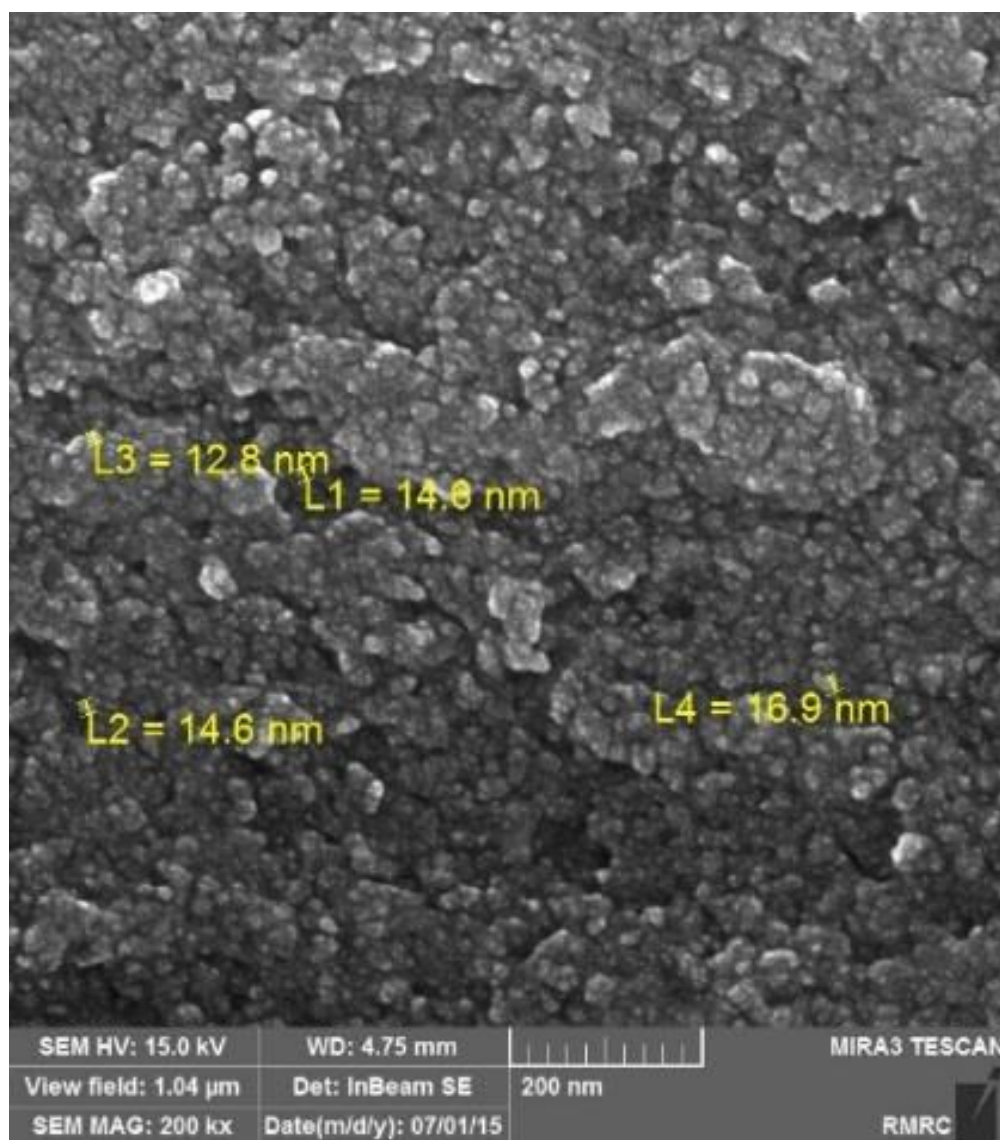
مورفولوژی سطح نانوذرات اکسید نیکل، نیکل اکسید اصلاح شده و نانوکامپوزیت اکسید نیکل / پلی استایرن به وسیله ی میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه مورد مطالعه قرار گرفته که به ترتیب در شکل های ۳-۸ ، ۳-۹ و ۳-۱۰ نشان داده شده است.

در شکل ۳-۸ نانوذرات اکسید نیکل به هم چسبیده و منسجم بوده و اندازه ی ذرات در حدود ۱۶ نانومتر است..



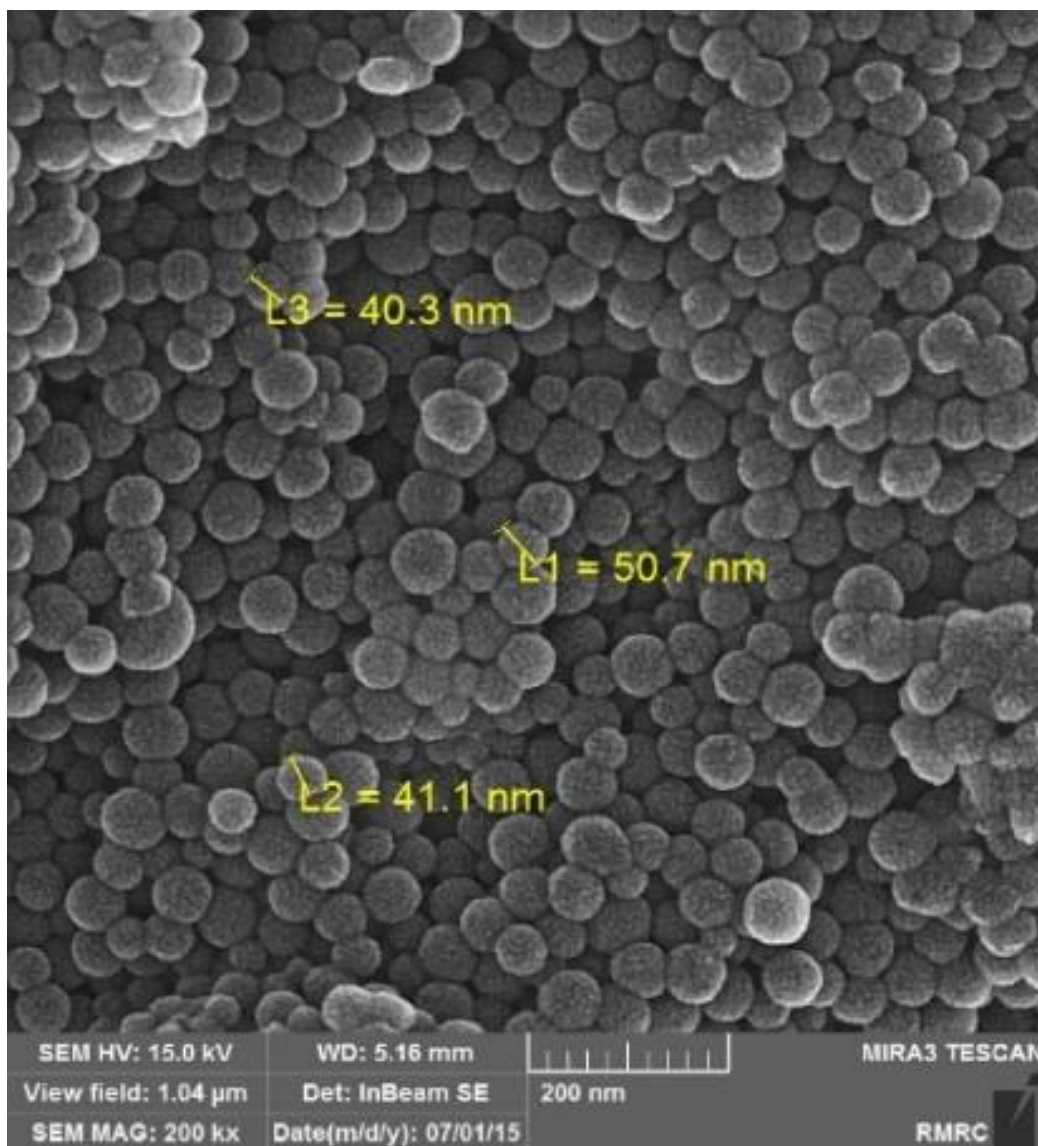
شکل ۳-۸: تصویر FE-SEM مربوط به مورفولوژی نانوذرات اکسید نیکل در مقیاس ۲۰۰ nm

شکل ۳-۹ مورفولوژی سطح نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید را نشان می‌دهد، همان‌طور که مشاهده می‌شود پراکندگی ذرات اندکی بهتر شده است. از طرفی وجود نانوذرات در بستر گدازه‌ای (اولئیک اسید) نشان‌دهنده‌ی ایجاد سطوح آگریز بر سطح نانوذرات می‌باشد



شکل ۳-۹: تصویر FE-SEM مربوط به مورفولوژی نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید در مقیاس ۲۰۰nm

شکل ۳-۱۰ مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن را نشان می‌دهد. در این شکل نانوکامپوزیت سنتزی به شکل ذرات کروی مجزا مشاهده می‌شوند به طوری که نانوذرات به خوبی در ماتریس پلیمر پخش شده‌اند و اندازه‌ی ذرات در حدود ۴۵ نانومتر می‌باشد

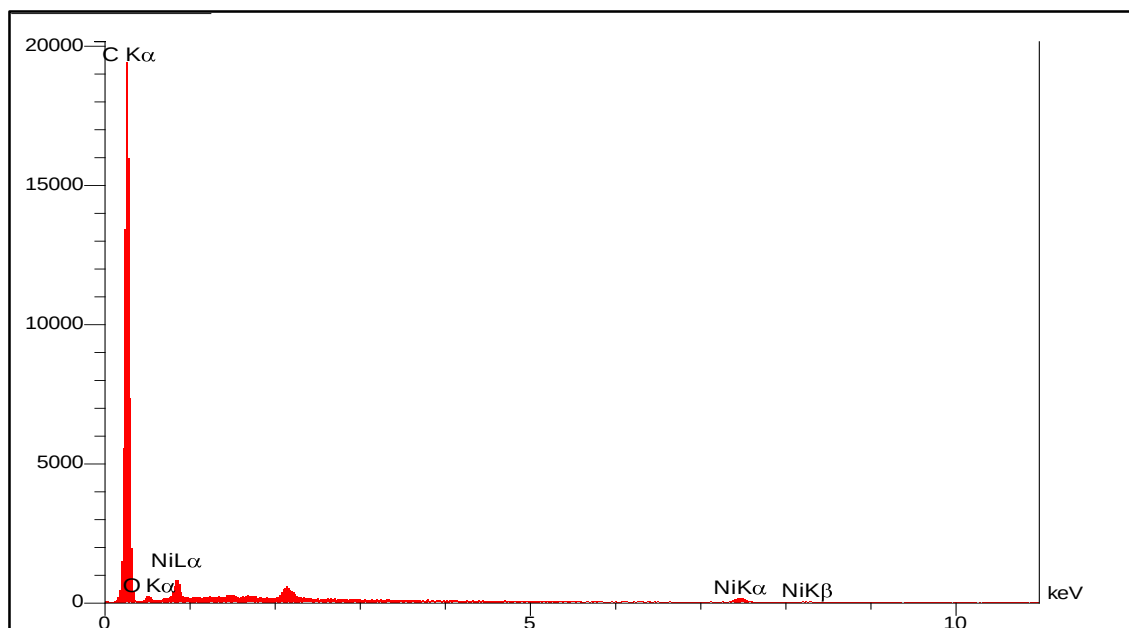


شکل ۳-۱۰: تصویر FESEM مربوط به مورفولوژی نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن در مقیاس ۲۰۰ nm

طیف EDX نانوکامپوزیت پلیمری در شکل ۱۱-۳ اطلاعات کاملی از عناصر تشکیل دهنده‌ی موجود در بافت نانوکامپوزیت می‌دهد که در جدول ۱-۳ نشان داده شده است. جهت تشخیص الحاق نانوذرات به پلیمر می‌توان از آنالیز عنصری EDX کمک گرفت. وجود عناصر تشکیل دهنده‌ی نانوکامپوزیت بر اساس فرضیه‌ی نیکل، اکسیژن و کربن استوار است که نمودار طیف EDX شکل ۱۱-۳ آن را تایید می‌کند. پیک‌های نیکل، اکسیژن و به مقدار زیادی کربن در طیف EDX مشاهده شده است. با بررسی دقیق‌تر مشخص شد که آنالیز نمونه‌ی ارسالی جهت تشخیص عناصر موجود در نانوکامپوزیت پلیمری اکسید نیکل/پلی‌استایرن، دارای ۲/۳۴ درصد اتم نیکل و ۴/۰۵ درصد اتم اکسیژن و ۹۳/۶۱ درصد اتم کربن می‌باشد. با در نظر گرفتن درصد اتم‌های نیکل و مطابق رابطه‌ی ۱-۳ می‌توان نتیجه گرفت که تقریباً ۳ درصد اکسید نیکل و مابقی پلی‌استایرن در نانوکامپوزیت پلیمری اکسید نیکل/پلی‌استایرن وجود دارد.

$$(۱-۳) \quad (\text{جرم اتمی نیکل} / \text{جرم اتمی اکسید نیکل}) \times \text{درصد وزنی نیکل} = \text{اکسید نیکل} \%$$

$$\text{اکسید نیکل} \% = ۲/۳۴ \times (۷۸/۵۸ \div ۵۸/۷) = ۳/۱۳$$



شکل ۱۱-۳ : نمودار EDX مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری اکسید نیکل/ پلی‌استایرن.

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

جدول ۳-۱ : نمودار EDX مربوط به نانوکامپوزیت پلیمری اکسید نیکل / پلی‌استایرن

عنصر	درصد وزنی
نیکل	۲/۳۴
اکسیژن	۴/۰۵
کربن	۹۳/۶۱

یکی از اهداف اصلی این پروژه سنتز نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن بود. در این راستا، یکی از اصول اساسی برای سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر اساس پلیمراسیون رادیکالی درجا، ایجاد فصل مشترک مناسب بین ماتریس پلیمر و نانوذرات می‌باشد که با اصلاح سطح مناسب (نانوذرات آب‌دوست و منومر آب‌گریز) می‌توان به این هدف رسید و باید توجه داشت که در نتیجه‌ی سنتز صحیح، بهبودی بهتر در خواص نانوکامپوزیت حاصل می‌شود، به همین منظور بعد از سنتز نانوذرات اکسید نیکل تاثیر عوامل مختلف (غلظت، دما و زمان) جهت اصلاح سطح مناسب انجام گرفته که در بخش تجربی آمده است. لذا در این قسمت قبل از بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت پلیمری اکسید نیکل/پلی‌استایرن به بررسی اثر عوامل موثر بر درجه‌ی چربی دوستی برای اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل پرداخته می‌شود.

۳-۴ عوامل موثر بر درجه‌ی چربی دوستی

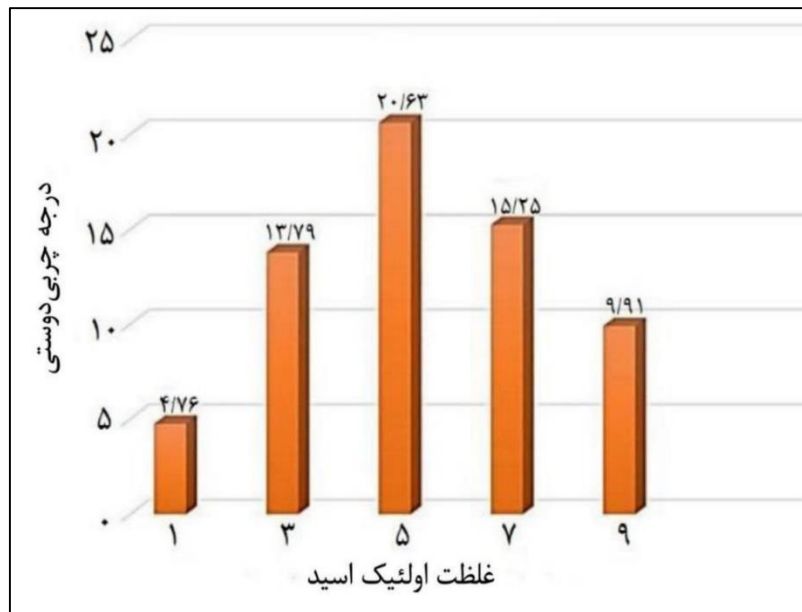
اکسیدهای فلزیِ نانوذرات معدنی به دلیل قطبیت بالا، پایداری کمی در محیط‌های آلی (منومر استایرن) دارند، بنابراین در راستای این پروژه، قبل از پلیمراسیون، فرآیند اصلاح سطح نانوذرات توسط مولکول‌های اولئیک اسید صورت گرفته است. به دلیل اهمیت اصلاح سطح در این قسمت به بررسی تاثیر عوامل مختلف (غلظتِ اصلاح سطح کننده، دما و زمان) بر این فرآیند اشاره می‌شود.

۳-۴-۱ اثر غلظت اصلاح سطح کننده

اثر غلظت‌های متفاوت اولئیک اسید در اصلاح سطح نانوذرات در جدول ۳-۲ آورده شده است. نمودار حاصله از داده‌های جدول در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است و نشان می‌دهد که در غلظت ۵ درصد حجمی از اولئیک اسید نسبت به حلال، میزان چربی دوستی به حداکثر مقدار می‌رسد. این نشان می‌دهد که در مقادیر پایین‌تر از ۵ درصد حجمی، هنوز سطح نانوذرات به حالت اشباع و تک‌لایه با مولکول‌های اولئیک اسید پوشیده نشده است. اما کاهش درجه‌ی چربی دوستی در غلظت‌های بالاتر از ۵ درصد حجمی نشان‌دهنده‌ی درگیر شدن زنجیره‌های طویل هیدروکربنی اولئیک اسید ($C_{18}H_{34}O_2$) می‌باشد که در این حالت اتصال گروه کربوکسیلِ اولئیک اسید با گروه هیدروکسیل در سطح نانوذرات به خوبی صورت نمی‌گیرد و میزان چربی دوستی کاهش می‌یابد [۵۸]. پس می‌توان گفت مقدار ۵ درصد حجمی مقدار بهینه غلظت اولئیک اسید در فرآیند اصلاح سطح می‌باشد .

جدول ۳-۲: درجه چربی دوستی بر حسب غلظت اولئیک اسید

غلظت اولئیک اسید (درصد حجمی)	%۱	%۳	%۵	%۷	%۹
حجم متانول مصرفی (میلی لیتر)	۰/۵	۱/۶	۲/۶	۱/۸	۱/۱
درجه‌ی چربی دوستی	۴/۷۶	۱۳/۷۹	۲۰/۶۳	۱۵/۲۵	۹/۹۱



شکل ۳-۱۲: نمودار درصد چربی دوستی با غلظت‌های متفاوت اولئیک اسید

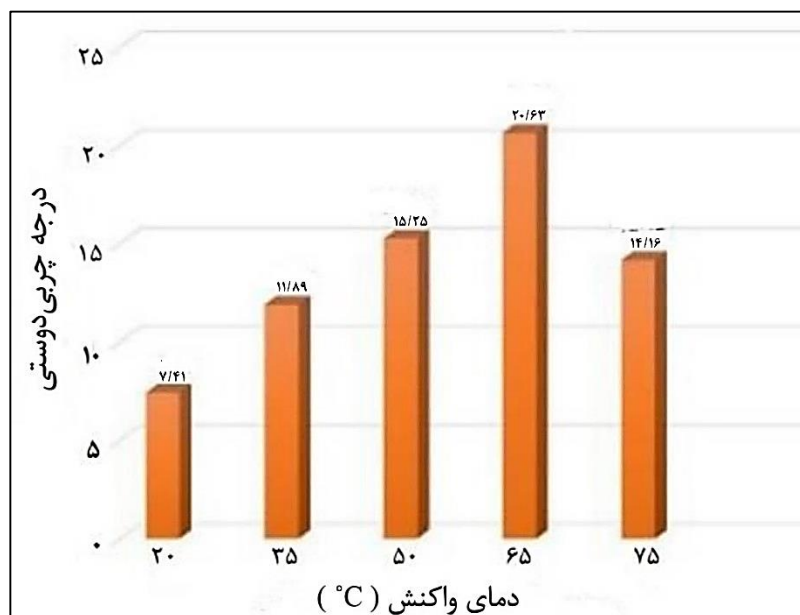
۳-۴-۲ اثر دمای واکنش

اثر دماهای متفاوت بر میزان درجه‌ی چربی دوستی نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید در جدول ۳-۳ آورده شده است و نمودار حاصله از داده‌های جدول در شکل ۳-۱۳ نشان می‌دهد که در دمای ۶۵ درجه‌ی سانتی‌گراد میزان چربی دوستی به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد که نشان‌دهنده‌ی جذب تک‌لایه‌ی مولکول‌های اولئیک اسید بر سطح نانوذرات اکسید نیکل می‌باشد. جذب تک‌لایه‌ی مولکول‌های اولئیک اسید به سبب ایجاد پیوند شیمیایی قوی بین گروه هیدروکسیل نانوذرات و کربوکسیل اولئیک اسید منجر به افزایش درجه‌ی چربی دوستی می‌شود.

اما در صورتیکه مولکول‌های اولئیک اسید به صورت چندلایه جذب شوند، جذب فیزیکی مولکول‌های اولئیک اسید بر روی لایه‌ی داخلی (که جذب شیمیایی و قوی مولکول‌های اولئیک اسید بر سطح نانوذرات است) سبب کاهش درجه‌ی چربی دوستی می‌شود و حداکثر میزان چربی دوستی در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد بیانگر جذب تک‌لایه‌ی مولکول‌های اولئیک اسید در این دما می‌باشد [۵۸ و ۶۰]. از طرفی با توجه به دمای جوش اتانول، میزان ۵ درصد حجمی غلظت اولئیک اسید نسبت به اتانول در دمای بهینه ۶۵ درجه سانتی‌گراد بهتر حفظ خواهد شد.

جدول ۳-۳ درجه چربی دوستی بر حسب دما

دما (درجه‌ی سانتی‌گراد)	۲۰	۳۵	۵۰	۶۵	۷۵
حجم متانول مصرفی (میلی لیتر)	۰/۸	۱/۳۵	۱/۸	۲/۶	۱/۶۵
درجه‌ی چربی دوستی	۷/۴۱	۱۱/۸۹	۱۵/۲۵	۲۰/۶۳	۱۴/۱۶



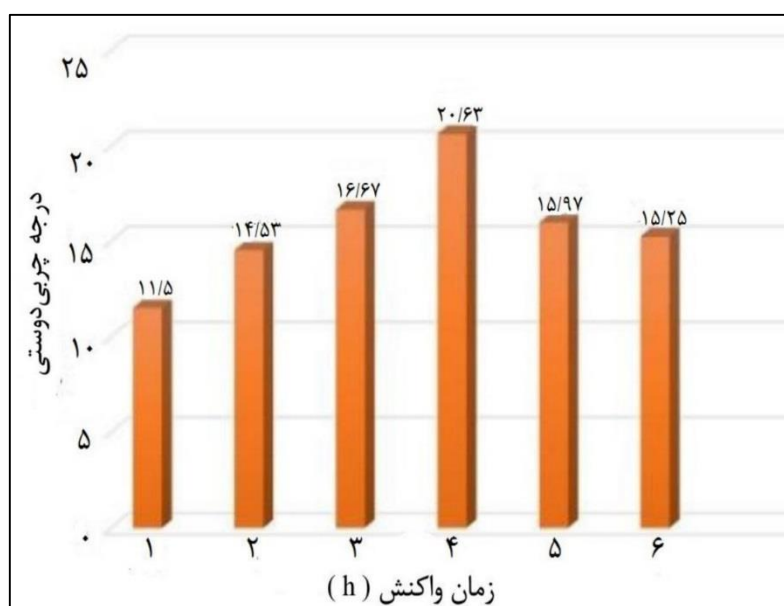
شکل ۳-۱۳: نمودار درصد چربی دوستی در دماهای مختلف

۳-۴-۳ اثر زمان واکنش

اثر زمان‌های متفاوت بر میزان درجه‌ی چربی‌دوستی نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید در جدول ۳-۴ آورده شده است و نمودار حاصله از داده‌های جدول در شکل ۳-۱۴ نشان می‌دهد که حداکثر میزان چربی‌دوستی در زمان ۴ ساعت به دست می‌آید که بیانگر جذب تک‌لایه‌ی مولکول‌های اولئیک اسید بر سطح نانوذرات می‌باشد [۵۸].

جدول ۳-۴: درجه‌ی چربی‌دوستی بر حسب زمان

زمان (ساعت)	۱	۲	۳	۴	۵	۶
حجم متانول مصرفی (میلی‌لیتر)	۱/۳	۱/۷	۲	۲/۶	۱/۹	۱/۸
درجه‌ی چربی‌دوستی	۱۱/۵	۱۴/۵۳	۱۶/۶۷	۲۰/۶۳	۱۵/۹۷	۱۵/۲۵

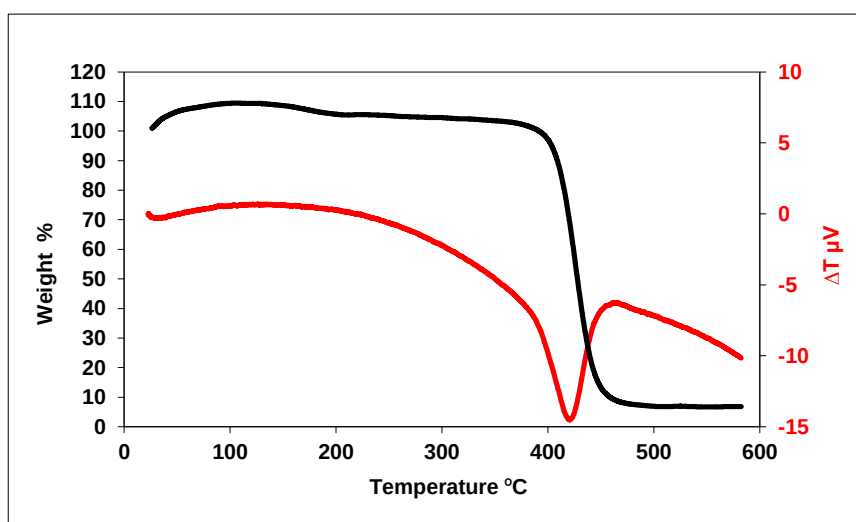


شکل ۳-۱۴: نمودار درصد چربی‌دوستی در زمان‌های مختلف

۳-۵ آنالیز حرارتی همزمان (TGA/DTA)

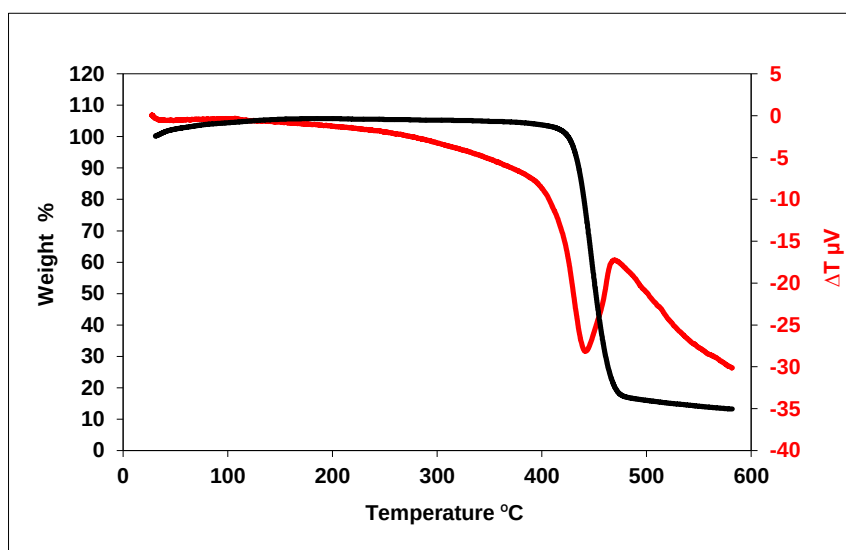
به منظور بررسی پایداری حرارتی نانوکامپوزیت پلیمری، آنالیز حرارتی همزمان از پلیمر خالص و نانوکامپوزیت پلیمری ثبت و به ترتیب در شکل‌های ۳-۱۵ و ۳-۱۶ نشان داده شده است.

آزمون آنالیز حرارتی همزمان پلی‌استایرن و نانوکامپوزیت پلیمری تحت جو آرگون و در محدوده‌ی دمایی ۲۵ الی ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت روبش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام گرفت. در شکل ۳-۱۵ منحنی ترموگراف TGA پلی‌استایرن خالص، نشان می‌دهد که فرآیند کاهش جرم که مربوط به تخریب زنجیره‌های پلیمر می‌باشد در دو مرحله اتفاق افتاده است. کاهش جرم ۴ درصدی در زیر دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تخریب زنجیره‌های پلیمر با وزن مولکولی پایین‌تر و کاهش جرم ۹۶ درصدی که از دمای ۳۸۴ درجه سانتی‌گراد شروع و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به طور کامل خاتمه یافته است مربوط به تخریب زنجیره‌های پلیمر با وزن مولکولی بالاتر می‌باشد [۶۵]. که در نمودار DTA با یک پیک گرماگیر مشخص می‌شود. که نشان می‌دهد ماکزیمم سرعت واکنش (تخریب زنجیره‌های پلیمر) در دمای ۴۲۱ درجه سانتی‌گراد رخ داده است.



شکل ۳-۱۵: نمودار TGA/DTA مربوط به پلی‌استایرن

شکل ۳-۱۶ نمودار TGA/DTA مربوط به نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن را نشان می‌دهد. نمودار TGA کاهش جرم ۹۵ درصدی را نشان می‌دهد که مربوط به تخریب زنجیره‌های پلیمر و اولئیک اسیدی است که بر سطح نانوذرات اکسید نیکل جذب شیمیایی شده، که مقدار اولئیک اسید با توجه به مقدار منومر استایرن به کار برده شده برای پلیمراسیون، بسیار ناچیز است و با توجه به دمای تخریب اولئیک اسید می‌توان گفت در محدوده‌ی ۵ درصدی ابتدایی از شروع تخریب، که تخریب زنجیره‌های پلیمر بعد از این محدوده در نظر گرفته می‌شود اکثر اولئیک اسید تخریب شده، پس می‌توان گفت تخریب زنجیره‌های پلیمر در دمای ۴۲۹ درجه سانتی‌گراد (۵ درصد بعد از شروع اولیه از تخریب) شروع و در دمای ۵۷۲ درجه سانتی‌گراد خاتمه یافته است. با توجه به نمودار TGA باقیمانده وزن از دمای بالاتر از ۵۷۲ درجه سانتی‌گراد (بعد از تخریب کامل زنجیره‌های پلیمر) مربوط به نانوذرات اکسید نیکل جذب شده در بافت پلی استایرن می‌باشد که حاکی از وجود تقریباً ۵ درصد وزنی از نانوذرات در ماتریس پلیمر می‌باشد. نمودار DTA نانوکامپوزیت پلیمری نیز یک پیک گرماگیر با ماکزیمم سرعت واکنش (تخریب زنجیره‌های پلیمر) را در دمای ۴۴۲ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که بیانگر تخریب زنجیره‌های پلیمر طی واکنش گرماگیر می‌باشد [۶۰ و ۶۵]



شکل ۳-۱۶: نمودار TGA/DTA مربوط به نانوکامپوزیت /پلی استایرن

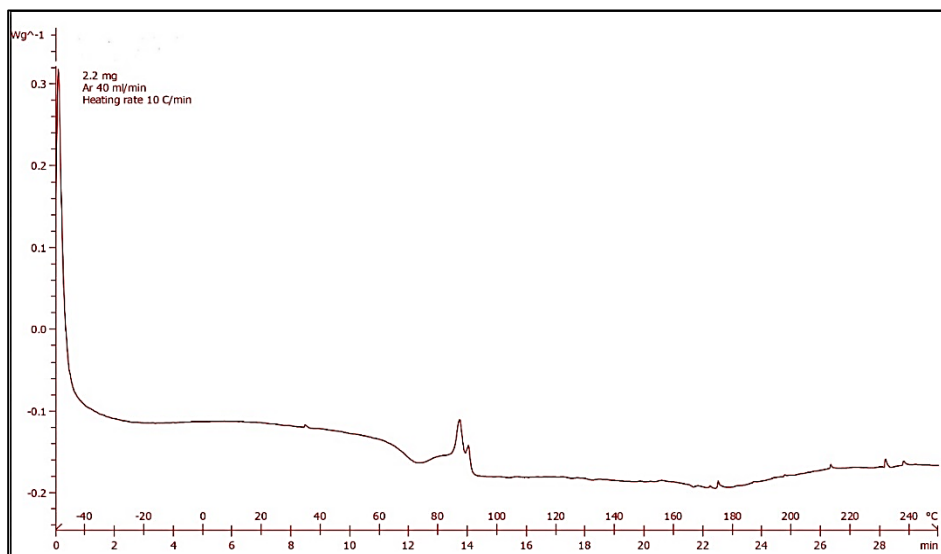
نتایج آنالیز حرارتی پلی‌استایرن و نانوکامپوزیت پلیمری نشان می‌دهد با حضور تقریباً ۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید نیکل در بافت پلی‌استایرن، مقاومت حرارتی آن به میزان ۴۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است. همچنین ماکزیمم سرعت تخریب زنجیره‌های پلیمر در نانوکامپوزیت پلیمری در مقایسه با پلیمر اختلاف ۲۱ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. بنابراین پخش ۵ درصدی نانوذرات اکسید نیکل در بافت پلی‌استایرن سبب بهبود در خواص حرارتی پلی‌استایرن شده است و بیانگر این رفتار است که اکسید نیکل در نقش یک پایدارکننده‌ی حرارتی مناسب جهت افزایش پایداری حرارتی پلی‌استایرن می‌باشد. باید توجه داشت پایدارکننده‌های حرارتی موجب افزایش مقاومت پلاستیک‌ها از تجزیه و متلاشی شدن از طریق عواملی چون دریافت انرژی حرارتی ناشی از گرما، برش مکانیکی و یا واکنش‌های اکسیداسیون می‌شوند.

۳-۶ آنالیز حرارتی DSC

جهت بررسی دمای انتقال شیشه در نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن، آنالیز حرارتی DSC از پلیمر و نانوکامپوزیت ثبت شده و به ترتیب در شکل‌های ۳-۱۷ و ۳-۱۸ نشان داده شده است.

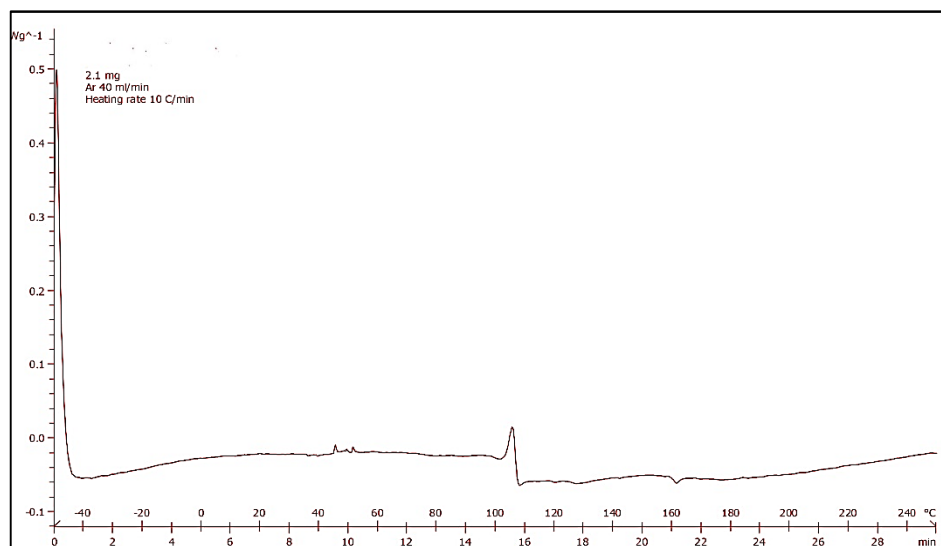
آزمون آنالیز حرارتی DSC با سرعت روبشی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در جو آرگون در محدوده دمای ۵۰- الی ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفته است.

در بررسی نمودار DSC مربوط به پلی‌استایرن در شکل ۳-۱۷ دمای انتقال شیشه میانی در ۶۹ درجه سانتی‌گراد، دمای بلورینگی در دو دمای ۸۷/۵ و ۹۰/۵ درجه سانتی‌گراد (واکنش گرمازا) و دمای ذوب در ۱۷۶ درجه سانتی‌گراد (واکنش گرماگیر) مشاهده شده است.



شکل ۳-۱۷: نمودار DSC مربوط به پلی استایرن

نمودار DSC از نانوکامپوزیت در شکل ۳-۱۸ نشان می‌دهد که دمای انتقال شیشه میانی در ۹۸ درجه سانتی‌گراد و دمای بلورینگی در ۱۰۶ درجه سانتی‌گراد و دمای ذوب در ۱۶۲ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاده است.



شکل ۳-۱۸: نمودار DSC مربوط به نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن

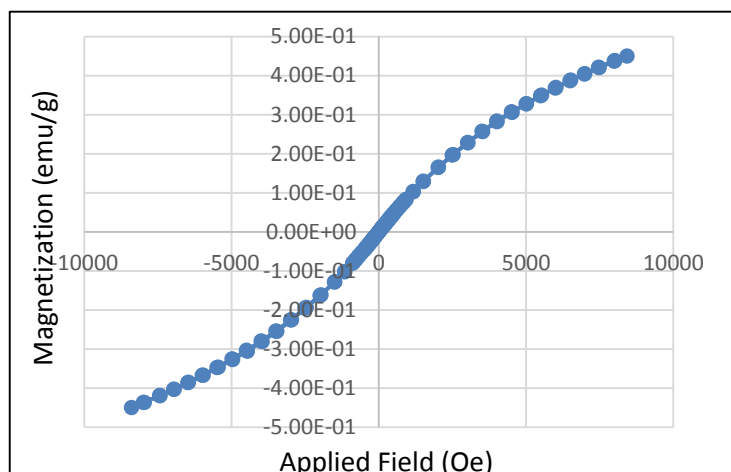
دمای انتقال شیشه (Tg) یک انتقال فاز مرتبه‌ی دوم کاذب (baseline shift) و در اصل دمایی است که پلاستیک هنگامی که بعد از گرم شدن به سرعت سرد شود از حالت خمیری شکل به حالت شیشه‌ای و سخت تغییر شکل می‌دهد. در این دما پیوندهای ثانویه‌ی ضعیف، عامل اتصال زنجیره‌های پلیمر به یکدیگر، شکسته و ماکرومولکول‌ها شروع به حرکت می‌کنند. بنابراین می‌توان گفت دمای انتقال شیشه (Tg) معیاری از درجه‌ی آزادی چرخشی است، و هر چه دمای انتقال شیشه یک پلیمر ترموپلاستیک کمتر باشد، نشان‌دهنده‌ی خاصیت پلاستیکی بیشتر آن است. در پلی‌استایرن با وجود حلقه‌های فنیل انعطاف‌ناپذیر، می‌توان گفت بهبودی در دمای انتقال شیشه به مراتب سخت‌تر از پلیمرهایی با گروه‌های انعطاف‌پذیر است و زمانی اتفاق می‌افتد که قطعات پلیمر به خوبی بر سطح نانوذرات جذب شده و فضای آزاد برای حرکت ماکرومولکول‌های پلیمر (در نتیجه‌ی افزایش نظم زنجیره‌های پلیمری) کاهش یابد. بنابراین بهبودی رفتار در دمای انتقال شیشه بیانگر ایجاد پیوند شیمیایی قوی بین نانوذرات و زنجیره‌های پلیمر می‌باشد [۶۳ - ۶۵].

نتایج آنالیز DSC نشان می‌دهد که با الحاق ۵ درصد وزنی اکسید نیکل در ماتریس پلیمر، دمای انتقال شیشه ۲۹ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است. این افزایش دمای انتقال شیشه بیانگر افزایش نظم زنجیره‌های پلیمری و محدودیت آزادی حرکت در زنجیره‌های پلیمر در نتیجه ایجاد پیوند شیمیایی قوی بین نانوذرات و زنجیره‌های پلیمر است.

۳-۷ بررسی رفتار مغناطیس پذیری نانوذرات و نانوکامپوزیت پلیمری

جهت بررسی رفتار مغناطیس پذیری نانوذرات اکسید نیکل و نانوکامپوزیت اکسید نیکل / پلی استایرن آنالیز VSM در دمای اتاق از نمونه ها ثبت و به ترتیب در شکل های ۳-۱۹ و ۳-۲۰ نشان داده شده است.

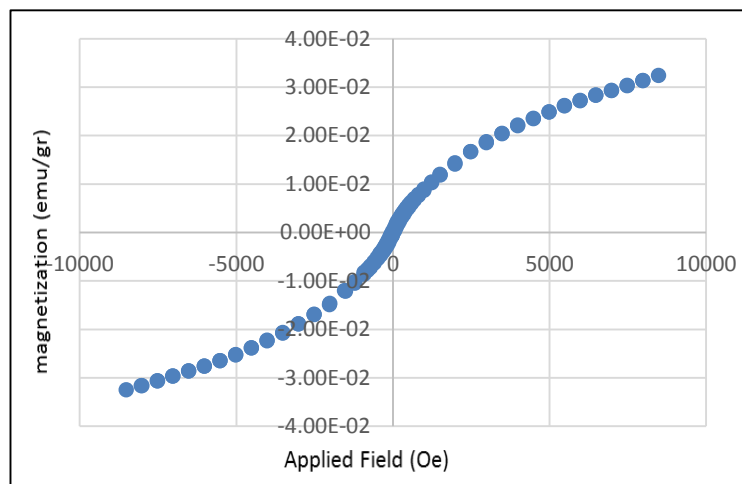
شکل ۳-۱۹ نمودار مغناطیس پذیری بر حسب میدان به کار گرفته شده را در مغناطیس پذیری ۵/۰ تا ۵/۰ emu/g - و میدان به کار گرفته شده ۱۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ Oe- برای نانوذرات اکسید نیکل نشان می دهد .



شکل ۳-۱۹: نمودار VSM مربوط به اکسید نیکل

با توجه به نمودار و آنالیز داده های آماری، میدان مغناطیس زدا (H_c) و باقی مانده ی مغناطیسی (M_r) برای نانوذرات اکسید نیکل به ترتیب ۴/۵۷ Oe و ۰/۰۰۰۶۷ emu/g تخمین زده می شود و در ماکزیمم میدان به کار گرفته شده ی ۸۴۲۳ Oe مغناطیس پذیری هنوز اشباع نشده است و در این میدان ۸KOe، مغناطیس پذیری برابر ۰/۴۵ emu/g می باشد .

در شکل ۳-۲۰ نمودار مغناطیس‌پذیری بر حسب میدان به کار گرفته شده در مغناطیس‌پذیری ۰/۰۴ تا ۰/۰۴ emu/g - و میدان به کار گرفته شده از ۱۰۰۰۰ Oe تا -۱۰۰۰۰ Oe برای نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن را نشان داده است.



شکل ۳-۲۰: نمودار VSM مربوط به نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن

آنالیز داده‌ها نشان می‌دهد، میدان مغناطیس زدا (H_c) و باقی‌مانده‌ی مغناطیسی (M_r) برای نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن حاوی ۵ درصد وزنی اکسید نیکل، به ترتیب ۴۹ Oe و ۰/۰۰۰۳۱ emu/g است و در ماکزیمم میدان به کار گرفته شده ۸۴۵۸ Oe مغناطیس‌پذیری هنوز اشباع نشده است و در این میدان به کار گرفته شده (۸KOe)، مغناطیس‌پذیری برابر ۰/۰۳۲۴ emu/g می‌باشد.

اکسید نیکل یک ماده‌ی آنتی‌فرومغناطیس می‌باشد اما با کوچک شدن ذرات و افزایش مساحت سطح، رفتار فرومغناطیس ضعیف به خود می‌گیرد. ناحیه‌ی سطحی بزرگتر در نانوذرات سبب افزایش بی‌نظمی ساختاری و تبادل جفت‌شدن بین اسپین‌های سطحی و هسته‌ی ذرات شده که

منجر به یک حلقه‌ی پسماند^۱ در طول محورهای مختصات میدان می‌شود که نشان‌دهنده‌ی خاصیت فرومغناطیسی ضعیف می‌باشد [۵ و ۷ و ۷۱ و ۷۲].

بعبارتی در بررسی خاصیت فرومغناطیسی می‌توان گفت حوزه‌هایی که با افزایش میدان همسو شده‌اند با کاهش میدان به جهت‌گیری اولیه باز نمی‌گردند و در میدان مغناطیسی صفر دارای باقیمانده‌ی مغناطیسی هستند که با نماد M_r نمایش داده می‌شود و جهت از بین بردن مغناطیس پسماند باید میدان H_c در خلاف جهت میدان اولیه اعمال شود.

آنالیز مغناطیس‌پذیری نشان داد نانوذرات اکسید نیکل و نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی‌استایرن حاوی ۵ درصد وزنی اکسید نیکل دارای خاصیت فرومغناطیس ضعیف (سوپر پارامغناطیس) می‌باشند.

۳-۸ نتیجه‌گیری نهایی

افزایش پایداری حرارتی در پلاستیک‌ها سبب مقاومت آن‌ها در برابر تجزیه و متلاشی‌شدن از طریق عواملی چون دریافت انرژی حرارتی ناشی از گرما، برش مکانیکی و یا واکنش‌های اکسیداسیون می‌شود. از طرف دیگر افزایش در دمای انتقال شیشه در این گروه از پلیمرها سبب می‌شود در دمای بالاتری حالت خمیری پیدا کنند که این مزیت سبب کاهش نفوذپذیری می‌شود. بنابراین از انواع پرکننده‌ها جهت رسیدن به پایداری حرارتی بالاتر و بهبود در دمای انتقال شیشه‌ی پلاستیک‌ها استفاده شده است. اما باید توجه داشت امروزه استفاده از عناصر سنگین در بافت

^۱-.hysteresis loop

پلیمرهای پلاستیک، هر چند ممکن است باعث بهبودی رفتار پلیمر شود ولی به دلیل اثرات زیست محیطی ممنوع شده است .

در این پژوهش نانوذرات اکسید نیکل به علت دارا بودن خواص گرمایی عالی در نقش تقویت-کننده ی ماتریس پلی استایرن انتخاب شدند. جهت سنتز نانوکامپوزیت پلیمری، ابتدا نانوذرات اکسید نیکل به روش رسوب شیمیایی سنتز و پس از اصلاح سطح نانوذرات با اولئیک اسید، نانوکامپوزیت NiO/پلی استایرن حاوی ۵ درصد وزنی اکسید نیکل به روش پلیمراسیون درجا سنتز شد. نتایج آنالیز TGA/DTA و DSC نشان داد که مقاومت حرارتی و دمای انتقال شیشه به ترتیب ۴۵ درجه سانتی گراد و ۲۹ درجه سانتی گراد بهبود یافته است. همچنین با الحاق نانوذرات اکسید نیکل سوپرپارامغناطیس، نانوکامپوزیت پلیمری سوپرپارامغناطیس هم تهیه شد.

در انتها نتایج در رفتار پایداری حرارتی و دمای انتقال شیشه با چندین کار انجام گرفته مقایسه شد که اطلاعات مربوطه در جدول ۳-۵ گردآوری شده است

جدول ۳-۵: بررسی دمای انتقال شیشه و مقاومت حرارتی در نانوکامپوزیت‌های پلیمری ماده معدنی/پلی‌استایرن با روش‌های سنتز متفاوت

مرجع	افزایش مقاومت حرارتی (°C)	افزایش دمای انتقال شیشه (°C)	روش سنتز	غلظت نانوذرات	نانو کامپوزیت
۶۳	بررسی نشده است	۲/۲	پلیمراسیون حلالی	۶ درصد	Fe ₃ O ₄ /پلی‌استایرن
۶۴	۱۰	۴	پلیمراسیون مینی امولسیون	۵ درصد	SiO ₂ /پلی‌استایرن
۶۵	۱۲	۲۰	پلیمراسیون حلالی	۴ درصد	HgS/پلی‌استایرن
۶۶	۵۰	بسیار نامحسوس	الکترواسپین	۵ درصد	Ni/پلی‌استایرن (فیبر)
۷۳	۳۰	۱۰	پلیمراسیون سوسپانسیون	۵ درصد	NiO/پلی‌متیل‌متا کریلات
این کار	۴۵	۲۹	پلیمراسیون مینی امولسیون	۵ درصد	NiO/پلی‌استایرن

مقایسه‌ی داده‌های جدول ۳-۵ نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت پلیمری تهیه شده در این کار پژوهشی، هم دمای انتقال شیشه را به مقدار بیشتری (۲۹ درجه سانتی‌گراد) و هم پایداری حرارتی را در دمای بالاتری (۴۵ درجه سانتی‌گراد) نسبت به سایر کارهای مشابه انجام یافته، افزایش داده است.

نانوذرات اکسید نیکل به دلیل پایداری حرارتی عالی توانسته اند سبب بهبود قابل ملاحظه‌ای در پایداری حرارتی و دمای انتقال شیشه پلی‌استایرن در نانوکامپوزیت پلیمری اکسید

نیکل/پلی استایرن شوند. در این راستا باید توجه داشت روش سنتزی نیز نقش موثری دارد به طوری که بهبود در مقاومت حرارتی و به خصوص دمای انتقال شیشه زمانی موثرتر خواهد بود که نانوذرات با زنجیره های ماکرومولکولی پلیمر پیوند شیمیایی قوی تشکیل دهند.

همچنین نتایج رفتار مغناطیسی پذیری نانوذرات اکسید نیکل و نانوکامپوزیت اکسید نیکل/ پلی استایرن با دو کار مشابه، جهت مقایسه، در جدول ۳-۶ آورده شده است.

جدول ۳-۶: بررسی خاصیت مغناطیسی نمونه ها در دمای اتاق

ماده	پسماند مغناطیسی (emu/g)	میدان مغناطیس زدا (Oe)	مغناطیس اشباع (emu/g)	مرجع
NiO	۰/۰۰۲	۶۶	۰/۰۶۵	۵
NiO	۰/۰۹۸۴	۴۵۲/۶۶	۱/۱۹	۷
NiO	۰/۰۰۰۶۷	۴/۵۴	۰/۴۵	این کار
NiO/پلی آنیلین	۰/۰۳۹۵	۲۳۸/۴۸	۰/۴۵	۷
NiO/پلی استایرن	۰/۰۰۰۳۱	۴۹	۰/۰۳۲۴	این کار

در کار ما باقی مانده ی مغناطیسی نانوذرات اکسید نیکل به میزان ۰/۰۰۰۶۷ emu/g در میدان مغناطیس زدای ۴/۵۴ Oe ، در مقایسه با دو کار مشابه کوچکتر است. ولی آنچه برای ما حائز اهمیت است این است که نانوذرات اکسید نیکل و نانوکامپوزیت اکسید نیکل/پلی استایرن رفتار سوپر پارامغناطیسی از خود نشان می دهد.

۳-۹ آینده نگری

(۱) از آنجا که پلی استایرن ماده‌ای با قابلیت اشتعال‌زایی بالا می‌باشد، می‌توان با وارد کردن مقادیر متفاوت از نانوذرات اکسید نیکل و برخی نانوذرات دیگر در نقش ماده‌ی تقویت‌کننده به بافت پلی استایرن، تاثیر نانوذرات بر این ویژگی پلی استایرن را مورد بررسی قرار داد .

(۲) از آنجا که نانوذرات اکسید نیکل از پایداری شیمیایی بالایی برخوردارند می‌توان تاثیر این ویژگی نانو ذرات اکسید نیکل را بر پایداری شیمیایی پلی استایرن و برخی پلیمرهای دیگر نیز مورد بررسی قرار داد.

(۳) از آنجا که پلی استایرن یک پلیمر شکننده می‌باشد، می‌توان با تهیه‌ی فیلم‌های اکسید نیکل / پلی استایرن تاثیر نانوذرات اکسید نیکل بر این ویژگی پلی استایرن را نیز در آینده مورد بررسی قرار داد

منابع

منابع

- [۱] S. Thomas, G.E. Zaikov, (2010) “*Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation*” CRC Press, Leiden. Boston, pp 1-3.
- [۲] حبیب نژاد کوايم م ، (۱۳۸۶) “*نانو مواد (تعاریف ، خواص ، روش های تولید و کاربرد ها)*” ، انتشارات فراندیش ، تهران.
- [۳] J. Perez, L. Bax, C. Escolano, (2005) “Roadmap Report on Nanoparticles” NRM nanoroadmap project, 1-57.
- [۴] H.L. Chen, Y.S. Yang, (2008) “Effect of crystallographic orientations on electrical properties of sputter-deposited nickel oxide thin films” *Thin Solid Films*, 516, 5590-96.
- [۵] S. Farhadi, Z. Roustaei-Zaniyani, (2011) “Simple and low -temperature synthesis of NiO nanoparticles through solid-state thermal decomposition of the hexa(amine)Ni(II) nitrate, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, complex” *Polyhedron*, 30, 1244-49.
- [۶] S.A. Makhlof, (2008) “Electrical properties of NiO films obtained by high temperature oxidation of nickel” *Thin Solid Films*, 516, 3112-16.
- [۷] B.I. Nandapure, S.B. Kondawar, M.Y. Salunkhe, A.I. Nandapure, (2013) “Magnetic and transport properties of conducting polyaniline /nickel oxide nanocomposites” *Adv. Mater. Lett.*, 4, 134-140.
- [۸] M. Ando, J. Zehetner, T. Kobayashi, M. Haruta, (1996) “Large optical CO sensitivity of NO_2 -pretr-eated Au-NiO composite films” *Sens. Actuat- ors, B* 35-36, 513-16.
- [۹] W. Shin, M. Matsumiya, F. Qiu, N. Izu, N. Murayama, (2004) “Thermoelectric gas sensor for detection of high hydrogen concentration” *Sens. Actuators, B* 97, 344-47.
- [۱۰] H.J. Choi, S.K. Ihm, T.H. Lim, S.A. Hong, (1996) “An evaluation of a stabilized NiO cathode for the reduction of NiO dissolution in molten carbonate fuel cell” *J. Power Sources*, 61, 239-245.

- [11] X.Y. Song, Y.X. He, C.M. Lampert, X.F. Hu, X.F. Chen, **(2000)** “Cross-sectional high-resolution transmission electron microscopy of the microstructure of electrochromic nickel oxide” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 63, 227-235.
- [12] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, **(1993)** “Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputterin” *Thin Solid Films*, 236, 27-31.
- [13] J. Bandara, U.W. Pradeep, R.G.S.J. Bandara, **(2005)** “The role of n–p junction electrodes in minimizing the charge recombination and enhancement of photocurrent and photovoltage in dye sensitized solar cells” *J. Photochem. Photobiol., A* 170, 273-278.
- [14] K. Nakaoka, J. Ueyama, K. Ogura **(2004)** “Semiconductor and electrochromic properties of electrochemically deposited nickel oxide films” *J. Electroanal. Chem.*, 571, 93–99.
- [15] W.F. Chen, S.Y. Wu, Y.F. Ferng, **(2006)** “The electrochromic properties of nickel oxide by chemical deposition and oxidization” *Mater. Lett.*, 60, 790– 795.
- [16] M. Jlassi, I. Sta, M. Hajji, H. Ezzaouia, **(2014)** “Optical and electrical properties of nickel oxide thin films synthesized by sol–gel spin coating” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 21, 7–13.
- [17] M.A. White, J.A. Johnson, J.T. Koberstein, N.J. Turro, **(2006)** “Toward the syntheses of universal ligands for metal oxide surfaces: Controlling surface functionality through click chemistry” *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11356-57.
- [18] Z. Deng, M. Chen, L Wu, **(2007)** “Novel method to fabricate SiO₂/Ag composite spheres and their catalytic, surface-enhanced Raman scattering properties” *J. Phys. Chem., C* 111, 11692-98.
- [19] J.F. Ding, J.S. Jiang, **(2007)** “Surface modification of Fe₃O₄ nanoparticles prepared in high temperature organic solution by sodium oleate” *Inorg. Mater.*, 22, 859-63.
- [20] R.D. Palma, S. Peeters, M.J. Van bael, H. Van den Rul, K. Bonroy, W. Laureyan, J. Mullens, G. Borghs, G. Maes, **(2007)** “Silane ligand

exchange to make hydrophobic superparamagnetic nanoparticles water-dispersible” *Chem. Mater.*, 19, 1821-31.

[۲۱] P. Liu, **(2006)**, “Facile preparation of monodispersed core/shell zinc oxide@polystyrene (ZnO@PS) nanoparticles via soapless seeded microemulsion polymerization” *Colloids Surf., A* 291, 155–161.

[۲۲] J. Xie, C. Xu, Z. Xu, Y. Hou, K.L. Young, S.X. Wang, N. Pourmand, S. Sun, **(2006)** “Linking hydrophilic macromolecules to monodisperse magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles via trichloro-s-triazine” *Chem. Mater.*, 18, 5401-03.

[۲۳] L. Chen, J. Zhu, Q. Li, S. Chen, Y. Wang, **(2007)** “Controllable synthesis of functionalized CdS nanocrystals and CdS/PMMA nanocomposite hybrids” *Eur. Polym. J.*, 43, 4593-4601.

[۲۴] C. Flesch, Y. Unterfinger, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, C. Delaite, P. Dumas, **(2005)** “Poly(ethylene glycol) surface coated magnetic particles” *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 1494-98.

[۲۵] Y. Wang, X. Teng, J.S. Wang, H. Yang, **(2003)** “Solvent-free atom transfer radical polymerization in the synthesis of Fe₂O₃@polystyrene core-shell nanoparticles” *Nano Lett.*, 3, 789-793.

[۲۶] S.S. Davis, L. Illum, S. Stolnik, **(1996)** “Polymers in drug delivery” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1, 660-666.

[۲۷] S. Ramesh, E. Sominska, A. Gedanken, **(2002)** “Synthesis and characterization of submicrospherical silica particles uniformly coated with nanocrystalline yttria stabilized zirconia” *Ultrason. Sonochem.*, 9, 61-64.

[۲۸] L.M.L. Marzan, M. Giersig, P. Mulvaney, **(1996)** “Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles” *Langmuir*, 12, 4329 -35.

[۲۹] J.C. Dai, J.T. Huang, **(1999)** “Surface Modification of Clays and Clay-Rubber composite” *Appl. Clay Sci.*, 15, 51-65.

[۳۰] J.J. Luo, I.M. Daniel **(2003)** “Characterization and Modeling of Mechanical Behavior of polymer/clay Nanocomposites” *Compos. Sci. Technol.*, 63, 1607-16.

[۳۱] F. Yang, Y. Ou, Z. Yu, **(1998)** "Polyamide 6/silica Nanocomposites Prepared by In situ Polymerization" *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 355-61.

[۳۲] R.P. Singh, M. Zhang, D. Chan, **(2002)** "Toughening of a brittle thermosetting polymer: effects of reinforcement particle size and volume fraction" *J. Mater. Sci.*, 37, 781-88.

[۳۳] V. Krikorian, D.J. Pochan, **(2003)** "Poly(L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: fabrication, characterization and properties" *Chem. Mater.*, 15, 4317-24.

[۳۴] J.J. Luo, I.M. Daniel, **(2003)** "Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites" *Compos. Sci. Technol.*, 63, 1607-16.

[۳۵] H. Fischer, **(2003)** "Polymer nanocomposite: from Fundamental research to specific application" *Mater. Sci. Eng., C* 23, 763-72.

[۳۶] C. Li, T.W. Chou, **(2003)** "Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces" *Compos. Sci. Technol.*, 63, 1517-24.

[۳۷] F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, K. Schulte, **(2004)** "Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content" *Compos. Sci. Technol.*, 64, 2363-71.

[۳۸] I.C. Finegan, G.G. Tibbetts, R.F. Gibson, **(2003)** "Modeling and characterization of damping in carbon nanofiber/polypropylene composites" *Compos. Sci. Technol.*, 63, 1629-35.

[۳۹] امیری خزیری، (۱۳۸۸) "آمیزه کاری در صنایع پلیمر" انتشارات دانشگاه اصفهان.

[۴۰] M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Y.X. Zheng, H.M. Zeng, K. Friedrich, **(2001)** "Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism" *Polymer*, 42, 3301-04.

[۴۱] G. Caroteuto, Y.S. Her, E. Matijevic, "Preparation and characterization of nanocomposite thin films for optical devices" **(1996)** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2929-32.

- [٤٢] H.D. Wagner, R.A. Vaia, **(2004)** "Nanocomposites: issues at the interface" *Mater. Today*, 7, 38-42.
- [٤٣] H.R. Kricheldorf, O. Nuyken, G. Swift **(2005)** "Handbook of polymer synthesis" Second Edition, New York, Marcel Dekker, pp. 77-78.
- [٤٤] K. Landfester, A. Musyanovych, V. Mailander, **(2010)** "From polymeric particles to multifunctional nanocapsules for biomedical applications using the miniemulsion process" *J. Polym. Sci., A* 48, 493-515.
- [٤٥] K. Landfester, **(2001)** "Polyreactions in Miniemulsions" *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 896-936.
- [٤٦] A. Guyot, K. Landfester, F.J. Schork, C. Wang, **(2007)** "Hybrid polymer latexes" *Prog. Polym. Sci.*, 32, 1439-61.
- [٤٧] A. Lopez, A. Chemtob, J.L. Milton, M. Manea, M. Pauls, M.J. Barandiaran, S. Theisinger, K. Landfester, W.D. Hergeth, R. Udagama, T. McKenna, F. Simal, J.M. Asua, **(2008)** "Miniemulsification of monomer-resin hybrid systems" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 6289-97.
- [٤٨] A.S. Kabalnov, E.D. Shchukin, **(1992)** "Ostwald ripening theory: Applications to fluorocarbon emulsion stability" *Adv. Colloid Interface Sci.*, 38, 69-97.
- [٤٩] K. Fontenot, F.J. Schork, **(1993)** "Batch polymerization of methylmethacrylate in mini/macroemulsions" *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 633-655.
- [٥٠] J. Reimers, F.J. Schork, **(1996)** "Robust nucleation in polymer-stabilized miniemulsion polymerization" *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1833-41.
- [٥١] A. Gonenne, R. Ernst, **(1978)** "Solubilization of Membrane Proteins by Sulfobetaines, Novel Zwitterionic Surfactants" *Anal. Biochem.*, 87, 28-38.
- [٥٢] J.M. Asua, **(2002)** "Miniemulsion polymerization" *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1283-1346.

[۵۳] P. Walstra, **(1993)** “Principles of emulsion formation” *Chem. Eng. Sci.*, 48, 333–349.

[۵۴] N. Bechthold, F. Tiarks, M. Willert, K. Landfester, M. Antinietti, **(2000)** “Miniemulsion polymerization :applications and new materials” *Macromol. Symp.*, 151, 549-55.

[۵۵] Z. Tong, **(2007)** “Water-based suspension of polymer nanoclay composite prepared via miniemulsion polymerization ” Georgia institute of Technology, Georgia, pp 29-31.

[۵۶] C.B. Wang, G.Y. Gau, S.J. Gau, C.W. Tang, J.L. Bi, **(2005)** “Preparation and characterization of nanosized nickel oxide” *Catal. Lett.*, 101, 241-47.

[۵۷] M. Kooti, L. Matouri, **(2013)** “A Facile and Mild Method for Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles in the Presence of Various Surfactants” *Res. Rev. J. Mater. Sci.*, 2, 37-42.

[۵۸] R. Hong, T. Pan, J. Qian, H. Li, **(2006)** “Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles” *J. Chem. Eng.*, 119, 71–81.

[۵۹] G.A. Farzi, R. Tayebee, S. Naghibinasab, **(2015)** “Surface modification of ZnO nanoparticles with Trimethoxyvinyl Silane and Oleic Acid and studying their dispersion in organic media" *Int. J. Nano Dimens*, 6, 67-75.

[۶۰] F. Yan, J. Li, J. Zhang, F. Liu, W. Yang, **(2009)** "Preparation of Fe₃O₄/polystyrene composite particles from monolayer oleic acid modified Fe₃O₄ nanoparticles via miniemulsion polymerization" *J. Nanopart. Res.*, 11, 289-296.

[۶۱] Á. Costoyas, J. Ramos, J. Forcada, **(2009)** “Encapsulation of Silica nanoparticles by miniemulsion polymerization” *J. Polym. Sci., A* 47, 935-48.

[۶۲] Y.Wang, H. Xu, H. Gu, **(2008)** “Synthesis of Raspberry-Like SiO₂/Polystyrene Nanocomposite Particles via Miniemulsion Polymerization ” *J. Nanosci. Nano technol.*, 8, 1–6.

- [୧୩] P. Dallas, V. Georgakilas, D. Niarchos, P. Komninou, T. Kehagias, D. Petridis, **(2006)** “Synthesis, characterization and thermal properties of polymer/magnetite nanocomposites” *Nanotechnology*, 17, 2046–53.
- [୧୪] P.S. Naira, T. Radhakrishnana, N. Revaprasadu, C.G.C.E. van Sittert, V. Djokovic, A.S. Luyt, **(2004)** “Characterization of polystyrene filled with HgS nanoparticles” *Mater. Lett.*, 58, 361-364.
- [୧୫] A.S. Patole, S.P. Patole, M.H. Song, J.Y. Yoon, J. Kim, T.H. Kim, **(2009)** “Synthesis and Characterization of Silica/Polystyrene Composite Nanoparticles by in situ Miniemulsion Polymerization” *Elastomers Com- pos.*, 44, 34-40.
- [୧୬] X. Chen, S. Wei, C. Gunesoglu, J. Zhu, C.S. Southworth, L. Sun, A.B. karki, D.P. Young, Z. Guo, **(2010)** “Electrospun Magnetic Fibri-llar Polystyrene Nanocomposites Reinforced with Nickel Nanopar- ticles” *Macromol. Chem. Phys.*, 211, 1775–83.
- [୧୭] Y. Chung, S.R. Yun, C.W. Lee, N.J. Jo, C.H. Yo, K.S. Rya, **(2010)** “Inorganic/Organic Nanocomposites of Polyaniline and Fe₃O₄ with Hollow Cluster Structures using Polystyrene Template” *Bull. Korean Chem. Soc.*, 31, 2065-68.
- [୧୮] M.M. Kashani-Motlagh, A.A. Youzbashi, L. Sabaghzadeh, **(2011)** “Synthesis and characterization of Nickel hydroxide/oxide nanopar- ticles by the complexation-precipitation Method” *Int. J. Phys. Sci.*, 6, 1471-76.
- [୧୯] S. Yang, H. Liu, Z. Zhang, **(2008)** “Fabrication of Novel Multihollow Superparamagnetic Magnetite/Polystyrene Nanocompo- site Microspheres via Water-in-Oil-in-Water Double Emulsions” *Lang- muir*, 24, 10395-401.
- [୨୦] X. Yan, Q. He, X. Zhang, H. Gu, H. Chen, Q. Wang, L. Sun, S. Wei, Z. Guo, **(2014)** “Magnetic Polystyrene Nanocomposites Reinfo- rced with Magnetite Nanoparticles “ *Macromol. Mater. Eng.*, 299, 485–94.
- [୨୧] K. Karthik, G.K. Selvan, M. Kanagaraj, S. Arumugam, N.V. Jaya, **(2011)** “Particle size effect on the magnetic properties of NiO

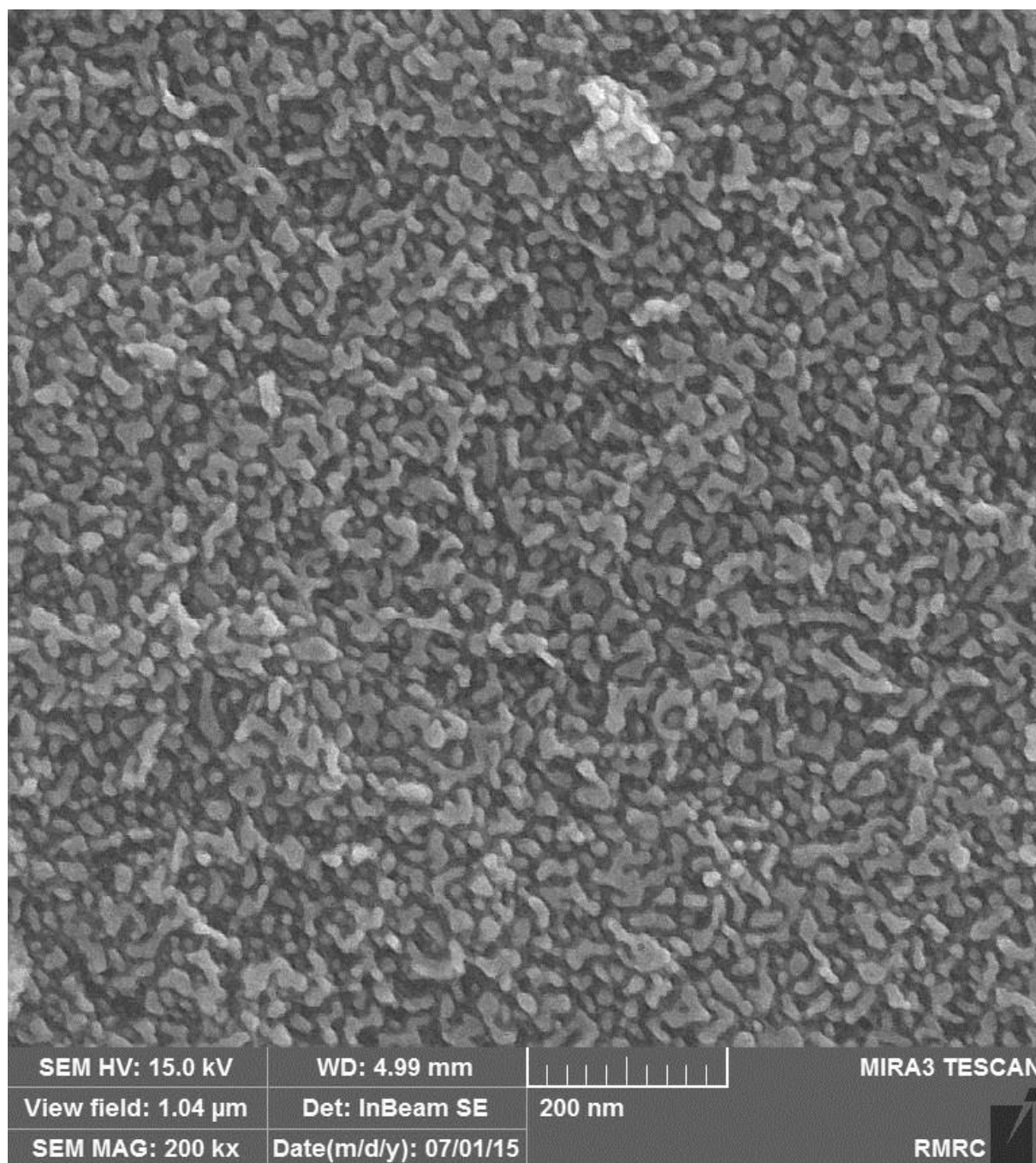
nanoparticles prepared by a precipitation method” *J. Alloys Compd.*, 509, 181–184.

[۷۲] J. Saffari, H.R. Shams, D. Ghanbari, A. Esmaili (2014) "A Simple Chemical Method for Synthesis of NiFe_2O_4 Nanoparticles and Polystyrene-Based Magnetic Nanocomposites" *J. Clust. Sci.*, 25, 1225-36.

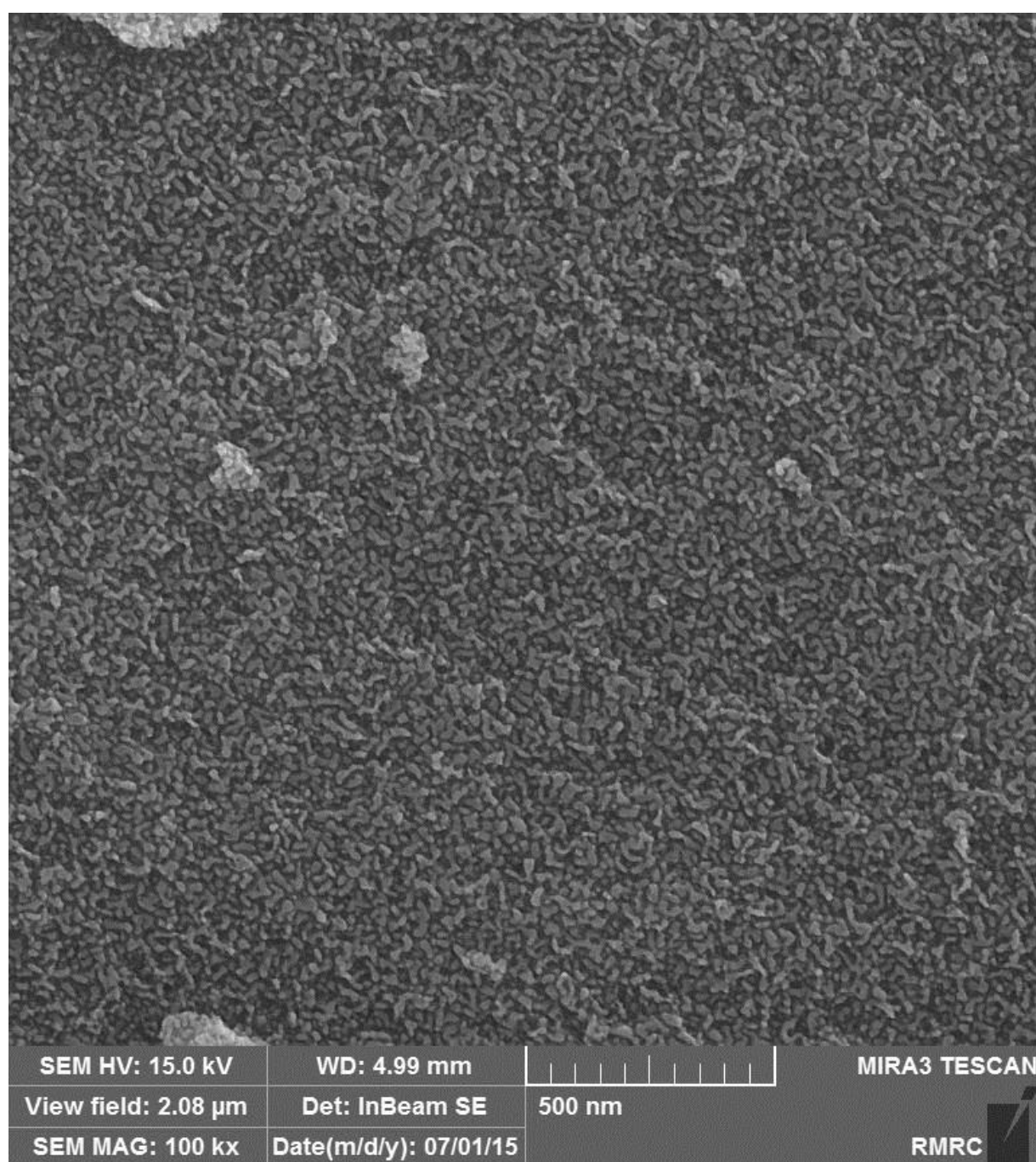
[۷۳] بابایی نیاورزی فاطمه، پایان‌نامه‌ی ارشد (۱۳۹۳) "تهیه، شناسایی و بررسی خواص کامپوزیت پلیمری تولید شده توسط اتصال با نانوذره‌ی اکسید نیکل (II)" دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه شاهرود، ۶۵ ص .

پیوست‌ها

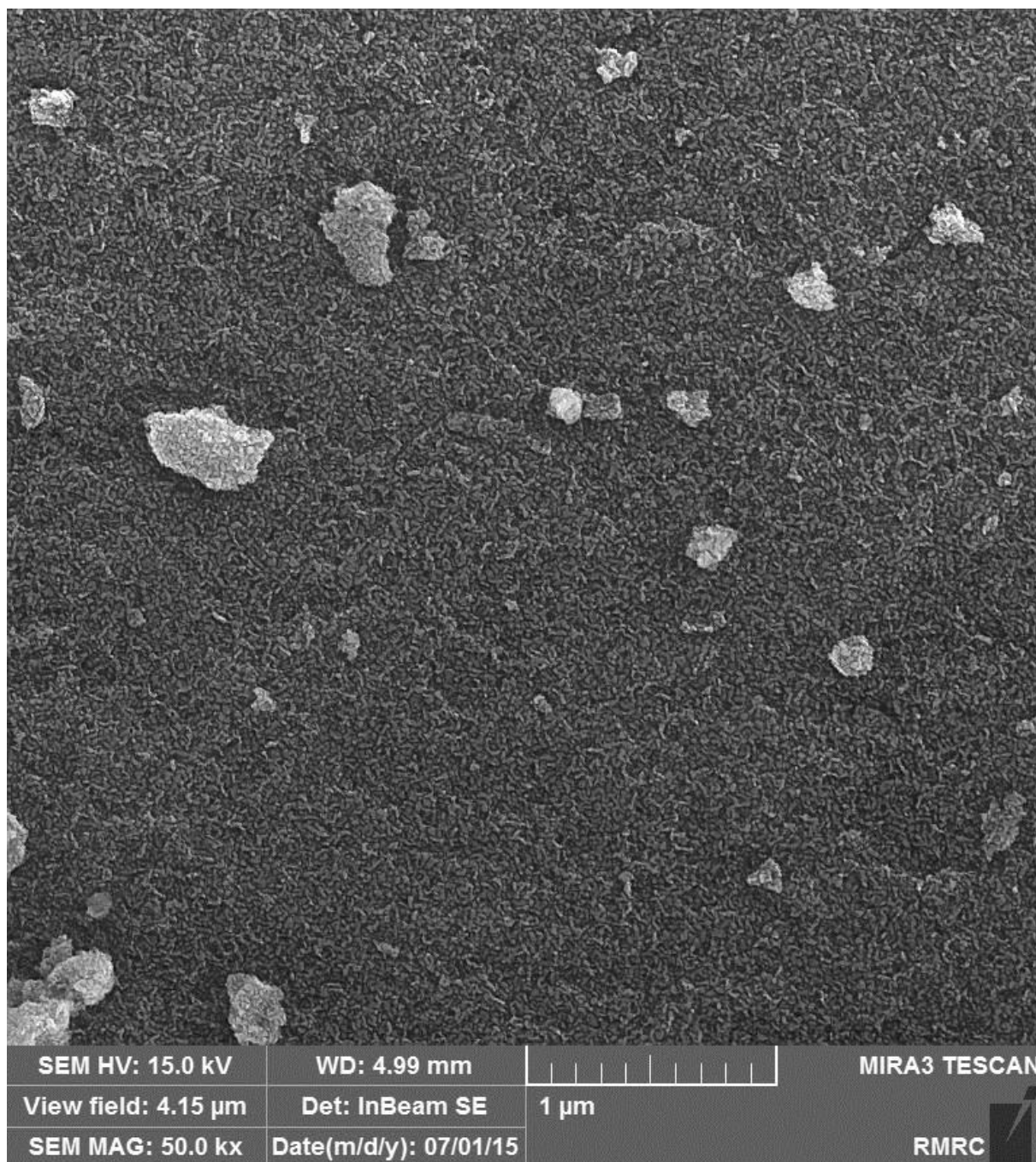
تصاویر FE-SEM نانوذرات اکسید نیکل در مقیاس‌های مختلف



تصویر FE-SEM نانوذرات اکسید نیکل در مقیاس ۲۰۰nm

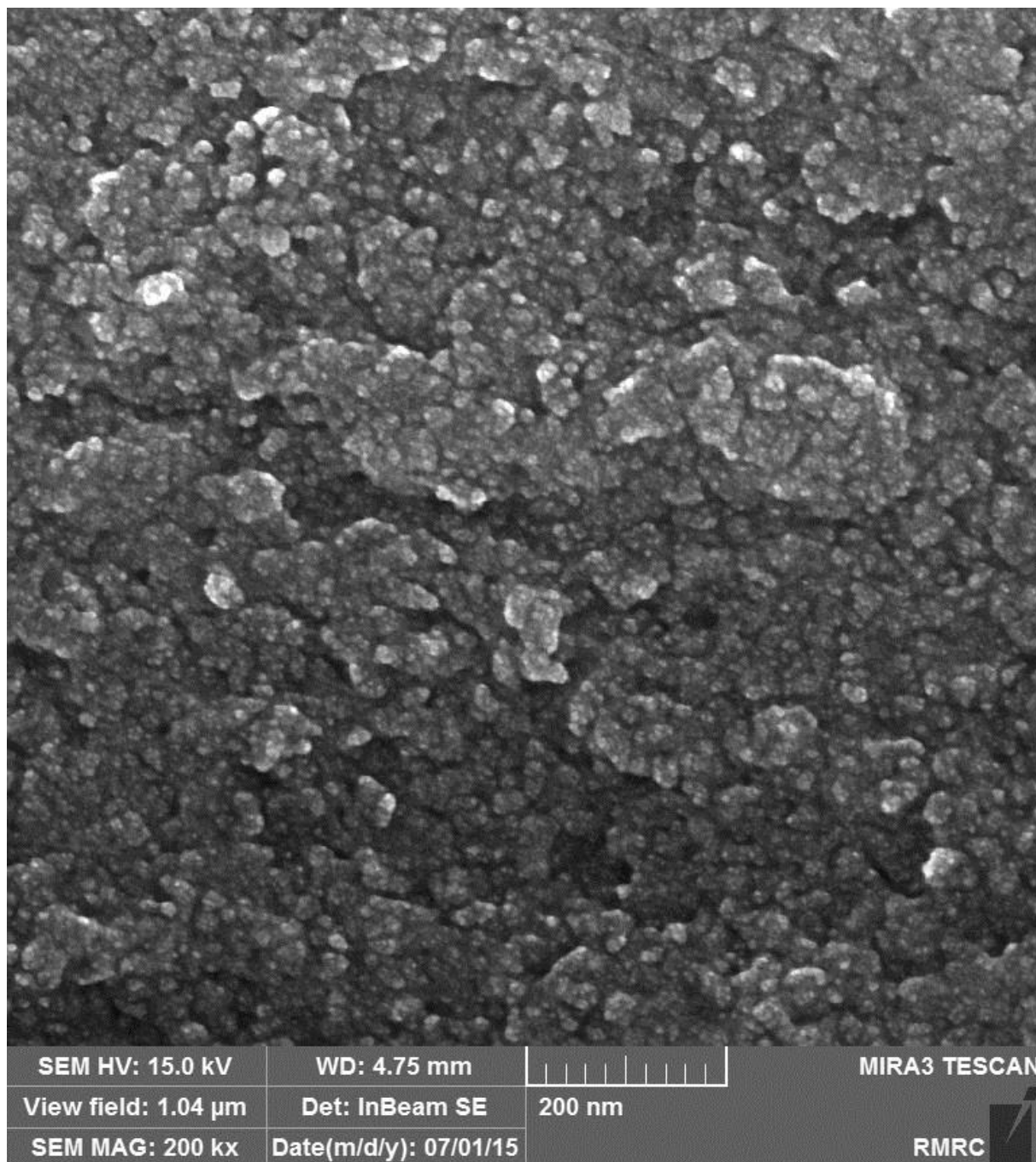


تصویر FE-SEM نانوذرات اکسید نیکل در مقیاس ۵۰۰ nm

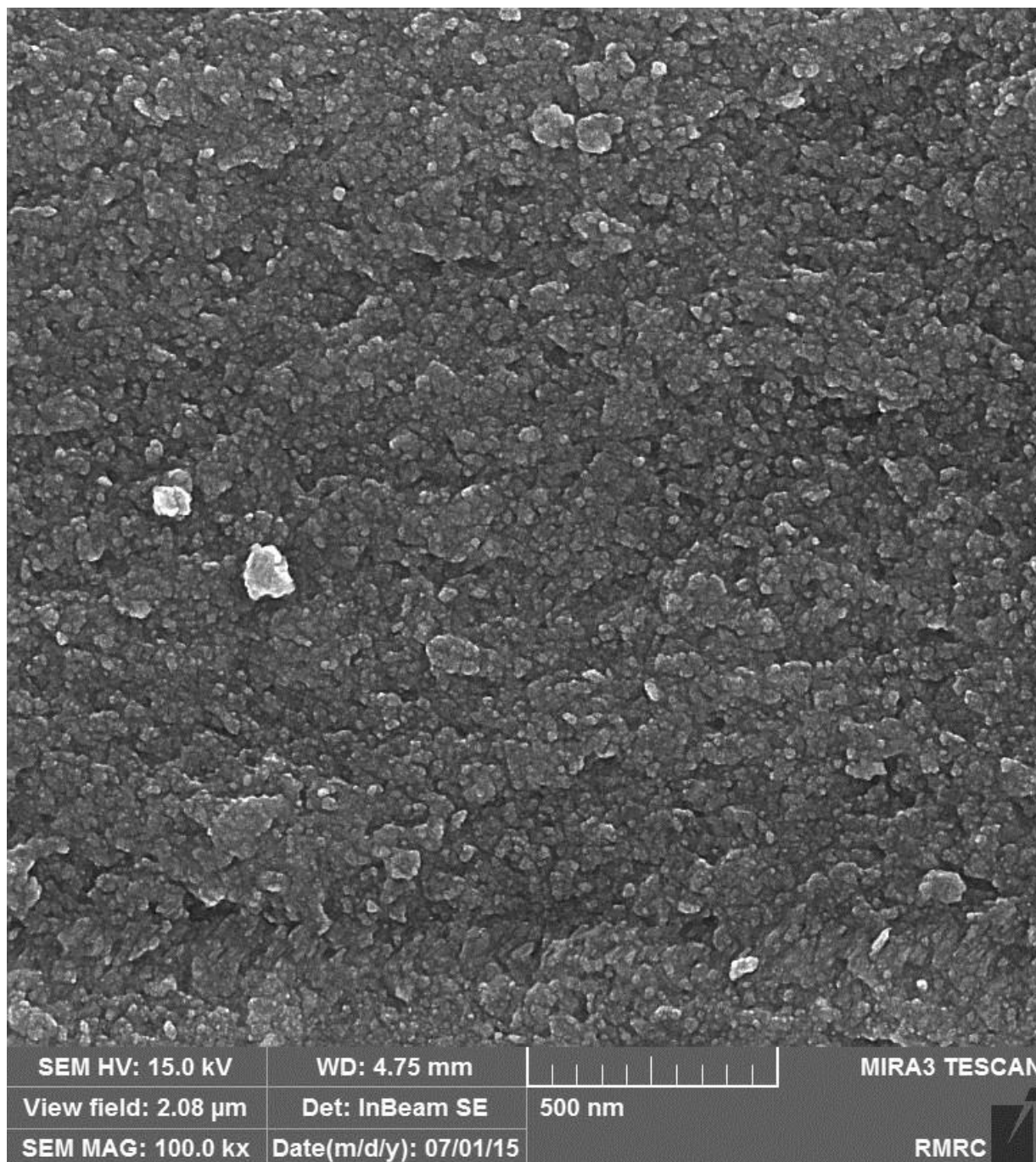


تصویر FE-SEM نانوذرات اکسید نیکل در مقیاس $1\mu\text{m}$

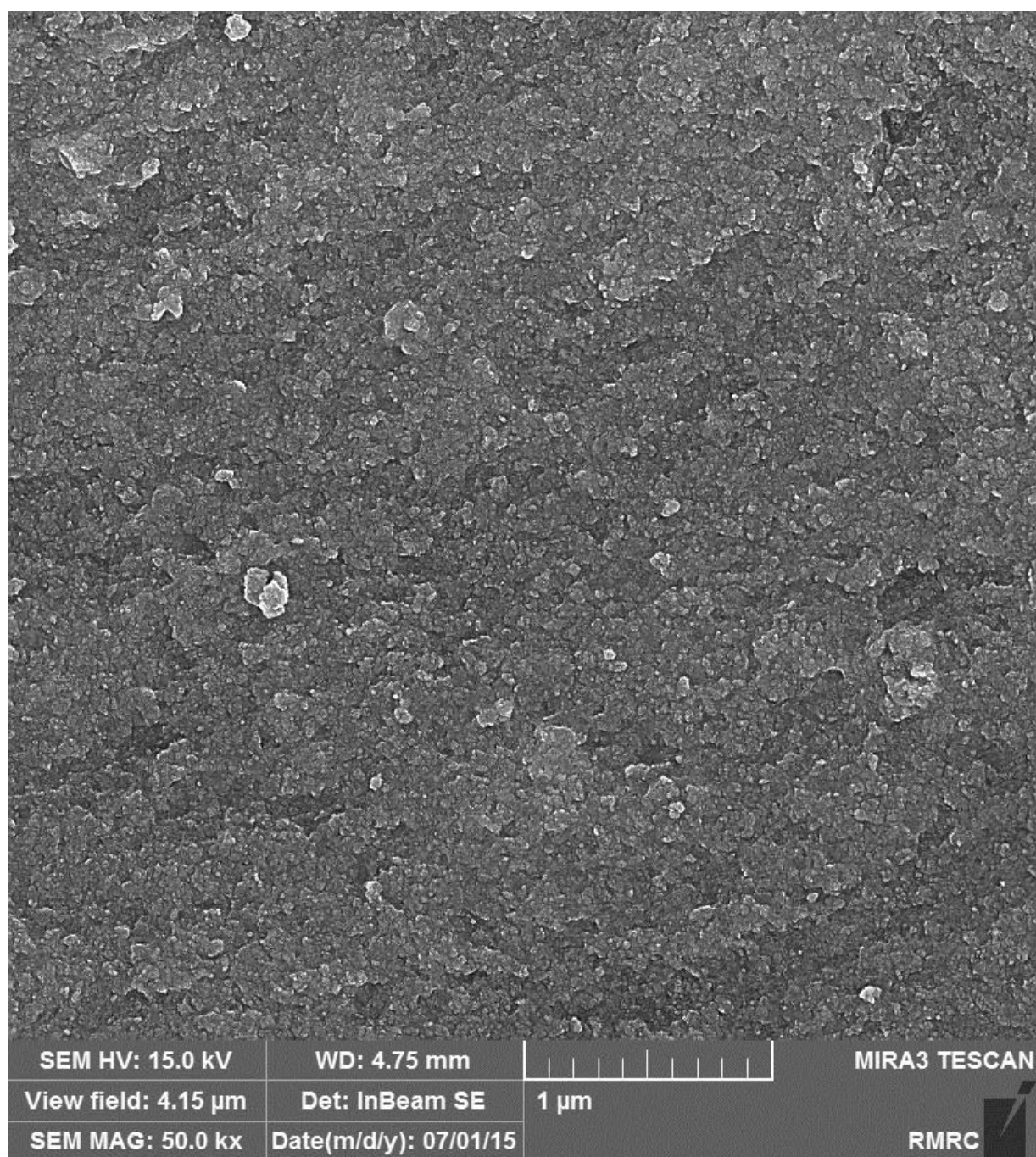
تصاویر FE-SEM نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده با اولئیک اسید در مقیاس‌های مختلف



تصویر FE-SEM نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده در مقیاس ۲۰۰nm

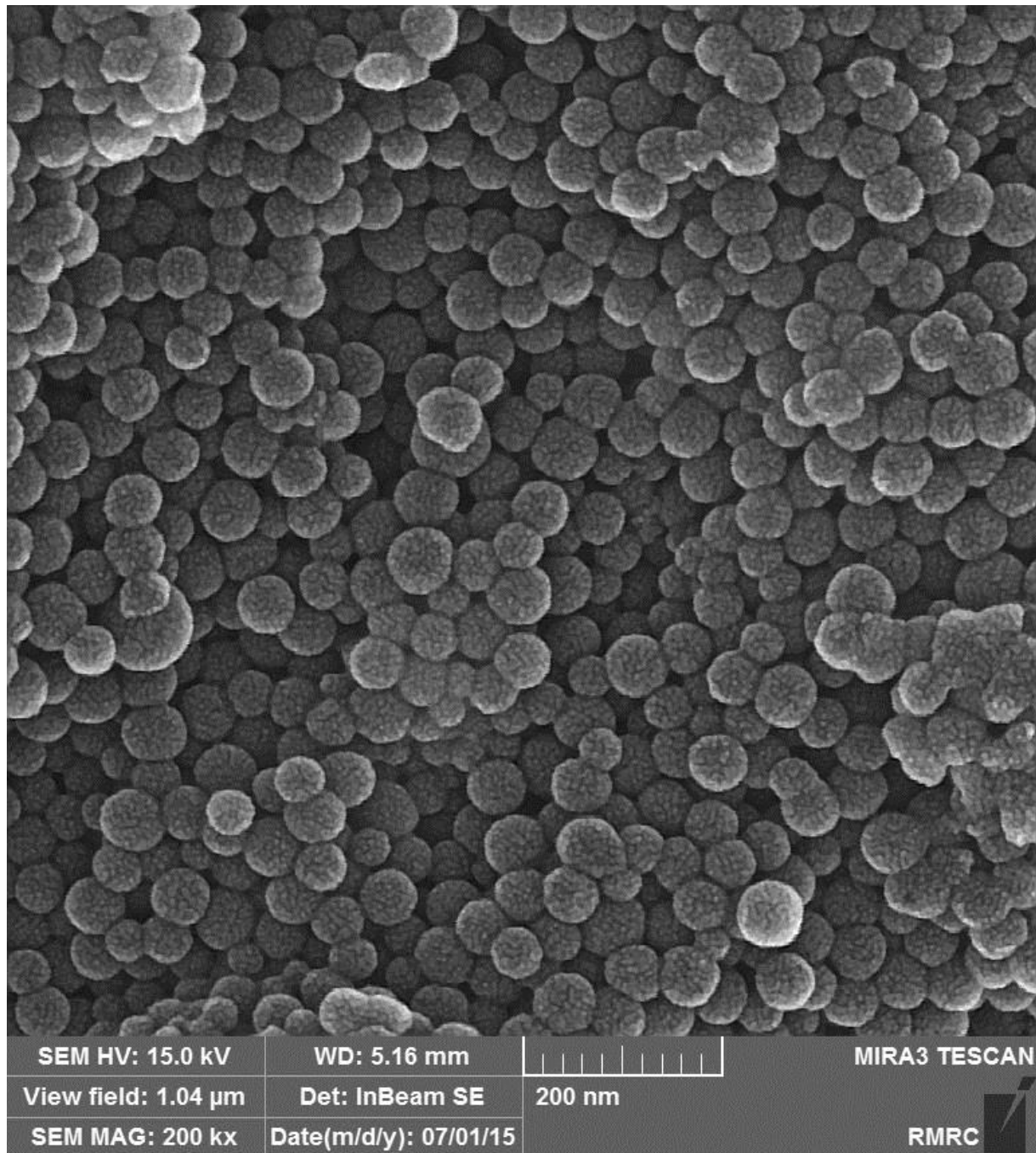


تصویر FE-SEM نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده در مقیاس ۵۰۰nm

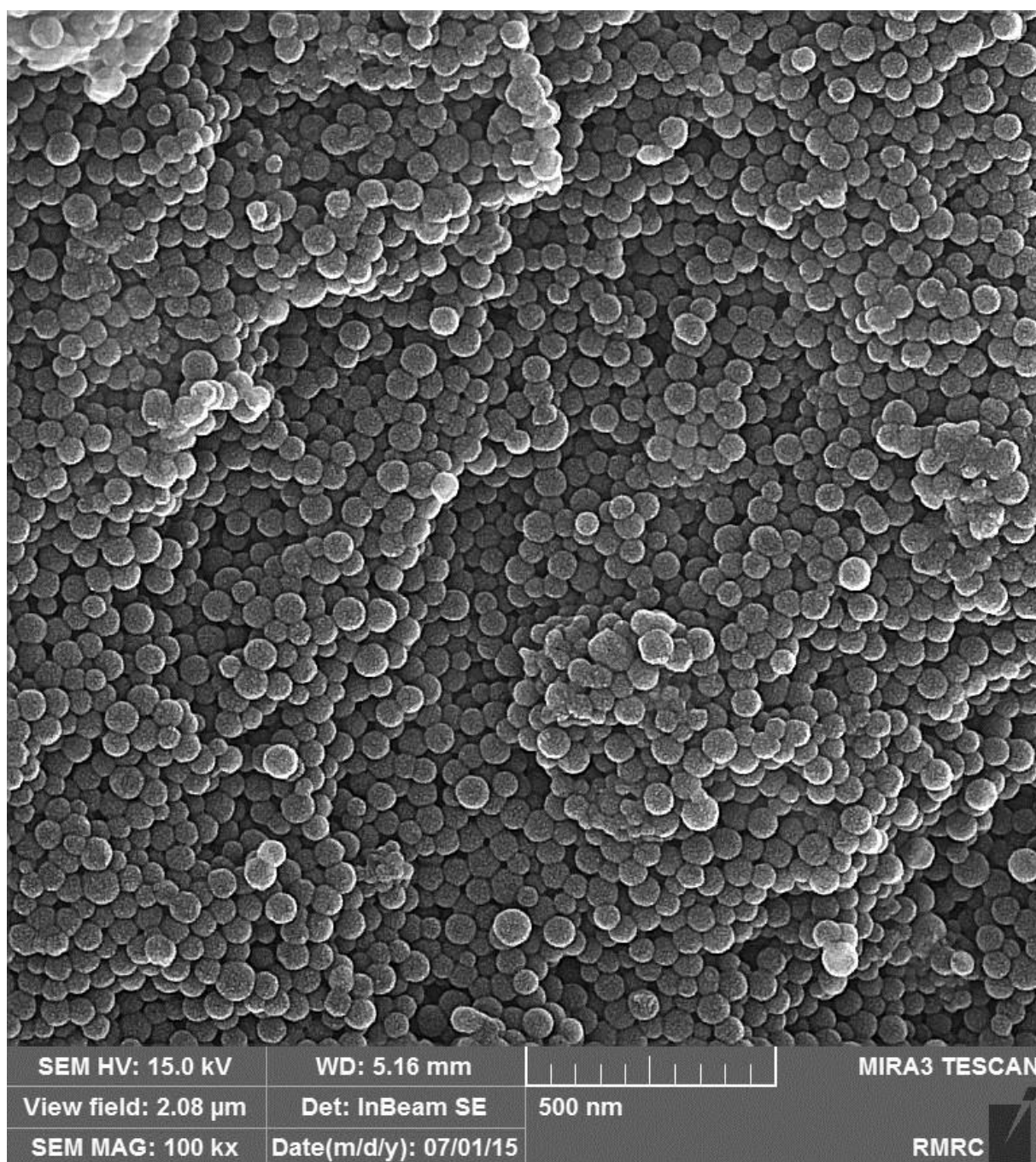


تصویر FE-SEM نانوذرات اکسید نیکل اصلاح شده در مقیاس $1\mu\text{m}$

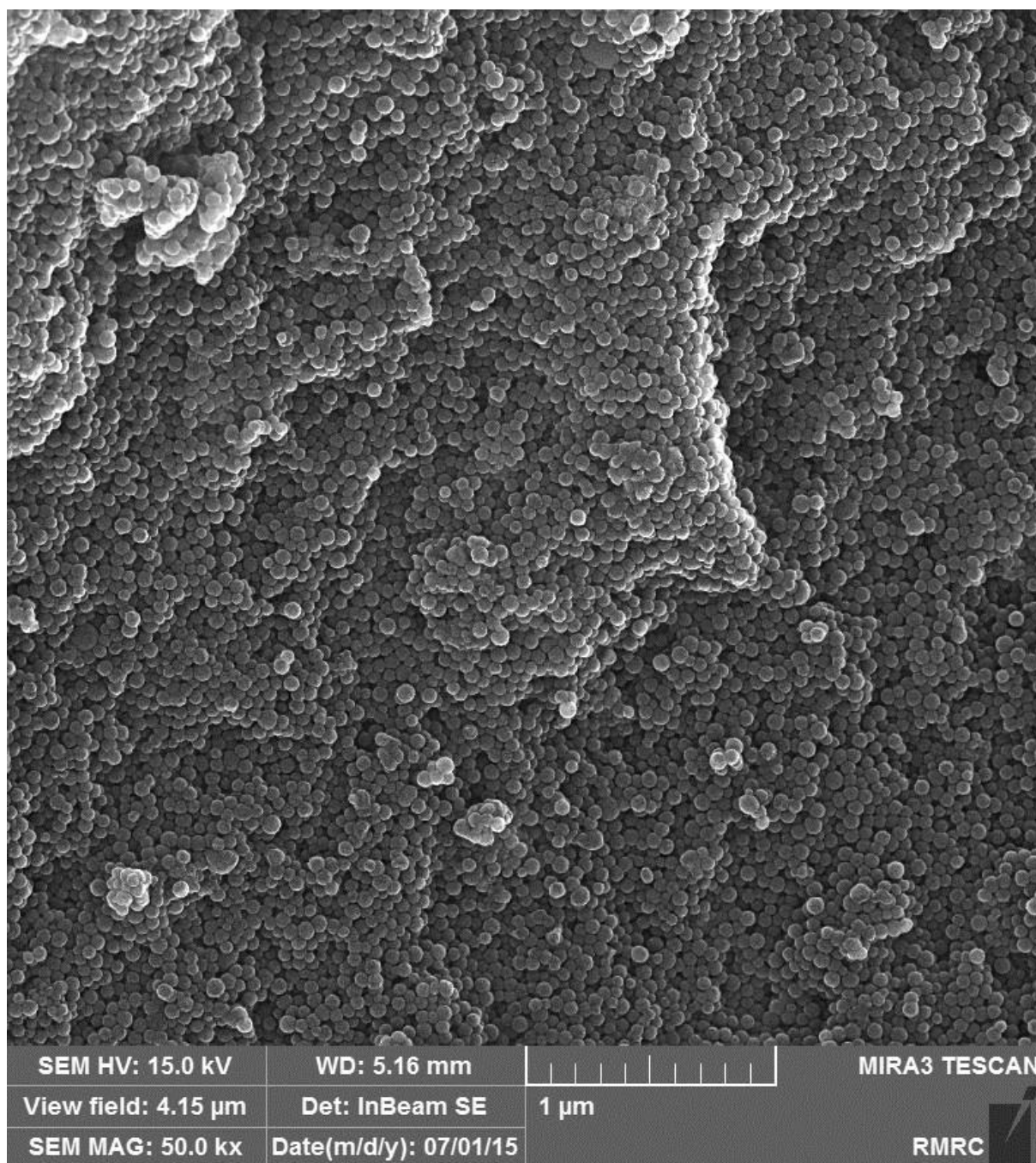
تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت اکسید نیکل / پلی استایرن در مقیاس های مختلف



تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت اکسید نیکل / پلی استایرن در مقیاس ۲۰۰nm



تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت اکسید نیکل / پلی استایرن در مقیاس ۵۰۰nm



تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت اکسید نیکل / پلی استایرن در مقیاس ۱ μm

Abstract

In this research Polystyrene / NiO Nanocomposite was prepared in three stages. First, nickel peroxide was prepared from reaction of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with sodium hypochlorite in the presence of surfactant cetyl trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) in the alkaline environment and then its oxidation by ethanol, obtained Nickel oxide nanoparticles. Then, the surface of nanoparticles was modified in order to obtain better scattering and proper compatibility in organic environment by oleic Acid. These Modified Nanoparticles, were scattered in styrene monomer and through polymerization of miniemulsion, nanocomposite Polystyrene/NiO nanocomposite was prepared. Nickel oxide nanoparticles and polymer nanocomposites were identified and confirmed by the techniques of Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and Energy-dispersive X-ray (EDA). Thermal stability of the nanocomposite was assessed by the technique of simultaneous thermal analysis (TG/DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the magnetism of nanocomposite was investigated by Vibrating Sample Magnetometer (VSM). studying of nanocomposite compared with pure polymer. also, Nickel oxide nanoparticles and polymer nanocomposite weak ferromagnetic properties

Keywords: Nickel oxide nanoparticles ; oleic acid ; polymer nanocomposite; miniemulsion polymerization; polystyrene; surface modification; supparamagnetic.



University of Shahrood

School of Chemistry

M. Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

Preparation, characterization and properties of polystyrene/NiO
nanocomposite

Mostafa Mohammadi

Supervisor:

Dr. Esmaeel Soleimani

September 2015