

بررسی روش‌های تهیه و خواص نانو چندسازه‌های TiO_2 بسیاری

مجتبی عباسیان^{*}، مهدی جایمند

تبریز، دانشگاه پیام نور، آزمایشگاه پژوهشی شیمی

پیام نگار: m_abbasian@pnu.ac.ir

چکیده

در سال‌های اخیر نانو چندسازه‌های بسیاری TiO_2 ، به دلیل خواص جالبی نظیر بهبود قابل ملاحظه خواص مکانیکی نسبت به ماتریکس خالص بسیار، فعالیت نورکاتالیزگری نانو ذرات پرکننده، خواص نوری نانو چندسازه و کاربردهای الکترونیک مورد توجه قرار گرفته‌اند. خواص مکانیکی نانو چندسازه‌های بسیاری TiO_2 ، با اصلاح سطحی نانو ذرات TiO_2 و پراکندگی بهتر نانو ذرات در ماتریکس بسیار بهبود بیشتری می‌یابد. فعالیت نورکاتالیزگری نانو چندسازه‌های بسیاری TiO_2 ، برگشت پذیر است و با افزایش pH محیط، تشدید می‌شود. به علت سطح گسترده نانو ذرات TiO_2 ، برهمکنش بین این نانو ذرات و ماتریکس بسیار، قوی‌تر از برهمکنش بین زنجیرهای بسیاری است. این برهمکنش قوی باعث کاهش تحرک زنجیرهای بسیاری در اطراف نانو ذرات TiO_2 شده و به طور مؤثری بر ریخت‌شناسی بسیار اثر می‌گذارد. هر چه مقدار و اندازه نانو ذرات TiO_2 در ماتریکس بسیار کمتر باشد، نانو چندسازه حاصل، خواص نوری بهتری نشان می‌دهد. به علت ثابت دی الکتریک بالای نانو ذرات TiO_2 ، نانو چندسازه‌های بسیاری TiO_2 ، در مقایسه با ماتریکس خالص بسیار، ثابت دی الکتریک بالاتری دارند.

کلمات کلیدی: نانو چندسازه‌های بسیاری، نانو ذرات TiO_2 ، خواص مکانیکی، فعالیت نورکاتالیزگری، ریخت‌شناسی، خواص نوری، کاربردهای الکترونیکی

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر نانو چندسازه‌های بسیاری به دلیل بهبود خواص قابل ملاحظه‌ای که نسبت به ماتریکس خالص بسیار از خود نشان می‌دهند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله این بهبود خواص، می‌توان به، خواص مکانیکی و پایداری گرمایی بالاتر، پایداری بیشتر در برابر محلول‌ها و گازهای مختلف، پایداری شیمیایی بالاتر و کاهش اشتعال‌پذیری، اشاره کرد. چندسازه‌ها با پرکننده‌های در اندازه میکرو برای استحکام و سختی بیشتر، مقاومت بالاتر در برابر محلول‌ها و کاهش اشتعال‌پذیری نسبت به ماتریکس خالص بسیار تهیه می‌شوند. با وجود این، بهبود خواص مذکور ایده‌آل نیست و این

ترکیبات با معایبی مانند شکنندگی و کاهش خواص نوری مواجه هستند. برای رفع این مشکلات، محققان پیشنهاد کردند که به جای ریزچندسازه‌ها، نانو چندسازه‌های متناظر آنها تهیه شوند. در نانو چندسازه‌ها پرکننده‌ها دارای اندازه نانو می‌باشند، و همین اندازه کوچک پرکننده است که باعث بهبود خواص بیشتر نانو چندسازه‌ها نسبت به ریزچندسازه می‌شود.

نانو مواد پرکننده با توجه به ابعادشان به سه دسته زیر تقسیم می‌شوند:

۱- نانو پرکننده‌های تک بعدی^۱: این نانو مواد در هر سه بعد دارای

1. One Dimensional

چندسازه، خواص نوری، کاربردهای الکتریکی و قیمت نسبتاً مناسب، اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده‌اند. دی اکسید تیتانیوم به عنوان پرکننده در بسپارهایی چون پلی وینیل کلرید، پلی اولفین‌ها، پلی استیرن، پلی متیل متاکریلات و تر پلیمر (آکریلو نیتریل - بوتادی ان - استیرن) به کار رفته است. در این مقاله ضمن بررسی مختصر روش‌های تهیه نانوسازه‌های بسپاری با نانوسازه‌ها، برخی از خواص نانوسازه‌های بسپاری TiO_2 ، بررسی می‌گردد.

۲- روش‌های تهیه نانوسازه‌های بسپاری با نانوسازه‌ها

پودرها

۲-۱ نانوسازه‌ها

نانوسازه‌ها به سه دسته زیر تقسیم می‌شوند:

۱- نانوسازه‌ها؛ مانند: Au, Pt, Pd

۲- نیم رساناها^۴؛ مانند: ZnS, CdS, CdSe

۳- اکسیدهای فلزی؛ مانند: ZnO, Al₂O₃, TiO₂

برای تهیه نانوسازه‌های بسپاری با نانوسازه‌ها از روش‌هایی مانند نفوذ در حالت مذاب، ترکیب کردن در فاز محلول، فرآیند (سُل - ژل) و بسپارش درجا استفاده می‌شود.

۲-۲ روش نفوذ در حالت مذاب:

در روش نفوذ در حالت مذاب، بسپار تهیه شده تا دمای گذار شیشه‌ای^۵ (T_g) و یا دمای ذوب بسپار^۶ (T_m) حرارت داده می‌شود. سپس با افزودن نانوسازه پودر مورد نظر و با استفاده از دستگاه‌هایی نظیر روزن‌ران^۷ و یا تزریق^۸، نانوسازه تهیه می‌شود. روش نفوذ در حالت مذاب، سریعترین روش برای تهیه نانوسازه‌های بسپاری است و برای تهیه نانوسازه‌های بسپاری مختلف به کار رفته است. برای نمونه، نانوسازه‌های سیلیس و $CaCO_3$ ، به طور موفقیت آمیزی بوسیله دستگاه شکل (۱)، روی پلی‌آمیدها افشانده شده است.

در عین آسانی فرایند، روش نفوذ در حالت مذاب دارای معایب زیر می‌باشد:

اندازه نانوسازه می‌باشد. از این نانوسازه‌ها می‌توان به نانوسازه‌های سیلیس اشاره کرد [۱ و ۲].

۲- نانوسازه‌های دو بعدی^۱: این نانوسازه‌ها در دو بعد دارای اندازه نانوسازه هستند و بعد سوم آنها بزرگتر از اندازه نانوسازه می‌باشد. از این نانوسازه‌ها می‌توان به نانوسازه‌های کربنی و نانوسازه‌ها اشاره کرد [۳ و ۴].

۳- دسته سوم، نانوسازه‌هایی هستند که فقط یکی از سه بعد آنها در اندازه نانوسازه بوده و دو بعد دیگر بزرگتر از اندازه نانوسازه می‌باشند. نانوسازه‌های رس (لایه‌های سیلیکات) جزء این دسته به شمار می‌روند. این ترکیبات، دارای ساختار صفحه مانند^۳ می‌باشند [۵].

به علت سطح بسیار گسترده نانوسازه‌ها، برهمکنش بین این مواد و زنجیره‌های بسپاری در نانوسازه‌ها، بسیار بیشتر از برهمکنش بین زنجیره‌های بسپاری است. همین امر، سبب می‌شود تا با توجه به نوع و اندازه نانوسازه‌ها، بهبود خواص قابل ملاحظه‌ای نسبت به ماتریکس خالص بسپار و حتی ریزچندسازه‌ها حاصل شود. و جالب این که انعطاف‌پذیری، چگالی، فراورش‌پذیری و خواص نوری نانوسازه‌ها در مقایسه با ماتریکس خالص بسپار تغییر چندانی پیدا نمی‌کند. توضیح بیشتر این که بهبود خواص مذکور با افزایش مقدار اندکی (کمتر از ۵٪ وزنی) از نانوسازه‌ها پرکننده به دست می‌آید. در حالی که در ریزچندسازه‌ها برای بهبود به مراتب کمتر خواص، افزایش ۴۰-۲۰ درصد وزنی پرکننده ضروری است [۶].

جوردن^۳ در سال ۲۰۰۵ نظریه خود را درباره ریزچندسازه‌ها ارائه کرد. نظریه او بدین صورت بود که خواص مؤثر ریزچندسازه‌ها به عواملی نظیر: ساختمان، حجم ترکیبات، شکل و نظم پرکننده و همچنین به سطح مشترک (بسپار / پرکننده) بستگی دارد [۷].

واضح است که این نظریه نمی‌تواند در مورد نانوسازه‌ها صحیح باشد، زیرا بسپاری از خواص برجسته نانوسازه‌ها نسبت به ریزچندسازه‌ها به اندازه کوچک پرکننده مربوط است.

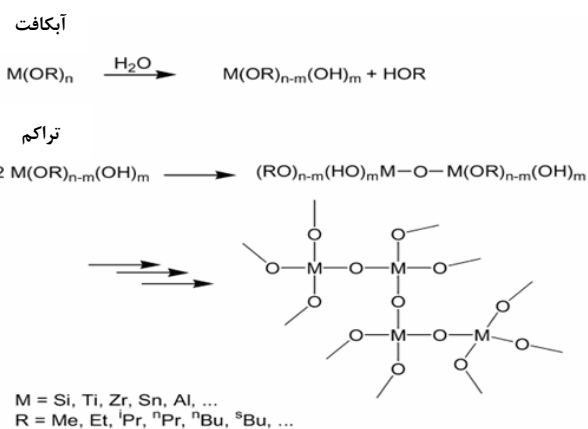
چندی است که، نانوسازه‌های بسپاری TiO_2 ، به دلیل خواصی نظیر بی اثر بودن از لحاظ شیمیایی، فعالیت نورکاتالیزگری نانوسازه‌ها

4. Semi Conductors
5. Glass Transition Temperature (Tg)
6. Melting Temperature (Tm)
7. Extruders
8. Injectors

1. Tow Dimensional
2. Plate Like
3. Jordan

۲-۴ فرایند (سُل - ژل)

در فرایند (سُل - ژل)، نانو پودر مورد نظر، درون محلول بسیار که در یک حلال آلی یا آبی حل شده است، قرار داده می‌شود و در یک دمای ملایم، یک شبکه درونی بین نانو پودر افزوده شده و ماتریکس بسیار تشکیل می‌گردد. فرایند (سُل - ژل) برای تهیه نانو چندسازهای بسیاری با نانو پودرهایی مانند سیلیس، آلومین، کلسیم اکسید و تیتانات به کار رفته است. شکل (۲) مکانیسم کلی فرایند (سُل - ژل) را برای نانو پودرهای مختلف و گروه‌های آلکیل مختلف نشان می‌دهد.



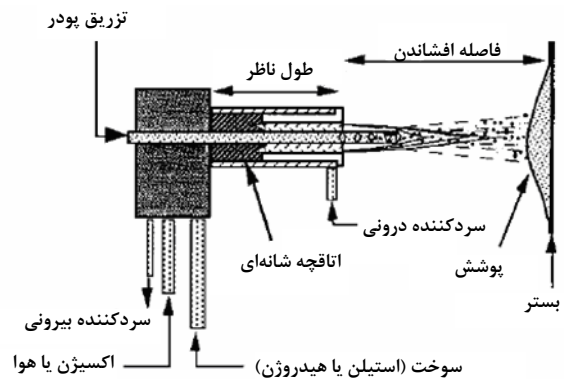
شکل ۲- مکانیسم کلی فرایند (سُل - ژل) برای نانو پودرها و گروه‌های آلکیل مختلف [۹].

۲-۵ روش بسیارش پیوندی

روش بسیارش پیوندی، یک روش مناسب برای تهیه نانو چندسازهای بسیاری است. در این روش، نانو پودر مورد نظر در مونومر یا محلول مونومر پراکنده می‌شود و سپس مخلوط به روش‌های مختلف، بسیارش می‌گردد. برای بسیارش پیوندی، دو روش پیشنهاد شده است. این دو روش به صورت نمادین در شکل (۳) آمده است.

روش اول "پیوند زدن" نامیده می‌شود. در این روش مونومرها از قبل، بسیارش شده و انتهای زنجیر بسیاری فعال نگه داشته می‌شود، سپس این زنجیر بسیاری به نانو پودر مورد نظر پیوند زده می‌شود.

2. Grafting to



شکل ۱- دستگاه مورد استفاده برای افشاندن نانو ذرات سیلیس و CaCO₃ بر روی پلی آمیدها [۸].

۱- برهمکنش ضعیفی بین ماتریکس بسیار و نانو پودر برقرار می‌شود. زیرا نانو ذرات تمایل زیادی برای تجمع یافتن و در عین حال پراکنده شدن دارند. پراکندگی مؤثر نانو ذرات در ماتریکس بسیار تنها زمانی اتفاق می‌افتد که، سطح این نانو ذرات با استفاده از یک اصلاح‌کننده^۱ مناسب اصلاح شود. چون در روش نفوذ در حالت مذاب، اغلب اصلاحی بر روی نانو ذرات، انجام نمی‌گیرد، بنابراین، نانو ذرات تجمع می‌یابند.

۲- روش نفوذ در حالت مذاب ممکن است با افزایش سریع گرانیوی به ازای افزایش مقدار اندکی از نانو پودر پراکنده، محدود شود زیرا در این حالت اختلاط مؤثری بین نانو پودر و زنجیره‌های بسیاری، روی نمی‌دهد.

۲-۳ روش ترکیب کردن در فاز محلول

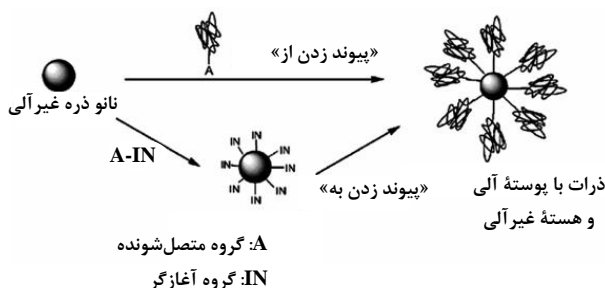
در این روش، بسیار تهیه شده در یک حلال مناسب حل می‌شود. با افزودن نانو پودر مورد نظر، زنجیره‌های بسیاری و نانو ذرات پراکنده، با هم مخلوط می‌شوند. در نهایت، با تبخیر حلال به کار رفته نانو چندساز تشکیل می‌شود. عیب عمده این روش برای تجاری‌سازی، استفاده از حلال است، زیرا بسیاری از حلال‌های آلی مورد استفاده، گران قیمت و سمی بوده و باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی می‌شوند. علاوه بر این، بازیابی حلال استفاده شده مستلزم صرف وقت، انرژی و هزینه است. اگر بسیاری که برای تهیه نانو چندساز به کار می‌رود محلول در آب باشد، روش ترکیب کردن در فاز محلول، مقرون به صرفه است و مشکلات مذکور را نخواهد داشت.

1. Modified

ترتیب ۱۰ و ۲۰ درصد افزایش نشان می‌دهد [۱۱]. یانگ^۴ و همکارانش همبسیارش پروپیلن و نانوذرات TiO_2 پیوند شده با زنجیرهای پلی استیرن (PS-g- TiO_2) را در حضور کاتالیزگر (فریدل - کرافتس)^۵ و با روش نفوذ در حالت مذاب انجام دادند. آنها ابتدا سطح نانو ذرات TiO_2 را با استفاده از ۳- (تری متوکسی سایلین) پروپیل متاکریلات (MPS)، اصلاح کرده بودند. آنها سپس با استفاده از آغازگر ۲و۲-آزوبیس (ایزو بوتیرو نیتریل) (AIBN)، مونومر استیرن و زنجیرهای پلی استیرن را از طریق پیوند دوگانه MPS، به نانو ذرات TiO_2 ، پیوند زدند. آنها در نهایت با استفاده از کاتالیزگر (فریدل - کرافتس)، تری کلرید آلومینیم ($AlCl_3$ / PS: 1% Wt / 3% Wt) اقدام به همبسیارش با پلی پروپیلن نمودند. کار انجام شده توسط این تیم پژوهشی در شکل (۴) آمده است.

آنها نمونه‌های پلی پروپیلن خالص (Pure PP)، پلی پروپیلن حاوی ۲٪ وزنی از نانو ذرات TiO_2 اصلاح نشده (PPT - 0)، پلی پروپیلن حاوی ۲٪ وزنی از نانوذرات اصلاح شده با MPS (PPTM - 0)، پلی پروپیلن حاوی ۲٪ وزنی از نانو ذرات TiO_2 پیوند شده با پلی استیرن (PPTPSt - 0) و پلی پروپیلن حاوی ۲٪ وزنی از نانوذرات TiO_2 پیوند شده با پلی استیرن، در حضور کاتالیزگر (فریدل - کرافتس) (PPTPSt - 10)، را به مدت ۱۵ روز در معرض هوا قرار دادند. آنها سپس استحکام در برابر کشش را برای این ترکیبات محاسبه کردند. نتایج این بررسی در شکل (۵) ارائه شده است.

روش دوم "پیوند زدن از" نامیده می‌شود. در این روش، ابتدا نانو پودر با یک اصلاح کننده مناسب، اصلاح سطحی می‌شود. اصلاح کننده مورد استفاده دارای حداقل یک گروه قابل بسیارش می‌باشد. سپس با افزودن مونومر و آغازگر زنجیر بسیاری از طریق گروه عاملی قابل بسیارش اصلاح کننده به نانو پودر پیوند زده می‌شود.

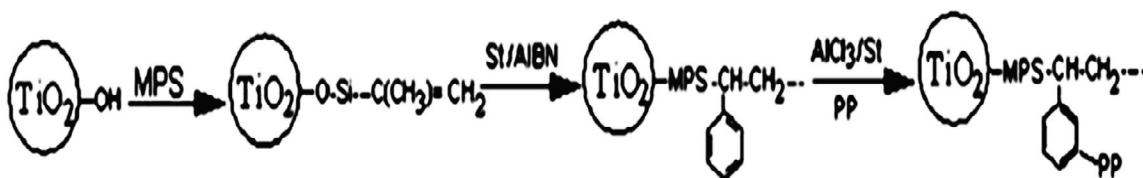


شکل ۳- روش‌های بسیارش پیوندی، پیوند زدن به و پیوند زدن از [۱۰].

۳- خواص نانو چندسازه‌های بسیاری TiO_2

۳-۱- خواص مکانیکی

نانو ذرات TiO_2 ، ضریب کشسانی^۲ بالایی دارند. بنابراین با افزودن این نانو ذرات به یک بسیار، ضریب سیستم نیز افزایش خواهد یافت. زهو^۳ و همکارانش خواص مکانیکی نانو چندسازه (پلی آمید ۶ / TiO_2) را بررسی و اعلام داشتند که، نانو چندسازه (پلی آمید ۶ / TiO_2)، حاوی ۵٪ وزنی از نانو ذرات TiO_2 ، برای مقاومت در برابر پارگی است و مدول، نسبت به ماتریکس خالص پلی آمید ۶، به



شکل ۴- اصلاح نانو ذرات TiO_2 با MPS، پیوند آن با زنجیر پلی استیرن و استفاده از کاتالیزگر (فریدل - کرافتس) برای همبسیارش با پلی پروپیلن [۱۲].

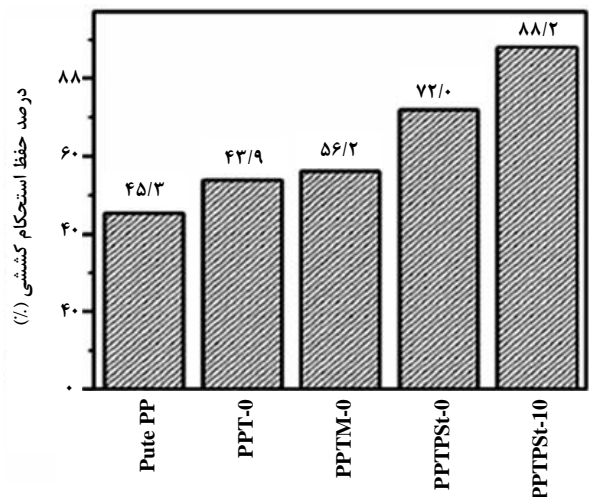
1. Grafting From
2. Elasticity
3. Zhu
4. Yang
5. Friedel - Crafts

نورکاتالیزگری نانو ذرات TiO_2 ، برای رفع آلودگی استفاده می‌شود [۱۳].

اسرای ونق^۲ و همکارانش از مخلوط کردن مستقیم هگزانوفیک اسید (HA60%)، آب مقطر و نانو ذرات TiO_2 ، ترکیبی به دست آوردند که دارای فعالیت نورکاتالیزگری خوبی بود. آنها در این کار از دو نوع، نانو ذرات تیتانیم اکسید آناتاس^۳ (An) و دگوسا^۴ (P_{25}) استفاده کردند. این تیم پژوهشی فعالیت نورکاتالیزگری لاستیک‌های حاوی An و P_{25} و همچنین فعالیت نورکاتالیزگری این دو نوع، نانو ذره خالص را در تجزیه متیلن آبی^۵ (MB) بررسی کردند. نتایج بررسی نورکاتالیزگری این ترکیبات در جدول (۱) آمده است. همانگونه که در جدول مشاهده می‌شود، لاستیک حاوی An (Imp - An) بهتر از لاستیک حاوی P_{25} (Imp - P_{25}) می‌تواند MB را تجزیه کند. به طوری که پس از مدت ۵ ساعت، Imp - An، ۹۹/۶۷٪ از متیلن آبی را تجزیه می‌کند. در حالی که Imp - P_{25} در همین مدت زمان ۹۵/۵۴٪ از متیلن آبی را تجزیه کرده است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که فعالیت نورکاتالیزگری An، بیشتر از فعالیت نورکاتالیزگری P_{25} می‌باشد.

در جدول (۱) مشاهده می‌شود که در ۳ ساعت اول آزمایش، نانو پودرهای خالص An و P_{25} فعالیت نورکاتالیزگری بهتری را در مقایسه با لاستیک‌های حاوی این نانو ذرات نشان می‌دهند. ولی این نانو پودرها بعد از گذشت ۳ ساعت فعالیت نورکاتالیزگری خود را از دست می‌دهند و دیگر قابل استفاده نیستند. در حالی که فعالیت نورکاتالیزگری (Imp - An) و (Imp - P_{25}) برگشت‌پذیر می‌باشند و می‌توان چندین بار از آنها استفاده کرد.

آنها همچنین فعالیت نورکاتالیزگری (Imp - An) و (Imp - P_{25})، را در pHهای مختلف بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش pH محیط، فعالیت نورکاتالیزگری این ترکیبات نیز افزایش می‌یابد. نتایج این بررسی در جدول (۲) آمده است. همانطور که در این جدول دیده می‌شود، با افزایش pH، ترکیب (Imp - An)، فعالیت نورکاتالیزگری بهتری را در مقایسه با ترکیب (Imp - P_{25})، نشان می‌دهد. به طوری که ترکیب (Imp - An)، در $pH = 8$ ، و پس از گذشت مدت ۵ ساعت تقریباً تمام (۹۹/۸۹٪) متیلن آبی، را تجزیه می‌کند.



شکل ۵- استحکام در برابر کشش برای نمونه‌های مختلف پس از ۱۵ روز هوا دهی [۱۲].

همانگونه که در نمودار مشاهده می‌شود، پلی پروپیلن خالص، استحکام اندکی در برابر کشش از خود نشان می‌دهد (۴۵/۳٪). ولی با افزودن نانو ذرات TiO_2 به ماتریکس بسیار، استحکام در برابر کشش نیز افزایش می‌یابد. بیشترین استحکام در برابر کشش، وقتی مشاهده می‌شود که، نانو ذرات TiO_2 ، پس از اصلاح با MPS، به وسیله زنجیرهای پلی استیرن، پیوند می‌شوند. به طوری که استحکام در برابر کشش، برای نمونه‌های $PPTPS-0$ و $PPTPS-10$ ، به ترتیب به ۷۲٪ و ۸۸/۲٪ افزایش می‌یابد. بالاتر بودن مقدار استحکام در برابر کشش، برای نمونه $PPTPS-10$ ، به این علت است که، استفاده از کاتالیزگر (فریدل - کرافتس) باعث پراکندگی بهتر ($PS-g-TiO_2$)، در ماتریکس بسیار شده است. با بهبود پراکندگی نانو ذرات TiO_2 ، در ماتریکس بسیار، برهمکنش بین این نانو ذرات و زنجیرهای بسیاری نیز افزایش می‌یابد که در نهایت به بهبود هر چه بیشتر خواص مکانیکی منجر می‌شود.

۲-۳ فعالیت نورکاتالیزگری

نانو ذرات TiO_2 ، دارای فعالیت نورکاتالیزگری^۱ است و با جذب نور فرابنفش با طول موج کمتر از ۳۹۰ nm فعال می‌شود. این نانو ذرات با جذب نور فرابنفش، اکسیژن‌های فعال (O_2^* ، HO^* و HOO^*) تولید می‌کنند. اکسیژن‌های فعال تولید شده باعث اکسایش مواد جذب سطحی شده بر روی نانوذرات TiO_2 می‌شوند. از فعالیت

1. Photocatalytic Activity

2. Sriwong
3. Anatase
4. P25- Degussa
5. Methylene Blue (MB)

جدول ۱- فعالیت نورکاتالیزگری $An, P_{25}, Imp - An$ و $Imp - P_{25}$ در مدت ۱ تا ۵ ساعت [۱۵].

| درصد تخریب MB در مدت ۱ تا ۵ ساعت | | | | | نمونه |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|----------------------|
| ساعت ۵ | ساعت ۴ | ساعت ۳ | ساعت ۲ | ساعت ۱ | |
| - | - | ۹۳/۳۶ | ۹۸/۱۶ | ۹۹/۳۳ | آناتاس (پودر) |
| - | - | ۹۹/۶۷ | ۹۹/۳۷ | ۹۶/۱۰ | P_{25} (پودر) |
| ۹۹/۶۷ | ۹۸/۷۸ | ۹۶/۲۰ | ۶۸/۳۵ | ۶۸/۳۵ | لاستیک حاوی An |
| ۹۵/۲۴ | ۹۳/۴۸ | ۹۰/۶۶ | ۸۰/۶۳ | ۶۶/۲۹ | لاستیک حاوی P_{25} |

جدول ۲- فعالیت نورکاتالیزگری $Imp - An$ و $Imp - P_{25}$ در pHها و مدت‌های مختلف [۱۴].

| ساعت ۵ | ساعت ۴ | تخریب MB ساعت ۳ | ساعت ۲ | ساعت ۱ | pH محلول MB | کاتالیزگر |
|--------|--------|--------------------|--------|--------|-------------|----------------------|
| ۹۸/۰۸ | ۹۶/۸۱ | ۹۰/۰۵ | ۶۶/۲۴ | ۳۶/۶۱ | ۳ | لاستیک حاوی An |
| ۹۸/۸۶ | ۹۷/۵۹ | ۹۲/۳۷ | ۸۱/۳۱ | ۶۱/۱۲ | ۵ | |
| ۹۹/۶۷ | ۹۸/۷۹ | ۹۶/۲۰ | ۸۸/۲۶ | ۶۸/۳۵ | ۶/۸۶ | |
| ۹۹/۸۹ | ۹۸/۹۸ | ۹۸/۱۶ | ۹۲/۱۴ | ۷۴/۵۶ | ۸ | |
| ۴۷/۶۵ | ۳۸/۴۶ | ۳۲/۶۷ | ۲۱/۱۷ | ۱۲/۲۳ | ۳ | لاستیک حاوی P_{25} |
| ۸۱/۳۲ | ۷۲/۵۹ | ۶۲/۴۸ | ۵۲/۷۳ | ۳۷/۵۴ | ۵ | |
| ۹۵/۲۴ | ۹۳/۴۸ | ۹۰/۶۶ | ۸۰/۶۳ | ۶۶/۲۹ | ۶/۸۶ | |
| ۹۷/۸۳ | ۹۵/۶۱ | ۹۳/۱۲ | ۸۲/۶۷ | ۶۸/۱۶ | ۸ | |

۳-۳ ریخت‌شناسی

به علت سطح گسترده نانو ذرات TiO_2 ، برهمکنش بین این نانو ذرات و زنجیرهای بسپاری، قویتر از برهمکنش بین زنجیرهای بسپاری است. همین امر سبب می‌شود تا تحرک زنجیرهای بسپاری در اطراف نانو ذرات TiO_2 ، کاهش یابد. کاهش تحرک زنجیرها به طور مؤثری بر ریخت‌شناسی بسپار تأثیر می‌گذارد و باعث کاهش بلورینگی بسپار می‌گردد [۱۵].

چیانق^۱ و همکارانش نانو چندسازه (پلی ایمید / TiO_2)، را تهیه کردند. آنها پس از بررسی ریخت‌شناسی این نانو چندسازه اعلام داشتند، که بلورینگی نانو چندسازه (پلی ایمید / TiO_2)، نسبت به

ماتریکس خالص پلی ایمید، کاهش یافته است. البته کاهش بلورینگی در حضور نانو ذرات پرکننده برای سایر نانو چندسازه‌ها نیز گزارش شده است [۱۷ و ۱۶].

۳-۴ خواص نوری

نانو ذرات TiO_2 ، به مفهوم واقعی نور را پراکنده نمی‌کنند، بلکه در طول موج‌های مرئی تا فرابنفش، نور را به شدت جذب می‌کنند و در طول موج مرئی، شفافیت خوبی دارند. یوشیدا^۲ و همکارانش نانو چندسازه (پلی ایزوپرن / TiO_2)، را با ۴٪ وزنی نانو ذرات TiO_2 ، و با روش (سل - ژل) تهیه کردند. آنها خواص

2. Yoshida

1. Chiang

به ماتریکس این بسپارها می‌توانند، ثابت دی الکتریک سیستم را افزایش دهند [۱۹].

نانو چندسازه‌های بسپاری TiO_2 ، به دلیل ثابت دی الکتریک بالا در صنایع الکتریکی و الکترونیکی کاربرد پیدا کرده اند. از جمله این کاربردها می‌توان به ساخت نمایشگرهای بزرگ، تراشه‌های ذخیره فرکانس‌های رادیویی مشخص و ساخت خازن‌هایی با ذخیره انرژی بالا و تخلیه سریع جریان الکتریکی اشاره کرد.

چیانق و همکارانش با مطالعه بر روی نانو چندسازه (پلی ایمید / TiO_2)، اعلام داشتند که بر حسب مقدار TiO_2 پراکنده شده در ماتریکس بسپار، ثابت دی الکتریک بین $3/9 - 3/2$ افزایش می‌یابد [۲۰].

فترزاد و همکارانش فیلم‌هایی با ضخامت‌های مختلف از نانو چندسازه (پلی استیرن / TiO_2) را تهیه و ثابت دی الکتریک آنها را بررسی کردند. آنها به این نتیجه دست یافتند که با افزایش ضخامت فیلم نانو چندسازه، ثابت دی الکتریک آن کاهش می‌یابد. نتایج این بررسی در جدول (۳) آمده است.

جدول ۳- تغییر ثابت دی الکتریک با ضخامت فیلم، نانو

چندسازه پلی استیرن / TiO_2 [۲۱].

| ضخامت فیلم (μm) | ثابت دی الکتریک (KHz) |
|------------------------|-----------------------|
| ۰/۵ | $9/4 \pm 1$ |
| ۰/۸۷ | $8/2 \pm 0/2$ |
| ۱/۲۵ | $8/0 \pm 0/2$ |

۴- نتیجه‌گیری

نانو چندسازه‌های بسپاری TiO_2 ، نسبت به ماتریکس خالص بسپارخواص مکانیکی بهتری نشان می‌دهند. این بهبود خواص، زمانی محسوس تر است که، نانو ذرات TiO_2 ، قبل از افزایش به ماتریکس بسپار به وسیله یک اصلاح‌کننده مناسب اصلاح سطحی شوند. اصلاح نانو ذرات TiO_2 ، علاوه بر ایجاد سازگاری بین فازی، بین ماتریکس آلی آبگریز و نانو ذرات TiO_2 آبدوست، به پراکندگی بهتر نانو ذرات در ماتریکس بسپار نیز کمک می‌کند.

نانو چندسازه‌های بسپاری TiO_2 ، دارای فعالیت نورکاتالیزگری می‌باشند. از این خصلت آنها می‌توان برای رفع آلودگی‌های ایجاد

نوری این نانو چندسازه را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که، انتقال نوری نانو ذرات پراکنده شده در ماتریکس پلی ایزوپرن، به میزان $1/41$ (db / cm) کاهش یافته است.

آنها برای مقایسه، چندسازه سنتی (پلی ایزوپرن / TiO_2)، را تهیه کردند. در اثر مخلوط کردن پلی ایزوپرن با میکرو ذرات TiO_2 ، سیستم زرد رنگ پلی ایزوپرن بی رنگ شد. علت این امر، آن است که، میکرو ذرات TiO_2 ، نور را پراکنده می‌کنند و نور نمی‌تواند به آسانی درون سیستم نفوذ کند و ایجاد رنگ نماید. در نهایت، میزان شکست نور برای نانو چندسازه (پلی ایزوپرن / TiO_2)، حاوی $4/4$ وزنی از نانو ذرات پراکنده، $1/56$ (db / cm) محاسبه شد که اندکی بیشتر از مقدار محاسبه شده برای پلی ایزوپرن خالص است [۱۸].

چیانق و همکارانش نیز خواص نوری نانو چندسازه (پلی ایزوپرن / TiO_2) را بررسی کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که، نانو چندسازه (پلی ایزوپرن / TiO_2)، تا $40/4$ وزنی از نانو ذرات پراکنده، شفافیت نوری خوبی را نشان می‌دهد.

نانو ذرات TiO_2 ، در اندازه $40 - 10$ nm و با درصد وزنی $30 - 5$ پراکندگی خوبی را در ماتریکس بسپار نشان می‌دهند. در طیف سنجی (مرئی - فرابنفش)، باند جذبی مشخص برای پلی ایزوپرن در طول موج‌های کمتر از 400 nm نانو متر مشاهده می‌شود. همچنین برای نانو چندسازه (پلی ایزوپرن / TiO_2)، حاوی $5/4$ وزنی از نانو ذرات TiO_2 ، نوار جذبی در طول موج‌های مشابه با پلی ایزوپرن خالص دیده می‌شود. وقتی که مقدار نانو ذرات TiO_2 ، در ماتریکس پلی ایزوپرن، 10 یا بیشتر از 10 درصد وزنی باشد، در طیف سنجی (مرئی - فرابنفش) نوار جذبی قوی در طول موج‌های بالاتر از 450 nm مشاهده می‌گردد. بر اساس نتایج طیف سنجی (مرئی - فرابنفش) انتظار می‌رود که هر چه مقدار و اندازه نانو ذرات TiO_2 ، کوچکتر باشد، شفافیت بیشتری برای نانو چندسازه حاصل گردد [۱۶].

۳-۵- خواص الکتریکی

بسپارهای پُر کاربرد نظیر پلی استیرن و پلی متیل متاکریلات، ثابت دی الکتریک پایینی دارند (به ترتیب $K=2/6$ و $K=3/12$). بنابراین کاربرد این بسپارها به صورت خالص در صنایع الکتریک و الکترونیک چندان مطلوب نخواهد بود. نانو ذرات TiO_2 ، با داشتن ثابت دی الکتریک بالا ($K_{Rutile} = 114$ و $K_{Anatase} = 31$) در صورت افزوده شدن

1. Fetters

- energy storage and dissipation in a discrete dislocation plasticity analysis of static friction", *Materi. Sci. Eng. A.*, 1, 393, (2005).
- [8] Petrovicova, E.; Knight, R.; Twardowski, T. E.; "Nylon 11/silica nanocomposite coatings applied by the HVOF process. I. Microstructure and morphology", *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 1684, (2000).
- [9] Brinker, C.; Scherer, G.; "Physics and Chemistry of Sol-Gel Science Processing", Academic Press, Toronto., (1990).
- [10] Kichelbick, G.; "Preparation and properties of polymer/zinc oxide nanocomposites using functionalized zinc oxide quantum dots", *Prog. Polym. Sci.*, 28, 83, (2003).
- [11] Zhu, M.; Xing, Q.; Adler, H.-J.; "Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating", *Macromol. Symp.*, 210, 251, (2004).
- [12] Xu, L.; Yang, M.; "In situ compatibilization of polypropylene and polystyrene-grafted nano-sized TiO₂ in the presence of Friedel-Crafts catalyst", *Mater. Letters.*, 62, 2607-2610, (2008).
- [13] Yu, G.J.; Zhao, X.J.; Zhao, Q.N.; "PZT thin films with preferred-orientation induced by external stress", *Thin Solid Films.*, 379, 70, (2000).
- [14] Sriwong, C.; Wongnawa, S.; Patarapaiboolchia, O.; "Photocatalytic activity of rubber sheet impregnated with TiO₂ particles and its recyclability", *Catalysis Communications.*, 9, 213-218, (2008).
- [15] Ma, D.; Akpalu, Y. A.; Schadler, L. S.; "Effect of titania nanoparticles on the morphology of low density polyethylene", *J. Polym. Sci. B.*, 43, 488, (2005).
- [16] Chiang, P. C.; Whang, W. T.; "Nanocomposites based on layered silicate and miscible PVDF/PMMA blends: melt preparation, nanophase morphology and rheological behaviour", *Polymer.*, 44, 2249, (2003).
- [17] Wang, K.H.; Choi M.H.; Koo, C.M.; Xu, M.; Chung, I.J.; Jang, M.C.; Choi, S.W.; Song, H.H.; "Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite prepared by melt intercalation", *J Polym Sci. B*, 40, 1454-1463, (2002).
- [18] Yoshida, M.; Lal, M.; Deepark-Kumar, N.; Prasad, P. N.; "TiO₂ nano-particle-dispersed polyimide composite optical waveguide materials through reverse micelles", *J. Mater. Sci.*, 32, 4047, (1997).
- [19] Roberts, s.; "Dielectric Constants and Polarizabilities of Ions in Simple Crystals and Barium Titanate", *Phys. Rev.*, 76, 1215, (1949).
- [20] Chiang, P. C.; Whang, W. T.; Tsai, M. H.; Wu, S. C.; "Physical and mechanical properties of polyimide/titania hybrid films", *Thin solid film.*, 359, 447-448, (2004).
- [20] Fetters, L.; Hadjichristidis, N.; Lindler, J.; Mays, J.; "Molecular-Weight Dependence of Hydrodynamic and Thermodynamic Properties for Well-Defined Linear-Polymers in Solution", *J. Phys. Chem. Ref.*, 23, 619-640, (1994).

شده توسط صنایع استفاده کرد. نکته قابل توجه دیگر این است که فعالیت نورکاتالیزگری نانو چندسازه‌های بسیاری TiO₂، برگشت‌پذیر است و می‌توان چندین بار از آنها استفاده کرد، در حالی که پودر خالص نانو ذرات TiO₂، پس از مدتی استفاده، فعالیت نورکاتالیزگری خود را از دست می‌دهد.

به دلیل سطح گسترده نانو ذرات TiO₂، برهمکنش بین این نانو ذرات و زنجیره‌های بسیاری قویتر از برهمکنش بین زنجیره‌های بسیاری است. همین امر سبب می‌شود تا تحرک زنجیره‌های بسیاری در اطراف نانو ذرات TiO₂، کاهش یابد. کاهش تحرک زنجیره‌های بسیاری به طور مؤثری بر ریخت‌شناسی بسیار تأثیر می‌گذارد و باعث کاهش بلورینگی بسیار می‌شود.

نانو ذرات TiO₂، به مفهوم واقعی نور را پراکنده نمی‌کنند. بلکه آنها نور با طول موج‌های مرئی تا فرابنفش را به شدت جذب می‌کنند. نانو ذرات TiO₂، در طول موج‌های مرئی، شفافیت خوبی دارند. بر اساس نتایج طیفسنجی (مرئی - فرابنفش) هر چه مقدار و اندازه نانو ذرات TiO₂، در ماتریکس بسیار کمتر باشد، شفافیت نوری نانو چندسازه حاصل نیز بیشتر است.

نانو ذرات TiO₂، ثابت دی‌الکتریک بالایی دارند. بنابراین نانو چندسازه‌های بسیاری TiO₂، در مقایسه با ماتریکس بسیار خالص، ثابت دی‌الکتریک بالاتری خواهند داشت. با توجه به این نکته از نانو چندسازه‌های بسیاری TiO₂، در صنایع الکترونیکی و الکترونیکی استفاده می‌شود.

مراجع

- [1] Mark, J. E.; "Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics", *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2905, (1996).
- [2] Wen, J.; Wilkes, G. L.; "Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrids Formed Between Conducting Polymers and Crystalline Antimonic Acid", *Chem. Mater.*, 8, 1667, (1996).
- [3] Calvert, P.; Ebbesen, T.W.; "Carbon Nanotubes", CRC Press, Ed.; Boca Raton., (1992).
- [4] Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P.; Eds.; "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications, Topics of Applied Physics", Springer-Verlag, Heidelberg., 80, (2001).
- [5] Blumstein, A.; "Polymerization of adsorbed monolayer. Preparation of the clay-polymer complex", *J. Polym. Sci. Part A.*, 3, 2653, (1965).
- [6] Saujanya, C.; Radhakrishnan, S.; "Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite", *Polymer.*, 42, 6723, (2001).
- [7] Jordan, J.; Jacob, K. I.; Jasink, I.; "Size dependence of