

تهیه، شناسایی و بررسی رفتار تخریب حرارتی نانوکامپوزیت هسته-پوسته کوپلیمر (متیل متاکریلات-N-ایزوپروپیل آکریل آمید)/سولفید کادمیم

ژیلا اصغری^۱، گلشاد خوجه^{۱*} و رحیم لطفی اوریمی^۲

۱- دانشگاه گلستان گرگان، دانشکده شیمی

۲- دانشگاه گلستان گرگان، دانشکده فیزیک

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۱۰/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۱۲/۲۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۲/۰۴

چکیده

نانوکامپوزیت کوپلیمر (متیل متاکریلات-N-ایزوپروپیل آکریل آمید)/سولفید کادمیم به روش پلیمریزاسیون امولسیون بدون سورفاکتانت تهیه شد. نخست یون‌های Cd^{2+} به N-ایزوپروپیل آکریل آمید و متیل متاکریلات کئوردینه شدند. پس از افزودن آغازگر و حرارت دادن سیستم واکنش، N-ایزوپروپیل آکریل آمید هموپلیمر یا با متیل متاکریلات کوپلیمر شدند. سپس با آزاد شدن یون‌های سولفید از تیواستامید، در اثر واکنش یون‌های Cd^{2+} با S^{2-} آزاد شده توسط تیواستامید (TAA)، سولفید کادمیم در سطح ذرات کوپلیمر تشکیل شد. طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) پلیمر شدن مونومرها و کئوردینه شدن یون کادمیم به گروه‌های $C=O$ و $N-H$ را تایید کرد. ساختار و مورفولوژی نانوکامپوزیت تهیه شده با پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. الگوی پراش اشعه X نانوکامپوزیت تهیه شده، تشکیل فاز مکعبی CdS را نشان داد و اندازه نانوذرات CdS با استفاده از رابطه دبی-شرر $3/26$ نانومتر بدست آمد. تصاویر TEM ساختار هسته-پوسته را برای نانوکامپوزیت کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات)/سولفید کادمیم را نشان داد. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت نسبت به کوپلیمر ۴۷ درصد افزایش نشان می‌دهد. بیشتر بودن پایداری گرمایی نانوکامپوزیت در مقایسه با کوپلیمر مؤید برهمکنش نانوذرات سولفید کادمیم با زنجیر کوپلیمر و تشکیل نانوذرات با ساختار هسته-پوسته است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، نانوذرات سولفید کادمیم، سورفاکتانت، پایداری حرارتی.

۱- مقدمه

افزون بر داشتن خواص هر یک از اجزاء بدلیل داشتن گروه‌های عاملی متفاوت و وجود آثار هم‌افزایی در ساختار اجزای آنها خواص جدیدی را نشان می‌دهند که مشخصه هیچ یک از اجزای آنها به تنهایی نیست [۸-۱]. همچنین حضور نانوذراتی به صورت ساختار هسته-پوسته با توجه به قابلیت‌های بالا همچون افزایش پایداری شیمیایی و گرمایی، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است.

امروزه نانوکامپوزیت‌های هیبرید آلی-معدنی با داشتن همزمان مزایای فاز آلی (انعطاف‌پذیری، وزن سبک، ضربه‌پذیری بالا و فرآیندپذیری بالا) و فاز معدنی (مقاومت مکانیکی بالا، پایداری شیمیایی، پایداری گرمایی و خواص نوری خوب) بسیار مورد توجه می‌باشند. این ترکیبات

*عهده‌دار مکاتبات: گلشاد خوجه

نشانی: گلستان، دانشگاه گلستان، دانشکده شیمی

تلفن: ۰۱۷۱-۲۲۵۴۲۶۰، دورنگار: ۰۱۷۱-۲۲۵۴۲۶۰، پست الکترونیکی: g.golshadkhoje@yahoo.com

کادمیم از طریق کربن دی‌سولفید به عنوان منبع گوگرد بوسیله فرآیند هیدروترمال سنتز کرده‌اند. هر چند تحقیقات بسیاری بر روی نانوکامپوزیت‌های پلیمر/سولفید کادمیم در صد سال گذشته و به خصوص در دهه اخیر انجام شده است ولی همچنان تهیه این نانوکامپوزیت‌ها با خصوصیات اصلاح شده مورد نیاز صنایع مختلف در دنیا می‌باشد. در این پژوهش، نانوکامپوزیت هسته-پوسته کوپلیمر (متیل متاکریلات-N-ایزوپروپیل آکریل آمید)/سولفید کادمیم به روش پلیمریزاسیون امولسیون بدون سورفکتانت در حضور یون‌های Cd^{2+} به صورت درجا (in situ) سنتز شده و پایداری حرارتی آن مورد مطالعه قرار گرفته است. با کنتر دینه شدن یون‌های Cd^{2+} به اتم‌های نیتروژن و اکسیژن در N-ایزوپروپیل آکریل آمید و متیل متاکریلات، پس از افزودن آغازگر واکنش، این دو مونومر هموپلیمر با یکدیگر کوپلیمر می‌شوند. از امولسیون ذرات کوپلیمر پایدار، به عنوان الگو برای سنتز کوپلیمر/CdS استفاده شد و پس از افزودن تیواستامید (TAA) و حرارت دادن سیستم واکنش، در اثر واکنش یون‌های Cd^{2+} با S^{2-} آزاد شده توسط TAA، نانوذرات CdS در روی سطح نانوذرات کوپلیمری (واقع در هسته) به عنوان پوسته تشکیل شدند. در این روش، پلی N-ایزوپروپیل آکریل آمید و متیل متاکریلات حاوی یون‌های کادمیم به عنوان سورفکتانت نقش مهمی را در تشکیل امولسیون نانوذرات کوپلیمر پایدار، ایفا می‌کنند. همچنین N-ایزوپروپیل آکریل آمید و متیل متاکریلات تمایل زیادی برای جذب یون‌های Cd^{2+} یا CdS دارند و ذرات پایداری را در محلول ایزوپروپانول تشکیل می‌دهند.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از ایزوپروپانول، متیل متاکریلات (MMA) و N-ایزوپروپیل آکریل آمید (NIPAM) ۲ و ۲- آزوبیس (ایزو بوتیرو نیتریل) (AIBN) استات کادمیم دی‌هیدراته، تیواستامید (TAA) و هیدروکسید سدیم همگی از شرکت Merck آلمان تهیه و بدون آماده‌سازی اولیه استفاده شدند. متیل متاکریلات نیز از شرکت Merck آلمان تهیه و

متناسب با نوع هسته یا پوسته بکار رفته می‌توان آنها را در زمینه‌های گوناگون بکار گرفت [۹]. در طول سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های نیمه رسانا گروه II-VI از قبیل جاسازی نانوذرات سولفید کادمیم در درون ماتریس پلیمری، با توجه به کاربردهای بالقوه‌شان در تبدیل انرژی خورشیدی، سلول‌های فوتوکاتدکتیو، وسایل اپتیکی غیرخطی و فوتوکاتالیستی ناهمگن از مهمترین بررسی‌ها بر روی کامپوزیت‌های پلیمر/معدنی بوده‌اند [۱۰]. نانوذرات نیمه رسانا گروه II-VI، بواسطه اثر محدودیت کوانتومی و افزایش سطح به حجم، خواص فیزیکی منحصر بفرد مانند پهن شدگی گاف نوری، اثر اپتیکی غیرخطی و افزایش بازده نورتابی از خود نشان می‌دهند و اخیراً بطور گسترده در زمینه‌های مختلف علمی و فناوری مانند پزشکی و داروسازی، زیست فناوری، صنایع الکترونیک، محیط زیست و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. از میان ترکیبات نیمه رسانای II-VI، CdS با گاف انرژی مستقیم حدود ۲/۴ eV کاربردهای بیشتری از دیگر فوتوسانها در نواحی مرئی و فروسرخ دارد [۱۱]. گزارش‌های بسیاری برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر/سولفید کادمیم وجود دارد. برای مثال مایسنر و همکارانش اولین سیستم پلیمر/نیمه رسانا را از جاسازی فیزیکی ذرات سولفید کادمیم در غشای پلی‌یورتان تهیه کردند [۱۲]. نانوکامپوزیت CdS/PVK (پلی-N-وینیل کربازول)/سولفید کادمیم توسط وانگ و هرون از طریق فرآیند تجزیه حرارتی پیش ماده $Cd_{10}S_4Ph_{12}$ ساخته شده است [۱۳]. سان و همکارانش نانوبلورهای سولفید کادمیم جاسازی شده در کوپلیمر (استایرن-متیل مالئیک انیدرید) را از واکنش مستقیم یون Cd^{2+} و Na_2S بدست آوردند [۱۴]. با این حال در بسیاری از گزارش‌های قبلی، واکنش ذرات غیرآلی و پلیمریزاسیون بطور جداگانه انجام شده و نیمه هادی‌ها نمی‌توانستند به خوبی در ماتریس پلیمری پراکنده نمی‌شوند. علاوه بر این منابع کالکوزنیدی معمولاً گازهای سمی مانند H_2S و H_2Se بودند که استفاده از آنها در آزمایشگاه دشوار است. بر این اساس لیو و همکارانش [۱۵] نانوکامپوزیت کوپلیمر (پلی-استایرن-وینیل استات)/سولفید کادمیم را بطور همزمان از کوپلیمریزاسیون درجا و واکنش سولفیدی شدن با یون

بازدارنده موجود در آن، بوسیله شستشو با محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال حذف شد.

۲-۲- تجهیزات مورد استفاده

برای تایید وجود سولفید کادمیم در نانوکامپوزیت تهیه شده و بررسی خواص ساختاری از دستگاه پراش اشعه ایکس Bruker مدل D8-Advance موجود در دانشگاه دامغان استفاده گردید. برای آنالیز XRD نمونه اولیه پودر شده و سپس فشرده می‌گردد. طیف‌سنج مادون قرمز Perkin-Elmer برای شناسایی ساختار شیمیایی و نوع گروه‌های عاملی موجود در ساختار نانوکامپوزیت و کوپلیمر تهیه شده استفاده شد. پس از اختلاط نمونه‌های پودری بدست آمده با KBr و تهیه قرص، طیف‌سنجی در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد.

برای بررسی شکل‌شناسی، تعیین اندازه ذرات در ابعاد نانومتر و رسم منحنی توزیع اندازه ذرات نانوکامپوزیت تهیه شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری Zeiss مدل EM10C (با ولتاژ ۸۰ kV ساخت کشور آلمان) استفاده شد. برای تصویربرداری از نانوکامپوزیت، ابتدا نمونه پودری در ایزوپروپانول حل شده سپس به مدت ۱۵ دقیقه با دستگاه التراسونیک بهم زده شد. سپس بر روی شبکه‌های مسی پوشیده شده و خشک شد. پس از آن نمونه توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری تصویربرداری شد. از دستگاه آنالیز افتراقی همزمان TGA/DSC برای بررسی و مقایسه رفتار تخریب حرارتی نانوکامپوزیت و کوپلیمر استفاده شده است. برای اندازه‌گیری‌های گرماسنجی، ۱۲-۱۰ mg از نمونه‌ها در اتمسفر خنثی (نیتروژن) با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط تا دمای 700°C گرما داده شدند. برای تکمیل فرآیند، نمونه‌ها ۵ دقیقه در 700°C تحت اتمسفر اکسیژن قرار گرفتند.

۲-۳- تهیه نانوکامپوزیت هسته-پوسته کوپلیمر

۲-۳-۱- مرحله اول

۸۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول، ۲ گرم نمک استات کادمیم دی‌هیدراته حل شده در مخلوطی از ۲ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲ میلی‌لیتر ایزوپروپانول، ۴/۰۷ گرم N-ایزوپروپیل

آکریل آمید و ۳/۶ گرم متیل متاکریلات در یک بالون سه دهانه ریخته شد. ابتدا، این سیستم واکنش همراه با همزدن در دمای اتاق با جریان آرامی از گاز نیتروژن به مدت ۳۰ دقیقه گازدایی شد. سپس سامانه جهت عمل رفلکس در حمام پارافین قرار گرفت. در ادامه به مدت ۲ ساعت واکنش همراه با همزدن تا دمای 70°C حرارت داده شد. سپس محلول آغازگر (۰/۲ گرم AIBN در ۲۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول) قطره قطره به سیستم واکنش اضافه شد. واکنش به مدت ۱۲ ساعت ادامه یافت و امولسیون کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات) شیری رنگ بدست آمد.

۲-۳-۲- مرحله دوم

مقدار ۰/۸۴ گرم نمک تیواستامید یا TAA (نسبت مولی $\text{TAA}/\text{Cd}^{2+}$ برابر ۱/۵) را در ۱۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول حل کرده و در دمای اتاق قطره قطره به امولسیون کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات) تهیه شده از مرحله اول، اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سیستم واکنش به مدت نیم ساعت در دمای 50°C در حمام پارافین برای انجام عمل رفلکس حرارت داده شد تا امولسیون شیری رنگ به رنگ زرد تبدیل شود. سپس محلول در دمای اتاق سرد شد و برای جدا کردن رسوبات از محلول از سانتریفوژ با دور ۴۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. برای جداسازی ناخالصی‌ها، رسوب چند بار با حلال ایزوپروپانول شسته شد و سپس صاف گردید. پس از خشک شدن رسوب در دمای اتاق در مدت ۳ روز، نمونه جهت آنالیزهای FT-IR، XRD، TEM، PL UV-Vis و TGA آماده شد.

۲-۴- تهیه کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات) به روش پلیمر شدن محلولی

در یک بالن سه دهانه ۸۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول، ۴/۰۷ گرم N-ایزوپروپیل آکریل آمید و ۳/۶ گرم متیل متاکریلات ریخته شد. سپس بالن جهت حرارت غیرمستقیم در حمام پارافین قرار گرفت. ابتدا برای خروج اکسیژن از محیط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق، به واکنش گاز نیتروژن دمیده شد. سپس محلول

ذرات کوپلیمر بوجود می‌آیند. یون‌های Cd^{2+} با بار مثبت در روی سطح ذرات کوپلیمر باعث می‌شوند که ذرات کوپلیمر همدیگر را دفع کنند و به این علت امولسیون پایدار تشکیل می‌شود.

۳-۱- بررسی نتایج FT-IR

طیف FT-IR نانوکامپوزیت هسته-پوسته کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات)/سولفید کادمیم در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک جذبی در ناحیه 1746 cm^{-1} و 1665 cm^{-1} را می‌توان به ترتیب به ارتعاش کششی گروه کربونیل ($\nu C=O$) در متیل متاکریلات و N-ایزوپروپیل آکریل آمید نسبت داد. جذب ظاهر شده در ناحیه 3437 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی N-H آمیدی و نوار ضعیف‌تر در ناحیه 3201 cm^{-1} مربوط به اورتون رزونانس فرمی 1550 cm^{-1} در N-ایزوپروپیل آکریل آمید می‌باشد. پیک جذبی در 1424 cm^{-1} مربوط به گروه $CH(CH_3)$ در N-ایزوپروپیل آکریل آمید می‌باشد. جذب ظاهر شده در ناحیه 1240 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C-O در متیل متاکریلات می‌باشد.

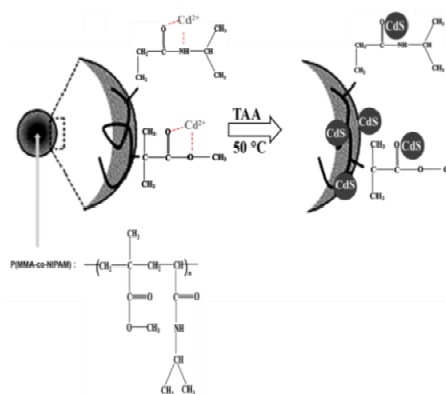
پیک جذبی در ناحیه 1311 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه CH_3 و در ناحیه 2943 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک است. جذب ظاهر شده در ناحیه 758 cm^{-1} (که نوار زنجیر طویل خوانده می‌شود) مربوط به حرکت خمشی گروه CH_2 در یک زنجیر باز با تعداد بیش از ۴ گروه CH_2 می‌باشد. پیک‌های جذبی 265 cm^{-1} و 405 cm^{-1} مربوط به Cd-S [۱۶-۱۸] در آزمایش‌های ما شناسایی نشد. زیرا پیک جذبی 265 cm^{-1} خارج از حد تشخیص ($400-4000$) این آزمون می‌باشد. همچنین Cd-S در 405 cm^{-1} یک پیک بسیار ضعیف را نشان می‌دهد [۱۹-۲۲]. عدم ظاهر شدن پیک جذبی مربوط به ارتعاش کششی باند ($\nu C=C$) در 1630 cm^{-1} کوپلیمر شدن مونومرها را تایید می‌کند.

جذب ظاهر شده در ناحیه 3340 cm^{-1} مربوط به کشش پیوند O-H به علت آب جذب شده در روی سطح CdS می‌باشد. همچنین باند ارتعاشی 1617 cm^{-1} حضور آب را تایید می‌کند.

آغازگر (۰/۲ گرم AIBN در ۲۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول) قطره قطره به سیستم واکنش اضافه شد. پس از ۷ ساعت رفلکس واکنش در دمای 70°C ، رسوب شیری رنگ کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات) بدست آمد. سپس محلول در دمای اتاق سرد شد و برای جدا کردن رسوبات از محلول، از سانتریفوژ با دور 4000 rpm به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. پس از چند بار شستشوی رسوب بدست آمده با حلال ایزوپروپانول، رسوب صاف گردید. پس از خشک شدن رسوب در دمای اتاق به مدت ۳ روز، نمونه جهت آنالیز آماده شد.

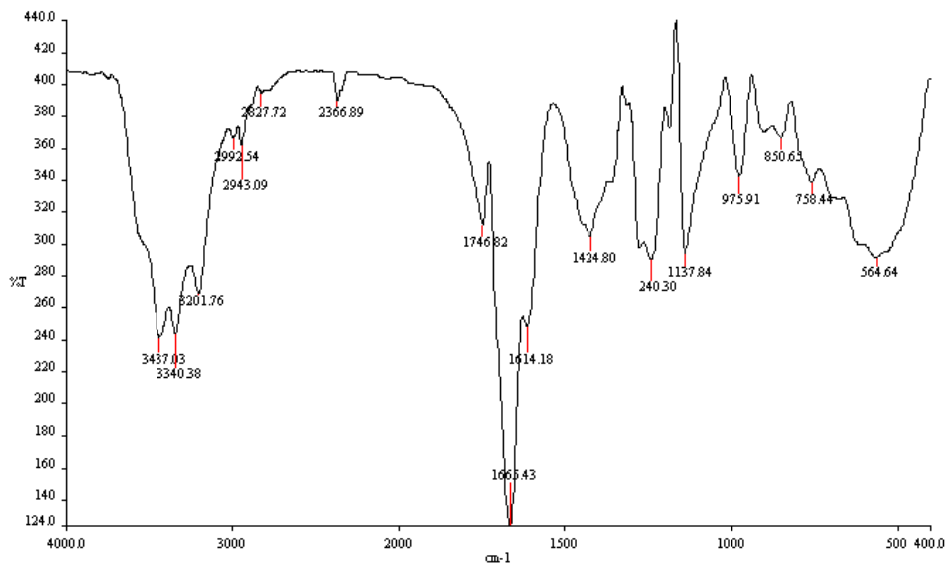
۳-۲ نتایج و بحث

مکانیزم تشکیل ذرات نانوکامپوزیت کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات)/سولفید کادمیم در شکل ۱ نشان داده شده است.

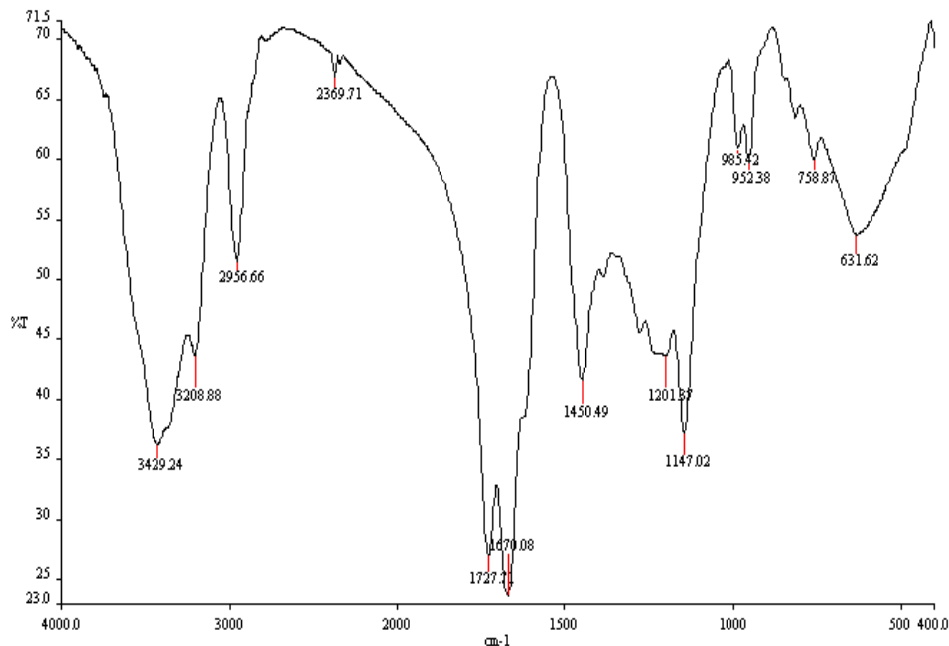


شکل ۱: مکانیزم تشکیل نانوکامپوزیت کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات)/سولفید کادمیم.

نخست یون‌های Cd^{2+} به N-ایزوپروپیل آکریل آمید و متیل متاکریلات کثوردینه می‌شوند. پس از افزودن آغازگر و حرارت دادن سیستم واکنش، N-ایزوپروپیل آکریل آمید هموپلیمر یا با متیل متاکریلات کوپلیمر می‌شود. پلی N-ایزوپروپیل آکریل آمید و متیل متاکریلات به عنوان سورفکتانت عمل می‌کنند و امولسیون از ذرات کوپلیمر پایدار، از طریق پلیمریزاسیون بدست می‌آید. علاوه بر این مقدار زیادی از یون‌های Cd^{2+} کثوردینه شده به N-ایزوپروپیل آکریل آمید و متیل متاکریلات روی سطح



شکل ۲: طیف FT-IR نانوکامپوزیت کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات)/سولفید کادمیم.



شکل ۳: طیف FT-IR کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات).

سولفید کادمیم با گروه‌های C=O و N-H در ماتریس کوپلیمر را تایید می‌کند.

۳-۲- بررسی طیف XRD نانوکامپوزیت

طیف پراش پرتو ایکس مربوط به نانوکامپوزیت بدست آمده در شکل ۴ نمایش داده شده است. در این تصویر

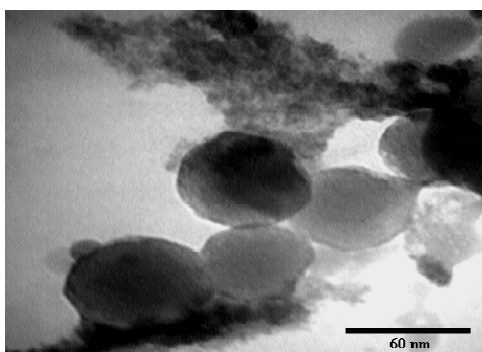
طیف FT-IR کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات) در شکل ۳ نشان داده شده است. با مقایسه طیف‌های FT-IR نانوکامپوزیت و کوپلیمر به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود که پیک‌های نانوکامپوزیت نسبت به کوپلیمر خالص شیف‌ت یافتند. در نتیجه این جابجایی، برهمکنش (کئوردیننه شدن) میان

اندازه نانوذرات سولفید کادمیم با استفاده از رابطه دبی-شرر $3/26$ نانومتر بدست آمده است.

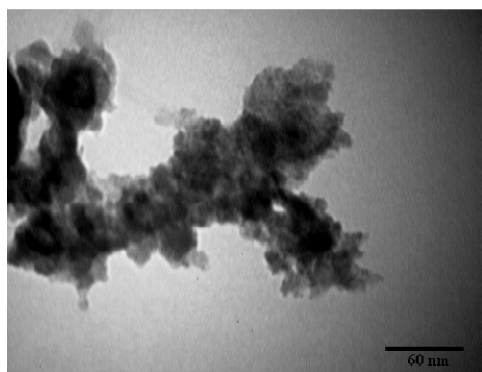
۳-۳- آنالیز TEM

با استفاده از آنالیز TEM می‌توان بطور مستقیم از نانومواد تصویربرداری کرده و اندازه و شکل دانه‌ها را در آن مشاهده کرد. شکل ۵ تصاویر TEM هسته-پوسته نانوکامپوزیت کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات)/سولفید کادمیم را به صورت نقاط تیره و خاکستری که به ترتیب متعلق به هسته کوپلیمر و پوسته کادمیم سولفید است را نشان می‌دهد.

همانطوریکه در شکل مشاهده می‌شود، شکل مورفولوژی ذرات نانوکامپوزیت کروی و اتصال نانوذرات سولفید کادمیم به صورت ذرات ریز بر روی سطح نانوذرات کوپلیمر می‌باشد.



(الف)

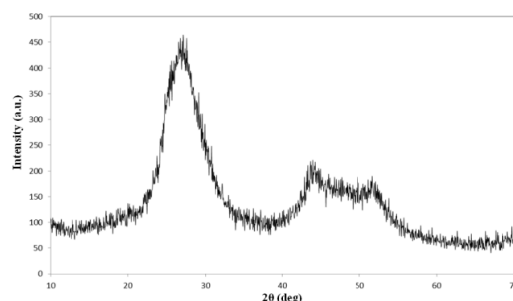


(ب)

شکل ۵: تصاویر TEM، الف و ب) نانوکامپوزیت هسته-پوسته.

شکل ۶ تصاویر TEM و منحنی توزیع اندازه ذرات نانوکامپوزیت تهیه شده را نشان می‌دهد. طبق این منحنی

پیک‌ها بر اساس صفحات بلوری سولفید کادمیم، اندیس‌گذاری شده‌اند. طیف پراش پرتو X نانوکامپوزیت در زاویه‌های (2θ) ، $26/7$ ، $44/1$ و $52/1$ درجه به ترتیب منطبق بر صفحات (111) ، (220) و (311) می‌باشد که بیانگر فاز مکعبی $(10-454)$ می‌باشد. پهن بودن خطوط طیف، از مشخصه‌های مواد نانومتری است. در طیف نانوکامپوزیت پیکی ناشی از ناخالصی مشاهده نشد. که آن نشان دهنده خلوص محصول می‌باشد. ثابت شبکه اندازه‌گیری شده برای نمونه $a=5/818 \text{ \AA}$ می‌باشد که در توافق با $a=5/818 \text{ \AA}$ $(10-458)$ است [۲۳].



شکل ۴: طیف XRD نانوکامپوزیت هسته- پوسته کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات)/سولفید کادمیم.

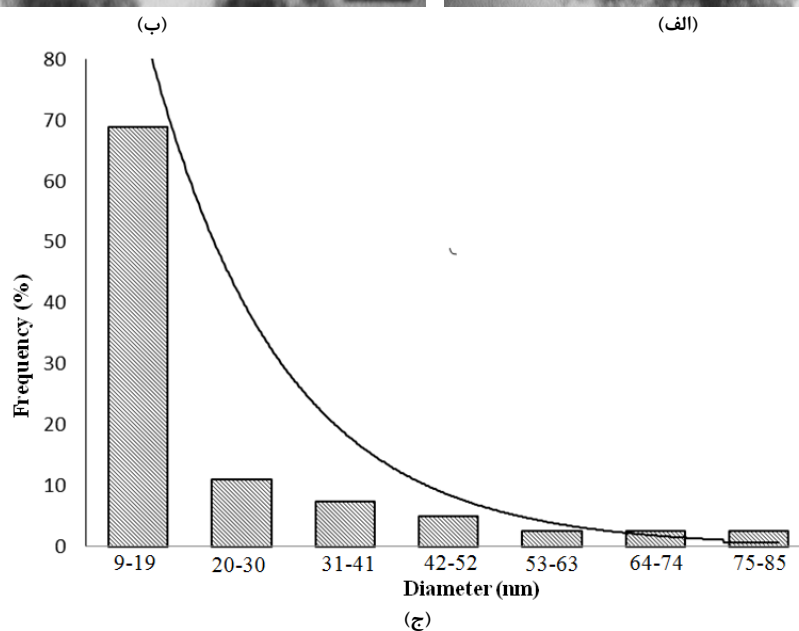
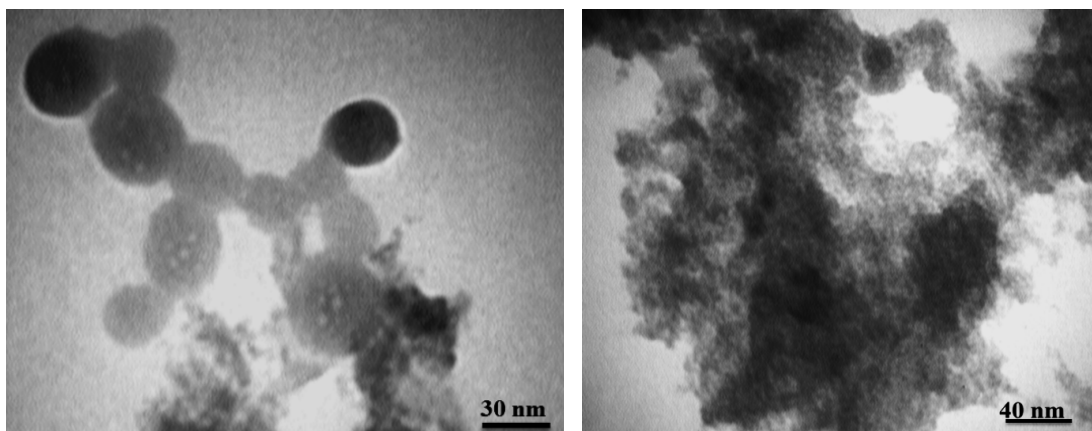
از پهنای نصف ارتفاع پیک دیفراکسیون (111) شکل ۴ با استفاده از معادله دبی-شرر اندازه ذرات سولفید کادمیم تعیین شد [۲۳].

$$D = \frac{0.91\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه D شعاع بلورک‌ها بر حسب نانومتر، λ طول موج پرتو X تابشی (برابر با $0/15406$ نانومتر)، β پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن (بر حسب رادیان) و θ موقعیت پیک (بر حسب رادیان) است. جدول ۱ برخی از مشخصه‌های مربوط به الگوی پراش پرتو X نانوکامپوزیت حاصل را نشان می‌دهد.

جدول ۱: برخی از مشخصه‌های مربوط به XRD نانوکامپوزیت حاصل.

2θ obs.Max	d (Å) obs.Max	FWHM β	hkl	a=b (Å)
۲۷/۱۱	۳/۲۸۵	۵/۰۱	۱۱۱	۵/۸۱۸



شکل ۶: الف، ب) تصاویر TEM و ج) منحنی توزیع اندازه ذرات نانوکامپوزیت تهیه شده.

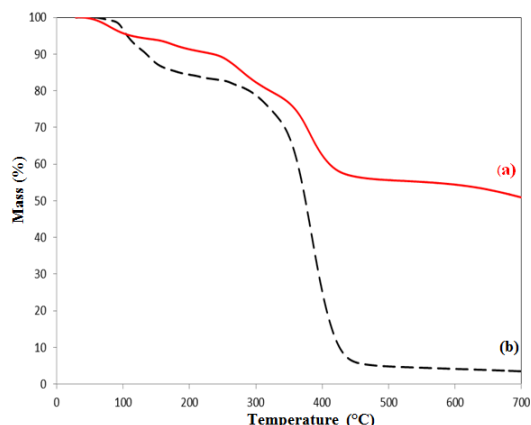
نانوکامپوزیت است و بدلیل نیروهای ایجاد شده بین زنجیره‌های پلیمری و نانوذرات سولفید کادمیم عمل تخریب پلیمر نیازمند انرژی بیشتری است. کاهش وزن ۱۵ درصدی از 100°C تا 340°C در نتیجه تخریب نانوذراتی می‌باشد که در آنها زنجیره‌های پلیمری با نانوذرات سولفید کادمیم به خوبی پوشیده نشده‌اند. کاهش وزن ۲۰ درصدی از 340°C تا 430°C در نتیجه رهائش زنجیره‌های پلیمری از پوسته نانوذراتی است که در آنها هسته (زنجیره‌های پلیمری) برهمکنش ضعیف‌تری با پوسته (نانوذرات سولفید کادمیم) داشته و تخریب آنها می‌باشد. در نهایت آنالیز

و تصاویر TEM بیشتر ذرات (حدود ۷۰ درصد ذرات) اندازه‌ای در محدوده ۹-۱۹ نانومتر دارند.

۳-۴- آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA)

برای بررسی رفتار تخریب حرارتی نانوکامپوزیت تهیه شده آزمون وزن‌سنجی گرمایی انجام شده است. نتایج آزمون وزن‌سنجی گرمایی نانوکامپوزیت کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات)/سولفید کادمیم در شکل ۷ نشان داده شده است. کاهش وزن ۵ درصدی از 50°C تا 100°C در نتیجه تبخیر مولکول‌های آب و حلال باقیمانده ایزوپروپانول ($T_{b,p}=83^{\circ}\text{C}$) در اجزای

پوسته قرار می‌گیرند، این نانوذرات در پوسته به عنوان محافظ عمل کرده و از رسیدن مستقیم و سریع گرما به زنجیره‌های پلیمری جلوگیری می‌کنند. بدین ترتیب، شکستن پیوندهای بین اتمی مولکول‌های پلیمری به انرژی گرمایی بیشتری نیاز پیدا می‌کند. این پایداری را می‌توان به تخریب نشدن ذرات هسته-پوسته‌ای نسبت داد که در آنها زنجیره‌های پلیمری با نانوذرات سولفید کادمیم خوب پوشیده شدند و برهمکنش قوی‌تری با این نانوذرات دارند. در واقع در ذراتی که برهمکنش هسته با پوسته قوی‌تر است بدلیل افزایش جاذبه الکترواستاتیک بین نانوذرات سولفید کادمیم و زنجیره‌های پلیمری، پوسته از استحکام بهتری برخوردار است و از رهايش زنجیره‌های پلیمری جلوگیری می‌کند. اما در ذراتی که این برهمکنش ضعیف‌تر است به علت جاذبه الکترواستاتیک ضعیف‌تر با افزایش دما زنجیره‌های پلیمری از پوسته رها و تخریب می‌گردند.

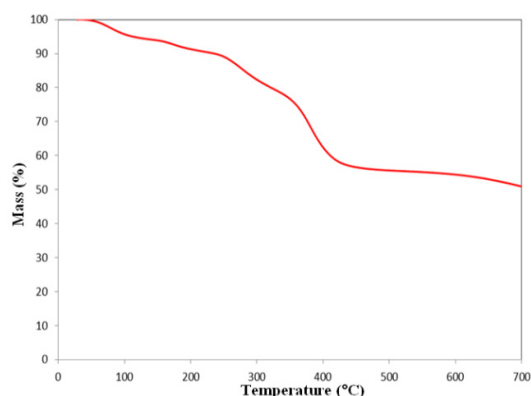


شکل ۸: منحنی مقایسه‌ای TGA، (a) نانوکامپوزیت کاپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات) /سولفید کادمیم و (b) کاپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات).

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوکامپوزیت هسته-پوسته کاپلیمر (متیل متاکریلات-N-ایزوپروپیل آکریل آمید) /سولفید کادمیم به روش پلیمریزاسیون امولسیون بدون سورفاکتانت تهیه شد. طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز پلیمر شدن مونومرها، کتوردینه شدن یون کادمیم به گروه‌های کربونیل C=O و N-H را تایید کرد. پراش اشعه X

TGA، کاهش وزن ۴۴/۵۵ و ۴۹/۰۷ درصدی را به ترتیب در دماهای ۵۲۵ و ۷۰۰ °C نشان می‌دهد. مقدار جرم نهایی باقیمانده تا دمای ۷۰۰ °C در نانوکامپوزیت، ۵۰/۹۳ درصد می‌باشد که بدلیل تخریب نشدن نانوذرات سولفید کادمیم، مقداری از ماتریس کاپلیمری و باقیماندن آنها در نانوکامپوزیت تا دمای ۷۰۰ °C است. دمای بیشینه تخریب، T_{Max} (۳۹۰ °C) دمایی که افت جرم در این دما بیشترین سرعت را دارد و مشتق جرم نسبت به دما حداکثر است، دمای نهایی تخریب و تشکیل زغال، T_s (۴۴۰ °C) دمایی است که تقریباً افت جرمی به پایان رسیده است. شکل ۸ منحنی مقایسه‌ای TGA نانوکامپوزیت تهیه شده و کاپلیمر خالص را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، سرعت تخریب کاپلیمر خالص خیلی سریع‌تر از نانوکامپوزیت است و تخریب نانوکامپوزیت آرام‌تر و با شیب کندتری انجام می‌شود. مقدار جرم نهایی باقیمانده تا دمای ۷۰۰ °C در نانوکامپوزیت، ۵۰/۹۳ درصد و در نمونه کاپلیمر ۳/۴۹ درصد است. این افزایش بدلیل تخریب نشدن نانوذرات سولفید کادمیم (۱۵٪)، مقداری ماتریس کاپلیمری (۳۵/۹۳) و باقیماندن آنها در نانوکامپوزیت تا دمای ۷۰۰ °C است.



شکل ۹: منحنی TGA نانوکامپوزیت کاپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات) /سولفید کادمیم.

در شکل ۸ نانوکامپوزیت تهیه شده نسبت به کاپلیمر خالص پایداری گرمایی بیشتری را نشان می‌دهد. پایداری گرمایی بیشتر نانوکامپوزیت حاصل در مقایسه با کاپلیمر خالص را می‌توان به موارد زیر اشاره کرد. از آنجائیکه زنجیره‌های پلیمری در هسته و نانوذرات سولفید کادمیم در

مراجع

- نانوکامپوزیت تهیه شده، تشکیل CdS در یک فاز مکعبی را نشان داد و اندازه نانوذرات CdS با استفاده از رابطه دبای-شرر ۳/۲۶ نانومتر بدست آمد. تصاویر TEM ساختار هسته-پوسته را برای نانوکامپوزیت کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-متیل متاکریلات)/سولفید کادمیم را نشان داد. شکل ذرات نانوکامپوزیت طبق تصاویر TEM کروی و اتصال نانوذرات سولفید کادمیم به صورت ذرات ریز بر روی سطح نانوذرات کوپلیمر می باشد. همچنین اندازه ذرات با توجه به منحنی توزیع اندازه ذرات بدست آمده از تصاویر TEM، هم اندازه (مونودیسپرس) نیست. طبق این منحنی بیشتر ذرات (حدود ۷۰ درصد ذرات) اندازه‌ای در محدوده ۹-۱۹ نانومتر دارند. مقایسه نتایج وزن سنجی گرمایی نمونه‌ها، مقدار جرم نهایی باقیمانده تا دمای °C ۷۰۰ در نانوکامپوزیت، ۵۰/۹۳ درصد و در نمونه کوپلیمر ۳/۴۹ درصد می باشد. این افزایش دلیل تخریب نشدن نانوذرات سولفید کادمیم (۱۵٪)، مقداری ماتریس کوپلیمری (۳۵/۹۳) و باقی ماندن آنها در نانوکامپوزیت تا دمای °C ۷۰۰ است. پایداری گرمایی بیشتر نانوکامپوزیت تهیه شده در مقایسه با کوپلیمر خالص مربوط به حضور نانوذرات سولفید کادمیم و تشکیل نانوذرات با ساختار هسته-پوسته در نانوکامپوزیت می باشد. نانوکامپوزیت پودری سنتز شده پتانسیل کاربردی در تهیه لایه نازک جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی را دارد که بررسی آن در پژوهش‌های آتی مدنظر است.
- [1] V.N. Manoharan, M.T. Elssesser, D.J. Pine, *Science*, **301**, 2003, 483.
- [2] F. Caruso, *Adv. Mater.*, **13**, 2001, 11.
- [3] A.L. Rogach, D. Nagesha, J.W. Ostrander, M. Giersig, N.A. Kotov, *Chem. Mater.*, **12**, 2000, 2676.
- [4] F. Caruso, M. Spasova, A. Sussha, M. Giersig, R.A. Caruso, *Chem. Mater.*, **13**, 2001, 109.
- [5] A. Imhof, *Langmuir*, **17**, 2001, 3579.
- [6] X.J. Cheng, M. Chen, S.X. Zhou, L.M. Wu, *J. Polym. Sci.*, **44**, 2006, 3807.
- [7] I. Tissot, C. Novat, F. Lefebvre, E. Bourgeat-Lami, *Macromolecules*, **34**, 2001, 5737.
- [8] C.F. Lee, H.H. Tsai, L.Y. Wang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 2005, 342.
- [9] Y. Xia, P. Yang, Y. Wu, B. Mayers, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.*, **15**, 2003, 353.
- [10] N. Sounderya, Y. Zhang, *Journal of Biomedical Engineering*, **1**, 2008, 34.
- [11] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, *Chem. Phys. Lett.*, **96**, 1983, 34.
- [12] Y. Wang, N. Herron, *Chemical Physics Letters*, **200**, 1992, 71.
- [13] L.D. Sun, X.F. Fu, M.W. Wang, C.H. Liu, C.S. Liao, C.H. Yan, *Journal of Luminescence*, **87**, 2000, 538.
- [14] S.H. Liu, X.F. Qian, J. Yin, H.A. Xi, Z.H. Huang, Z.K. Zhu, *Materials Science and Engineering*, **98**, 2003, 99.
- [15] F.M. Pavel, R.A. Mackay, *Langmuir*, **16**, 2000, 8568.
- [16] B. Simmons, S. Li, V.T. John, G.L. McPherson, C. Taylor, D.K. Schwartz, K. Maskos, *Nano Letters*, **2**, 2002, 1037.
- [17] B.A. Korgel, H.G. Monbouquette, *Langmuir*, **16**, 2000, 3588.
- [18] D. Wu, X. Ge, Z. Zhang, M. Wang, S. Zhang, *Langmuir*, **20**, 2004, 5192.
- [19] T.P. Martin, H. Schaber, *Acta. Part A: Molecular Spectroscopy*, **38**, 1982, 655.
- [20] E. Manoj, K. Wankhede, K. Haram. Santosh, *Chem. Mater.*, **15**, 2003, 1296.
- [21] H. Du, G.Q. Xu, W.S. Chin, L. Huang, W. Ji, *Chem. Mater.*, **14**, 2002, 4473.
- [22] A.A. Rafati, A.R. Afraz Borujeni, M. Najafi, A. Bagheri, *Materials Characterization*, **62**, 2011, 9.
- [23] C. Song, G. Gu, Y. Lin, H. Wang, Y. Guo, X. Fu, Z. Hu, *Mater. Res. Bull.*, **38**, 2003, 917.