

## نانو الماس و نانو چندسازه‌های بسپاری آن

میثم باریکانی<sup>۱</sup>، محمدرضا کلانی<sup>۲</sup>، سعیده مزینانی<sup>۳</sup>، مهدی باریکانی<sup>۴\*</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب

۲- استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی قم

۳- استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۴- استاد مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۶/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۹/۱۶

پیام نگار: M.Barikani@ippi.ac.ir

### چکیده

در سالهای اخیر استفاده از نانو الماس برای بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و سایشی بسپارهای مختلف، مورد توجه ویژه قرار گرفته است. در این مقاله مروری تشکیل الماس و نانوالماس در طبیعت، تولید مصنوعی نانو الماس و سنتز و تهیه نانو چندسازه‌های بسپاری آن با توجه به مطالعات و تحقیقات انجام شده مختصراً بررسی شده‌اند. تحقیقات نشان داده‌اند که در بیشتر این نانو چندسازه‌ها، خواص مکانیکی، گرمایی و سایشی با افزوده شدن نانو الماس بهبود پیدا کرده است. مثلاً، با افزودن ۵٪ نانو الماس، استحکام کششی پلی وینیل الکل از ۹۵ مگاپاسکال به ۱۲۴ مگاپاسکال و مدول کششی آن از ۳/۷ گیگاپاسکال به ۱۰/۶ گیگاپاسکال افزایش یافته است. در نانو چندسازه‌های اپوکسی نیز افزودن نانو الماس، استحکام کششی را به میزان ۲۰٪ افزایش داده است. افزودن ۵٪ نانو الماس دمای تخریب گرمایی آلیاژ پلی پروپیلن و الاستومر اتیلن پروپیلن دی آن مونومر را نیز به مقدار ۴۶ درجه سلسیوس افزایش داده است. افزایش تنها ۱٪ نانو الماس به الاستومر پلی یورتان و ۳٪ به لاستیک موجب بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و سایشی فیلم‌های آنها شده است.

**کلیدواژه‌ها:** الماس، نانو چندسازه، خواص مکانیکی، مقاومت گرمایی، مقاومت سایشی

### ۱- مقدمه

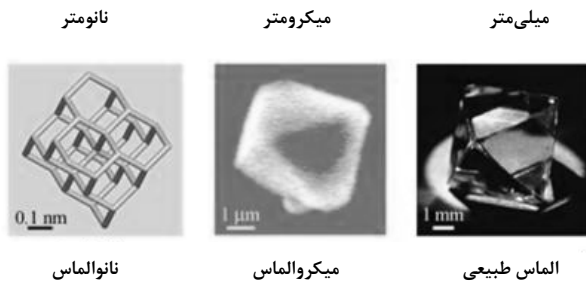
بکارگیری نانو مواد در تهیه و ساخت نانو چندسازه‌های بسپاری به منظور تقویت خواص بسپارها در کاربردهای گوناگون توجه پژوهشگران زمینه‌های مختلف بسپارها را به خود جلب کرده است. نانو الماس یکی از این مواد نانویی است که به بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و سایشی بسپارهای مختلف منجر می‌شود و در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته است. هرچند در مقایسه با دیگر

مواد نانو مانند نانو رس، نانولوله‌های کربنی، نانوسیلیکا و نانوگرافن، کارها و پژوهشهای انجام شده در زمینه آن بسیار اندک‌اند. هدف این مقاله مروری، معرفی نانوالماس، تاریخچه تشکیل‌اش در طبیعت، ساختار ملکولی، جداسازی و استخراج، روش‌های متنوع سنتز و تولید مصنوعی آن و سرانجام بررسی تحقیقات انجام شده در زمینه نانو چندسازه‌های بسپاری آن بوده است.

### ۲- الماس و خواص آن

الماس، مهم‌ترین ساختار تک عنصری و یکی از سخت‌ترین

\* تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران



شکل ۱. مقایسه ساختار الماس در ابعاد میلی‌متر، میکرو متر و نانومتر [۷].

الماس‌هایی که به خاطر زیبایی، کمیاب بودن و زمان طولانی تولیدشان ارزش فوق العاده ای داشتند، امروزه در آزمایشگاه و در مدت زمانی حدود یک ساعت تولید می‌شوند. خواص ویژه و منحصر به فرد پودر نانوالماس صنعتی باعث شده است تا کاربرد بسیار وسیعی در صنعت بیابد. بهای ارزان آن نیز باعث کاربرد گسترده‌ترش شده است و هر روز بر تعداد کاربران این ماده در صنایع مختلف افزوده می‌شود [۸].

در سال‌های اخیر، با توجه به ورود نانو فناوری در صنایع مختلف، گروهی از انواع نانو، افزودنی‌های روغن مورد توجه قرار گرفته‌اند و در این میان نانو الماس نیز به عنوان یکی از جدیدترین و موثرترین این مواد مطرح شده است. پودر نانو الماس به کارگرفته شده به عنوان افزودنی مکمل روغن، دارای خواصی است که می‌تواند در ترکیب با روغن موجب کاهش میزان گشتاور، ضریب اصطکاک موتور و سایش قطعات و افزایش میزان تراکم در داخل سیلندر شود. بازدهی و تاثیرات استفاده از این افزودنی روغن، به کمک آزمایش‌های مختلف در خودروهای متفاوت به اثبات رسیده و این محصول به صورت تجاری به بازار عرضه شده است. از مهمترین تاثیرات مصرف این افزودنی به عنوان مکمل روغن موتور خودرو، می‌توان به مواردی همچون کاهش مصرف سوخت، بهبود عملکرد و افزایش عمر موتور خودرو اشاره کرد.

خواص منحصر به فرد ذرات نانوالماس، موجب شده که انواع و رده‌های مختلف این ماده، کاربردهای متنوعی را در بخش‌های مختلف صنایع به خود اختصاص دهند [۹].

پودر نانومتری الماس نوعی پودر سنتزی نانومتری بسیار سخت<sup>۲</sup> است که ذرات آن بر اساس بررسی‌های میکروسکوپی انجام شده،

عناصری است که از کربن خالص تشکیل می‌شود و به طور طبیعی تحت فشارهای زیاد اعماق زمین و در زمانهای طولانی شکل می‌گیرد. در طبیعت چنین ماده ای فقط در عمق ۱۵۰ تا ۲۰۰ کیلومتری سطح زمین یافت می‌شود. این ماده در مخازن عمیق نفت و گاز و در فشارهای بالاتر از ۲۰۰۰ Psi و دمای بالاتر از ۲۰۰ درجه سلسیوس شکل می‌گیرد.

ساختار الماس را می‌توان شبکه مکعبی وجوه مرکز پر دانست. در این ساختار، اتم‌های کربن با یکدیگر پیوند کووالانسی برقرار است و هر اتم کربن با چهار اتم کربن دیگر احاطه شده است. پیوندهای بسیار قوی کووالانسی اتم‌های مجاور، سبب افزایش مدول کشسانی و دمای پایداری فوق العاده بالا شده و سخت‌ترین ماده طبیعی را ایجاد کرده است. بنابراین، خواص اصلی الماس با سختی زیاد، رسانایی گرمایی و مقاومت سایشی بالای آن است [۱].

## ۲-۱ نانو الماس

در سالهای اخیر، در تولید الماس مصنوعی پیشرفتهای پر دامنه‌ای حاصل شده که نتیجه آنها تولید الماس‌هایی در ابعاد نانومتر است. نانو الماس<sup>۱</sup> به علت برخورداری از خواص بسیار عالی مکانیکی، گرمایی، و نوری، کاربردهای متنوعی را در صنایع مختلف به خود اختصاص داده است. نانوالماس در کاربردهای صنعت لاستیک، ساخت ابزار برش و نیز به عنوان نیمه رسانا به کار گرفته شده است [۲].

تشکیل نانو الماس در نفت به واسطه نوآرایی هیدروکربنهای پلی سایکلک، تحت فشار گرمایی در حضور یک اسید قوی لوئیس به عنوان تجزیه‌گر صورت می‌گیرد [۳]. نانو الماس برای اولین بار در سال ۱۹۳۳ در نفت چکسلواکی شناسایی و از آن جدا شد [۴]. در جولای ۱۹۶۳، در شوروی سابق روش انفجاری برای تولید نانوالماس ابداع شد [۶]. در دهه ۱۹۸۸ تا ۱۹۹۸ مطالعات گسترده‌ای برای کاهش قیمت تمام شده نانوالماس با تمرکز بر واکنش تبدیل کربن به نانوالماس انجام شد و پارامترهای مختلف در تشکیل نانوالماس نیز مطالعه و بررسی شدند. در شکل (۱) مقایسه ای از ساختار الماس در ابعاد میلی متری، میکرو متری و نانومتری مشاهده می‌کنید.

2. Supper Hard

1. Nanodiamond

نانو الماسها در دماهای بسیار بالاتر از ترکیبات هیدروکربنی با تعداد کربن مشابه و برابر، ذوب می‌شوند و چون دارای انرژی تنش پائینی‌اند، پایدارتر و سخت‌ترند. در واقع، این مواد دارای ساختارهایی غنی از کربنهایی با آرایش چهار وجهی‌اند که نسبت استحکام به وزن بسیار بالایی دارند [۸]. نانو الماسهای سبک بین ۱ تا ۲ نانومتر و نانو الماسهای سنگین نیز بیش از ۲ نانومتر قطر دارند. دمای ذوب نانوالماس‌های معرفی شده در جدول (۱) درج شده‌اند.

جدول ۱. دمای ذوب سه نانو الماس سبک [۷].

نام نانو الماس	دمای ذوب (°C)
آدامنتان	۲۶۹
دیامنتان	۲۳۶
تریامنتان	۲۲۱

نانو الماس‌ها در برخی حلال‌های آلی حل می‌شوند. حلالیت آدامنتان در تتراهیدروفوران<sup>۵</sup> بیشتر از دیگر حلالهای آلی است. همچنین، سیکلوهاگزان نیز حلال خوبی برای دیامنتان است. این موضوع به تشابه ساختار مولکولی آنها مربوط می‌شود.

### ۲-۳ تشکیل طبیعی نانو الماس

آدامنتان و دیگرانواع ساختاری نانو الماس به طور طبیعی در نفت خام، میعانات گازی و نیز در مخازن گاز طبیعی یافت می‌شوند. در مورد نحوه تشکیل و دلیل وجود نانو الماس در نفت خام، نظر قطعی وجود ندارد، اما اعتقاد بر این است که این مواد از لیپیدهایی که به طور آزریمی تولید شده‌اند در جریان فرایند تولید نفت خام ایجاد می‌شوند [۲]. نیز، گفته می‌شود که احتمالاً نانو الماسهای موجود در نفت خام، از طریق بازآرایی یون کربونیم مواد تشکیل‌دهنده آلی روی مواد معدنی موجود در مخزن نفتی، شکل گرفته‌اند [۱].

### ۲-۴ جداسازی و استخراج نانو الماسها

همانگونه که بیان شد، الماسواره‌ها ترکیبات بسیار ارزشمند و گرانبها در ابعاد نانو هستند که در ترکیبات نفتی، گاز طبیعی، نفت خام و صخره‌های رسوبی یافت می‌شوند و در صورت

5. TetraHydroFuran (THF)

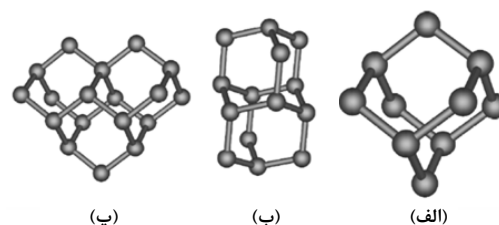
کروی و به صورت یک مجموعه‌اند.

این مواد به دو صورت نانوالماس‌های سبک و سنگین دسته بندی می‌شوند که نانو الماسهای سبک، بیشتر در گازها و نانو الماسهای سنگین با توجه به ساختارشان بیشتر در میعانات گازی وجود دارند. همان طور که پیشتر گفته شد، نانوالماس‌ها به عنوان افزودنی به روغن موتور، گریس و مایعات روانساز خنک‌کننده افزوده می‌شوند. خواص فیزیکی ویژه و رسانایی گرمایی بالا (۵ برابر مس)، استفاده از آن را در سیستم روغن‌های خنک‌کننده مطلوب می‌سازد. افزودن نانوالماس به روغن باعث می‌شود که قابلیت انتقال گرمایی روغن افزایش و خاصیت خنک‌کنندگی آن بهبود یابد و به همین علت است که قسمت تحتانی محفظه روغن را به صورت پره پره درمی‌آورند تا موجب انتقال سریع گرما به محیط بیرون از محفظه شود. روغن حاوی نانو ذرات الماس، پایدار است (رسوب نمی‌گذارد) و با محیط زیست نیز سازگار است.

برای شناسایی ترکیبات نانو الماس در میعانات گازی ایران و بررسی روشهای استخراج آن نیز مطالعاتی انجام شده است [۱۰].

### ۲-۲ ساختار مولکولی

مولکولهای نانو الماس، هیدروکربن‌های قفسی شکل فوق العاده پایدار و اشباع شده‌اند. این مولکولها ساختاری حلقوی دارند و هر حلقه آنها از ۶ اتم کربن تشکیل شده است. در شکل (۲) نمونه‌هایی از این ساختارها را مشاهده می‌کنید. نخستین و ساده‌ترین عضو خانواده نانو الماس‌ها آدامنتان<sup>۲</sup> با فرمول شیمیایی  $C_{10}H_{16}$  است. ساختارهای دیگر این نانو مواد شامل دیامنتان<sup>۳</sup> با فرمول شیمیایی  $C_{14}H_{20}$  و تریامنتان<sup>۴</sup> با فرمول شیمیایی  $C_{18}H_{24}$  هستند (شکل (۲)).



شکل ۲. ساختار مولکولی الماسواره‌های سبک (الف) آدامنتان؛ (ب) دیامنتان؛ (پ) تریامنتان [۷].

1. Cluster
2. Adamantane
3. Diamantane
4. Triamantane

در فرایند انفجاری، از انفجار ساختارهای کربنی به‌وسیله تری نیتروتولون<sup>۷</sup> محصولی به‌دست می‌آید که همان نانو ذرات الماس است و تولید نانو ذرات الماس، اغلب به این روش انجام می‌شود. قطر محصول روش انفجاری توسط تری نیتروتولون بین ۲ تا ۱۰ نانومتر خواهد بود. باید گفت که در جریان تولید نانو الماس، مقادیری کربن و گرافیت بی‌شکل، به صورت ناخالصی باقی می‌مانند که در کاربردهای مختلف، به ویژه نانو چندسازه‌های بسیاری مشکل ایجاد می‌کنند. بنابراین، پالایش نانو ذرات الماس، اهمیت به‌سزایی پیدا می‌کند. پوشش گرافیتی ذکر شده به صورت یک پوسته صدفی، نانو ذرات الماس را در بر می‌گیرد و نانو الماس تولید شده در این مرحله، حالت هسته پوسته خواهد داشت. با انجام عملیات تصفیه می‌توان نانو الماسی مرغوب به‌دست آورد.

#### ۲-۵-۳ روش رسوب‌گذاری شیمیایی بخار

این روش معمولی‌ترین روش برای تولید چند بلوری الماس است که هم اکنون برای تولید تک بلور آن هم استفاده می‌شود. برحسب این که چه نوع الماسی مورد نظر باشد، روش‌های رسوب‌گذاری شیمیایی بخار کمی با هم متفاوت خواهند بود. باید گفت که بر حسب نوع گاز استفاده شده تفاوت‌هایی در محصول تولیدی نانو الماس وجود خواهد داشت. روش رسوب‌گذاری شیمیایی بخار برای مواقعی به‌کار گرفته می‌شود که پوشش لایه نازک مورد نیاز باشد. در این روش فعال سازی گاز حامل به صورت‌های مختلفی مانند پلاسمای میکروموجی، پلاسمای بسامد رادیویی، پلاسمای جریان مستقیم و سیم داغ انجام می‌شود.

#### ۲-۵-۴ روش فرسودگی لیزری

روش فرسودگی لیزری صرفاً یک روش آزمایشگاهی است و اخیراً با تفاوت‌هایی در برخی مراکز تحقیقاتی گزارش شده است. اصول روش فرسودگی لیزری آن براین اساس استوار است که در اثر القای لیزر، بخارات کربن به صورت ماتریس‌هایی با پیوندهای  $sp^3$  متراکم می‌شوند. تفاوت‌های این روش بر گازهای حامل متمرکز است.

#### ۲-۵-۵ روش حکاکی گرافیتی

روش حکاکی گرافیتی مشابه روش رسوب‌گذاری شیمیایی بخار با

فراهم آمدن امکان جداسازی و استخراج، ارزش افزوده بسیاری زیادی به همراه خواهند داشت [۱۱].

غلظت این مواد در نفت خام بسیار کم و در حد ۲ تا ۱۰ قسمت بر میلیون است و جداسازی و استخراج آنها از نفت خام توسط وسکیز<sup>۱</sup> و همکارانش انجام شده است [۱۲ و ۳]. روش‌های مختلفی برای استخراج الماسواره‌ها وجود دارد. در اکثر این روش‌ها از حلال‌ها، جاذب سیلیکاژل و ژئولیت‌های خاص استفاده می‌شود. یکی از روش‌های جداسازی الماسواره‌ها از نفت یا گاز، بهره‌گیری از پایداری گرمایی الماسواره‌هاست [۱۳].

#### ۲-۵-۵ سنتز و تولید مصنوعی نانو الماس

از سال ۱۹۵۴ که تولید مصنوعی الماس گزارش شد تا کنون روش‌های زیادی در زمینه تولید آنها بررسی و گزارش شده‌اند. این روش‌ها عبارتند از: فشار بالا-دمای بالا،<sup>۲</sup> انفجاری،<sup>۳</sup> فرسودگی لیزری،<sup>۴</sup> کنده‌کاری گرافیتی<sup>۵</sup> و رسوب‌گذاری شیمیایی بخار<sup>۶</sup> [۱۴].

#### ۲-۵-۱ روش فشار بالا-دمای بالا

روش فشار بالا-دمای بالا عبارت است از روشی که مدل طبیعی تشکیل الماس را مشابه سازی می‌کند. در این روش کربن به شکل خالص آن مثل کک و یا گرافیت تحت فشار و دمای بالا قرار می‌گیرد و تحت این شرایط به صورت چندشکلی پایدار آن در می‌آید که الماس نام دارد. این روش عمدتاً به منظور ساختن الماس میکرو و یا تک بلور به‌کار می‌رود که مصارف زینتی و یا مقاومت‌سایشی دارند.

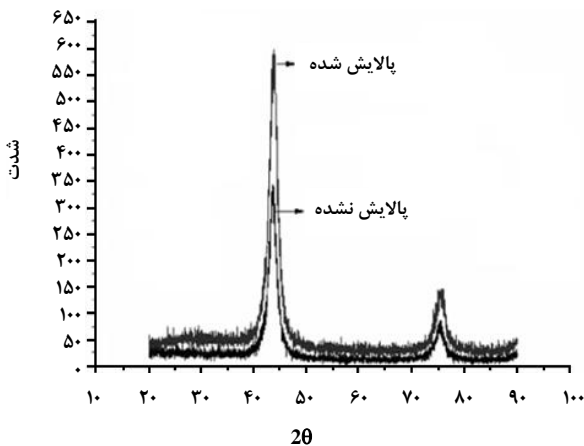
#### ۲-۵-۲ روش انفجاری

روش انفجاری با همان اصول و روش دما و فشار بالا انجام می‌شود. به این ترتیب که ماده حاوی کربن را در یک محفظه فلزی و تحت انفجار، در دما و فشار بالا قرار می‌دهند و سپس با سرد کردن سریع آن مانع بازگشت الماس تشکیل شده به شکل پایدار گرافیت می‌شوند. این روش برای تولید صنعتی الماس بکار گرفته می‌شود.

1. Vasquez
2. High Pressure – High Temperature (HPHT)
3. Detonation of Explosives
4. Laser Ablation
5. Graphite Etching
6. Chemical Vapor Deposition (CVD)

7. Three NitroToluene (TNT)

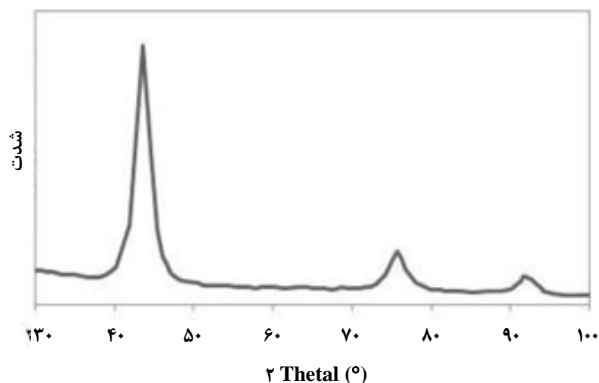
می‌کند. مقایسه بین تصاویر میکروسکوپ الکترونی و الگوی پراش پرتو ایکس دو نمونه پالایش شده و نشده را در شکل‌های (۵) و (۶) مشاهده می‌کنید [۱۶].



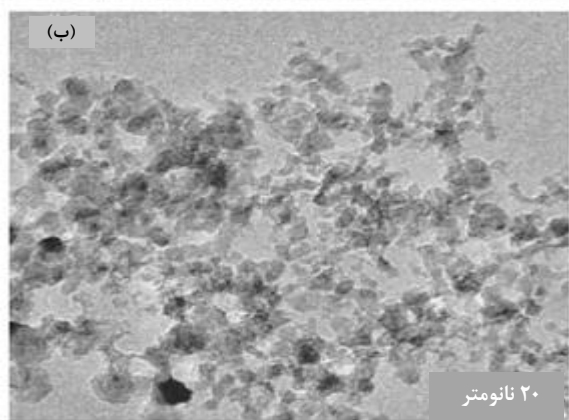
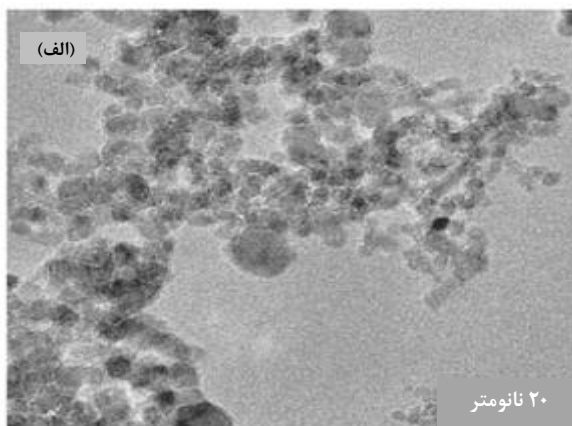
شکل ۵. طیف پرتو ایکس XRD مربوط به نانو الماس پالایش نشده و پالایش شده [۱۶].

کمی تفاوت در نحوه بکارگیری نمونه اولیه و به صورت گرافیت جامد است.

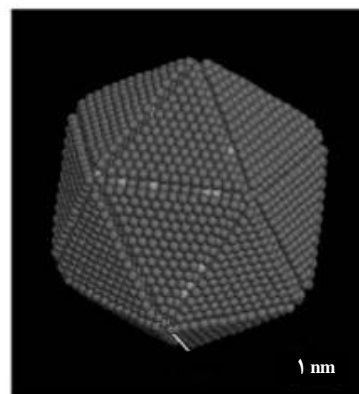
نانو الماس معمولاً در بازه ۴۰ تا ۵۰ درجه، در پراش پرتو ایکس،<sup>۱</sup> به قله می‌رسد [۱۵]. در شکل‌های (۳) و (۴) الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر نانومتری نانو الماس را مشاهده می‌کنید.



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس نانو الماس [۱۵].



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به ذرات نانو الماس: (الف) پالایش نشده؛ (ب) پالایش شده [۱۶].



شکل ۴. تصویر نانومتری از نانو الماس [۸].

## ۲-۶ پالایش نانو الماس

پالایش نانو ذرات الماس در یک سیستم برگشت پذیر انجام می‌شود. روش آزمایشگاهی آن از این قرار است که نانو الماس به مدت ۴۲ ساعت و در دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس در اسید نیتریک ۴ مولار جوشانده و پس از گذراندن از صافی، با آب خالص شسته و در نهایت نیز با متیل الکل شستشو داده می‌شود. از این روش برای پالایش نانو لوله‌های کربنی نیز استفاده می‌شود. فرایند پالایش، آثار چشمگیری در نتایج پراش پرتو ایکس نمونه‌ها و نیز ریخت آن ایجاد

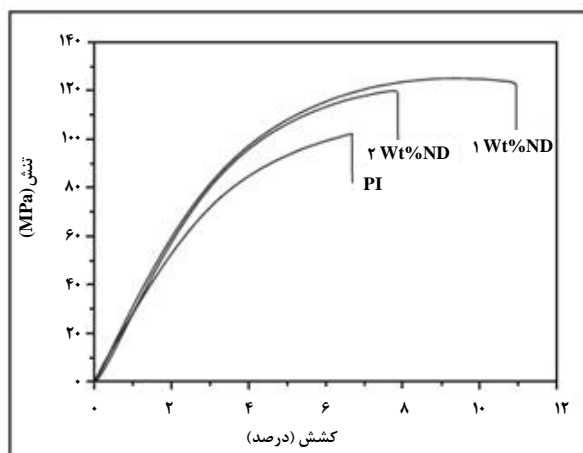
1. X-ray Diffraction

بررسی کرده واز روش جریان‌شناسی برای بررسی توزیع و پخش بالای نانو ذرات در درون ماتریس بهره گرفتند [۲۱].

### ۱-۳ پلی ایمید

شندرووا<sup>۲</sup> و همکاران اثر نانو الماس را بر روی چندسازه‌های بسپارهای چند عاملی که در کاربریهای میکروالکترونیک مصرف می‌شوند بررسی کردند [۲۲] و پی بردند که افزایش نانو الماس به پلی ایمیدها دمای تخریب گرمایی نانو چندسازه را سی درجه افزایش داده و چسبندگی را بهبود می‌بخشد.

یو<sup>۳</sup> و همکاران [۲۳] نانو چندسازه‌هایی بر پایه پلی ایمید/ نانو الماس را سنتز و خواص کششی و گرمایی آن را بررسی کردند. مشاهدات آنها نشان داد که خواص کششی با وارد کردن نانوالماس به درون ماتریس بسپاری تقویت می‌شود (شکل‌های (۸) و (۹)).

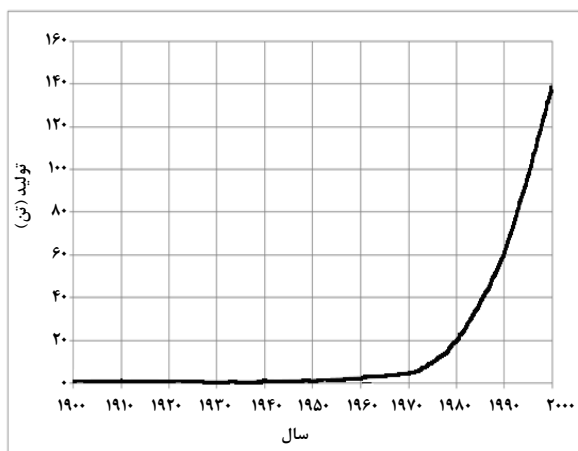


شکل ۸. نمودار تنش- کرنش پلی ایمید و نانو چندسازه‌های آن با نانو الماس [۲۳].

آنها همچنین خواص گرمایی نانو چندسازه‌های پلی ایمید با نانو الماس را بررسی کردند و پی بردند که مقاومت گرمایی پلی ایمید با افزودن نانو الماس، کمی کاهش می‌یابد و دمای شروع تخریب در مجاورت نیتروژن، از  $559^{\circ}\text{C}$  به  $555^{\circ}\text{C}$  کاهش می‌یابد. دمای شروع تخریب در مجاورت هوا نیز روند کاهش می‌یابد و از  $562^{\circ}\text{C}$  به  $556^{\circ}\text{C}$  کاهش پیدا می‌کند جدول (۲).

### ۷-۲ تولید جهانی

به دلیل خواص مناسب و ویژه نانو الماس، تولید جهانی این مواد پیوسته در حال افزایش است و سیر صعودی دارد. میزان تولید از ۲۰ تن در سال ۱۹۸۰ به ۱۴۰ تن در سال ۲۰۰۰ رسیده است. نمودار تولید جهانی نانو الماس، در شکل (۷) آورده شده است.



شکل ۷. نمودار تولید جهانی نانو الماس از ۱۹۸۰ تا ۲۰۰۰ [۲].

### ۳- نانو چندسازه‌های بسپاری الماس

هرچند نانو ذرات الماس سالهاست که در صنعت برای ساخت انواع ساینده‌ها، روانسازها و به عنوان ماده افزودنی به کار گرفته می‌شود، لیکن در زمینه نانو چندسازه‌های بسپاری نانوالماس تحقیقات زیادی انجام نشده و مطالب نشر شده نیز چندان گسترده نیستند. آن چه در پی می‌آید، معرفی برخی نانو چندسازه‌های بسپاری با استفاده از نانوذرات الماس در ماتریس بسپاری است [۱۷ و ۱۸].

کاربوشف<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۹ چندسازه‌هایی بر پایه نانوالماس و پلیمرها را بررسی کردند و نحوه توزیع بهبودیافته نانوالماس را در ماتریس گرماپلاستیک‌های بی‌شکل مطالعه کرده اند. این مطالعات به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری و نوری انجام شده است. خواص کششی، ضربه و سختی نمونه‌ها نیز مطالعه شده است. جمع‌بندی مطالعات حاکی از آن است که آثار مثبت نانوذرات که در مقدار کم استفاده شده، در مقایسه با روش‌های سنتی چندسازه‌ها بوده است [۱۹ و ۲۰]. آنها همچنین ساختار و خواص نانو چندسازه‌ها بر پایه گرماپلاستیک‌های بی‌شکل و نانوالماس را در سال ۲۰۱۱

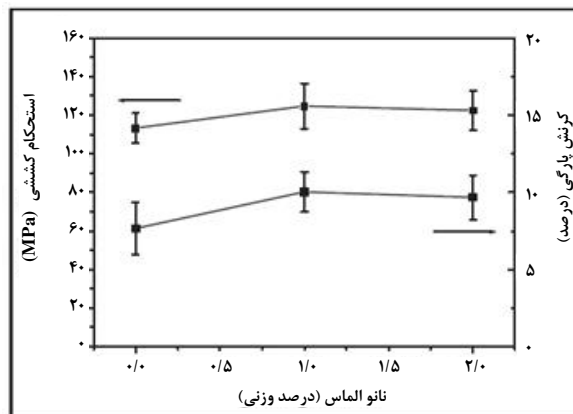
2. Shenderova  
3. Yu

1. Karbushev

جز آنها بررسی شده است. مطالعات آنها نشان داد که خواص مکانیکی و گرمایی این نانو چندسازه بهبود یافته است.

### ۳-۳ پلی وینیل الکل

موری مون<sup>۲</sup> و همکارانش [۲۵] چندسازه‌های بر پایه نانوالماس و پلی وینیل الکل<sup>۳</sup> را بررسی کردند. این مطالعات که بر مخلوط آبی و نانو الماس انجام شد، نشان داد که نانوذرات الماس به خوبی در پلی وینیل الکل توزیع می‌شوند (شکل (۱۰)). مدول یانگ حتی با افزایش یک درصد نانو تا ۲/۵ برابر افزایش یافت. همچنین، نتایج این پژوهش نشان داد که استحکام کششی پلی وینیل الکل با افزودن نانو الماس، ۳۰ مگا پاسکال افزایش می‌یابد. در حالی که درصد کرنش در نقطه شکست و چقرمگی<sup>۴</sup> پلی وینیل الکل بواسطه حضور نانو الماس در ماتریس آن، کاهش پیدا می‌کند. به طوری که درصد کرنش در نقطه شکست، از ۷۲٪ در پلی وینیل الکل خالص و بدون نانو، به ۱۶٪ در نانو چندسازه حاوی ۵٪ وزنی کاهش نشان داد. همچنین مقدار چقرمگی پلی وینیل الکل نیز از ۴۳ به ۱۱ کاهش یافت (جدول (۳) و شکل (۱۱)).



شکل ۹. نمودار تغییرات استحکام کششی پلی ایمید و نانو چندسازه‌های آن با نانو الماس [۲۳].

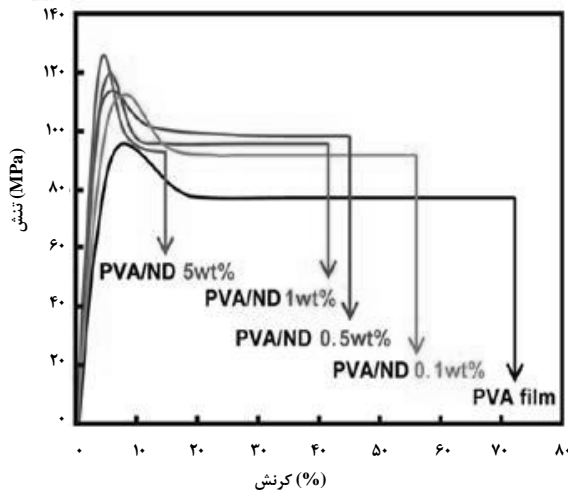
### ۳-۲ پلی لاکتیک اسید

اثر نانوالماس بر ساختار و خواص پلی لاکتیک اسید توسط ژائو<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۰ بررسی و مطالعه شده است [۲۴]. این بررسی که با هدف کاربری زیستی و زیست پزشکی این پلیمر انجام شده است، با روش تهیه در شرایط مذاب انجام شده است و اثر نانوالماس بر خواص مختلف مکانیکی، ساختاری و گرمایی این نانو چندسازه توسط روشهای مختلف TEM, SEM, DSC, FTIR, TGA و

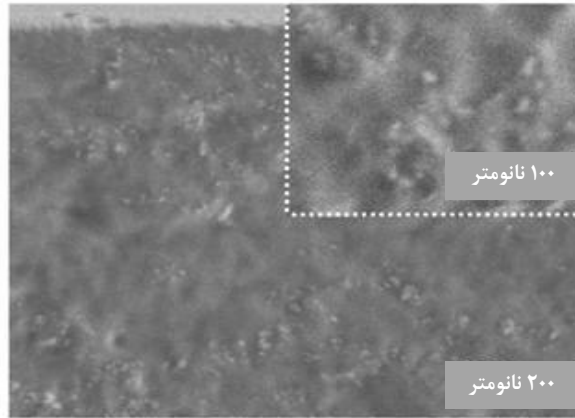
جدول ۲. نتایج آزمون گرماوزن سنجی پلی ایمید و نانو چندسازه‌های آن با نانو الماس [۲۳].

دمای شروع تخریب (°C)		دمای حداکثر تخریب (°C)		دمای پایان تخریب (°C)		وزن از دست رفته در ۵۰۰ (°C)		وزن از دست رفته در ۱۰۰۰ (°C)		نمونه
هوای	N2	هوای	N2	هوای	N2	هوای	N2	هوای	N2	
۵۵۹/۳	۵۶۲/۷	۶۰۴/۸	۶۱۴/۵	-	۶۵۵/۲	۳/۰	۲/۸	۴۶/۰	۷۸/۴	پلی ایمید بدون نانو
۵۵۹/۰	۵۵۹/۳	۶۰۴/۸	۵۹۸/۴	-	۶۴۴/۴	۵/۲	۵/۳	۴۵/۷	۷۹/۸	با ۱٪ نانو
۵۵۵/۶	۵۵۶/۸	۵۸۸/۶	۵۹۷/۱	-	۶۳۵/۹	۵/۴	۵/۷	۴۱/۲	۸۱/۶	با ۲٪ نانو

1. Zhao  
2. Morimune  
3. Polyvinyl Alcohol (PVA)  
4. Toughness



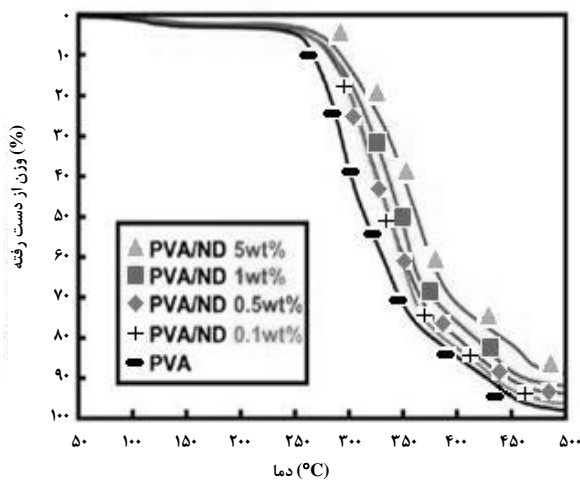
شکل ۱۰. نمودار تنش- کرنش پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌های آن با نانو الماس [۲۵].



شکل ۱۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست نانو چندسازه ۵٪ وزنی پلی وینیل الکل با نانو الماس [۲۵].

جدول ۳. خواص مکانیکی پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌های آن با نانو الماس [۲۵].

نوع ماده	مدول کششی (گیگاپاسکال)	استحکام کششی (مگاپاسکال)	کرنش نهایی (%)
پلی وینیل الکل	۳/۷±۰/۲	۹۵±۲/۵	۷۲±۳/۱
پلی وینیل الکل با ۰/۱٪ نانو الماس	۶/۴±۰/۵	۱۱۱±۴/۶	۵۵±۸/۹
پلی وینیل الکل با ۰/۵٪ نانو الماس	۷/۴±۰/۶	۱۱۴±۵/۲	۴۴±۲/۱
پلی وینیل الکل با ۱٪ نانو الماس	۹/۷±۰/۶	۱۱۵±۵/۲	۴۱±۵/۶
پلی وینیل الکل با ۵٪ نانو الماس	۱۰/۶±۰/۸	۱۲۴±۵/۲	۱۶±۲/۹



شکل ۱۲. نمودار تنش- کرنش پلی وینیل الکل و نانو چندسازه‌های آن با نانو الماس [۲۵].

### ۳-۴ اپوکسی رزین

نانو چندسازه‌های مبتنی بر پایه نانوالماس و رزین اپوکسی توسط آیت الهی<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۱ بررسی و خواص مکانیکی آنها مطالعه شده است [۲۶]. نتایج بررسی‌های آنها نشان داد که افزایش یک‌دهم درصد نانو الماس موجب بهبود مدول یانگ و مقاومت کششی در مقایسه با اپوکسی بدون ماده افزودنی نانو شد، اما مقاومت پارگی در مد I بهبودی نشان نداد.

مقاومت گرمایی نانو چندسازه‌های پلی وینیل الکل/ نانو الماس نیز توسط موری مون و همکاران مورد بررسی و مشاهده شد که با افزودن نانو الماس به ماتریس پلی وینیل الکل، دمای شروع تخریب پلی وینیل الکل ۱۴°C افزایش یافته و از ۲۶۳°C به ۲۷۷°C در نانو چندسازه با ۵٪ وزنی نانو الماس رسید (شکل (۱۲)).

1. Ayatollahi



جدول ۴. نتایج آزمون گرماوزن سنجی PP/EPDM و نانو چندسازه‌های آن با نانو الماس [۲۸].

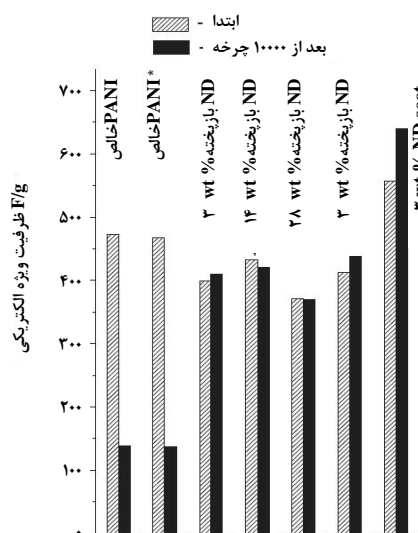
دمای تخریب حرارتی (°C)	نمونه
۳۴۳/۵۳	PP/EPDM با ۵٪ PP مالئیک دار شده
۳۵۸/۷۳	PP/EPDM با ۱۵٪ PP مالئیک دار شده
۳۸۳/۹۹	PP/EPDM با ۳٪ PP مالئیک دار شده و ۳٪ نانو الماس
۳۸۸/۶۱	PP/EPDM با ۵٪ PP مالئیک دار شده و ۵٪ نانو الماس
۳۸۸/۷۱	PP/EPDM با ۱۰٪ PP مالئیک دار شده و ۱۰٪ نانو الماس
۳۸۹	PP/EPDM با ۱۵٪ PP مالئیک دار شده و ۵٪ نانو الماس

### ۳-۵ پلی اولفین

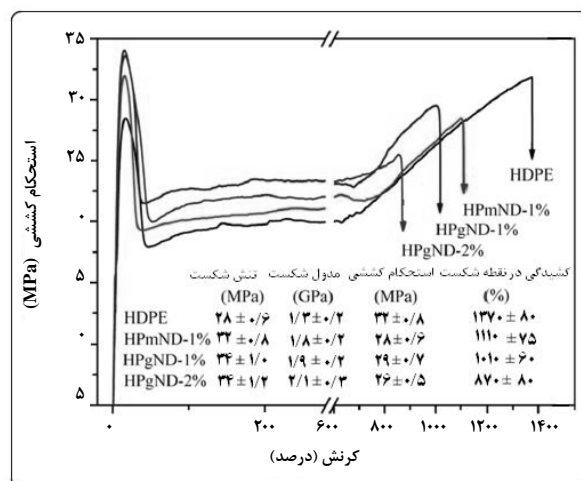
نانو چندسازه‌های HDPE گرفته شده با انیدرید مالئیک با نانو الماس عامل‌دار شده آمینی نیز توسط سونگ<sup>۱</sup> و همکارانش بررسی و مطالعه شد [۲۷]. آنها به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری مشاهده کردند که توزیع یکنواخت نانو ذرات در درون ماتریس اتفاق می‌افتد و نانو ذرات بر روی پایداری گرمایی نمونه‌ها اثر مشخصی نمی‌گذارند. آنها همچنین نشان دادند که به کارگیری نانو ذرات الماس خالص و عامل‌دار نشده موجب کاهش پایداری گرمایی می‌شود، اگرچه بر خواص مقاومت آتش‌گیری اثر مثبت دارد. مطالعات و بررسی‌های آنها نشان داد که خواص مکانیکی پلی اتیلن با افزودن ذرات نانو الماس، بهبود پیدا می‌کند. به طوری که تنش شکست از ۲۸ مگاپاسکال به ۳۴ مگاپاسکال افزایش می‌یابد. در ضمن کشیدگی در نقطه شکست از ۱۳۷۰ به ۸۷۰ درصد کاهش یافته است (شکل ۱۳).

### ۳-۶ پلی آنیلین

نقش نانو الماس انفجاری در بهبود ظرفیت ذخیره الکتریکی پلی آنیلین به منظور استفاده در باتری‌های قابل شارژ توسط کووالنکو<sup>۲</sup> و همکاران [۲۹]، بررسی شد. نتایج این پژوهش نشان داد که دفعات و میزان شارژ الکتریکی الکترودهای پلی آنیلین با افزوده شدن نانو الماس به آن، افزایش پیدا کرد (شکل ۱۴).



شکل ۱۴. نمودار تغییرات استحکام کششی پلی آنیلین و نانو چندسازه‌های آن با نانو الماس [۲۹].



شکل ۱۳. نمودار تغییرات استحکام کششی پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک و نانو چندسازه‌های آن با نانو الماس [۲۷].

کتباب<sup>۱</sup> و همکاران [۲۸] خواص گرمایی و روانکاو نانو چندسازه‌های PP/EPDM را با ذرات نانو الماس بررسی کردند. آنان پی بردند که مقاومت گرمایی آلیاژ PP/EPDM با افزودن نانو الماس، بهبود چشمگیری پیدا می‌کند، به طوری که دمای شروع تخریب، از ۳۴۳°C در نمونه بدون نانو الماس به ۳۸۹°C در نمونه حاوی ۵٪ وزنی نانو الماس، افزایش می‌یابد (جدول ۴).

3. Kovalenko

1. Song  
2. Katbab

با عنوان پوشش‌های نانو چندسازه‌ای پلی یورتان برای کاربردهای فضایی بررسی شده‌اند [۳۳].

خواص مکانیکی و مقاومت سایشی پوشش‌های پلی یورتان اوره و نانو چندسازه‌های آن نیز در سال ۲۰۱۴ مطالعه و بررسی شده است [۳۴]. در این مطالعه، با استفاده از مواد اولیه پلی کاپرولاکتون دی ال، دی ایزوسیانات و زنجیر افزاینده آمینی، پلی یورتان اوره سنتز و سپس با بکارگیری درصدهای مختلفی از نانو الماس در فرمول‌بندی تهیه پلی یورتان اوره و به صورت سنتز درجا، نمونه‌های نانو چندسازه‌ای از پلی یورتان اوره/ نانو الماس تهیه شدند. نتایج بررسی‌ها توسط روش‌های مختلف AFMTEM, SEM, DSC, FTIR, TGA نشان داد که خواص نانو چندسازه‌های حاوی ۰/۵٪ تا ۱٪ نانو الماس بهبود یافته است. مطالعات نشان داد که تنها با افزودن ۰/۵ درصد نانو الماس زبری سطح شدیداً افزایش یافته (شکل (۱۵)) و این افزایش زبری می‌تواند باعث افزایش مقاومت سایشی پلی یورتان اوره شود (جدول (۵)).

جدول ۵. درصد سایش نمونه‌ها.

نمونه	درصد سایش (%)
Neat	۱۷
۰/۵٪	۱۰
۱٪	۱۱
۲٪	۱۲
۳٪	۱۴

### ۷-۳ لاستیک

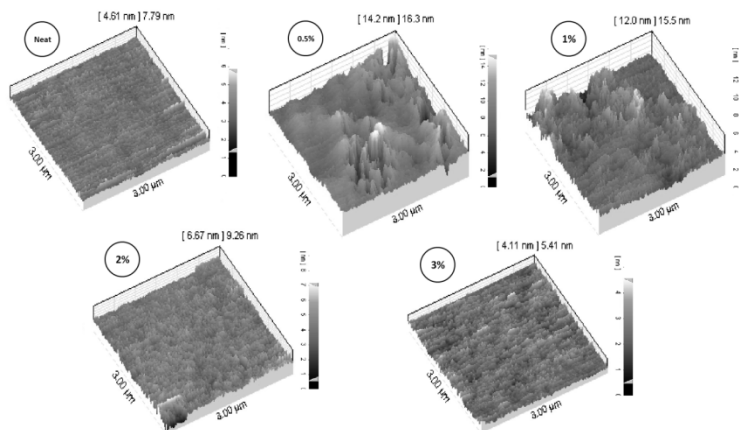
با افزایش نانوذرات الماس با درصدهای مختلف به لاستیک طبیعی و لاستیک پلی سولفون برای ساخت قطعاتی که در صنایع خاص کاربرد دارند، و بررسی نتایج به دست آمده، مشخص شد که خواص آنها به نحو چشمگیری بهبود یافته است. این بهبود خواص شامل: افزایش خاصیت انعطاف‌پذیری لاستیک، میزان استحکام، مقاومت در برابر گسیختگی آنها در دمای بالا و پایین، افزایش دمای اشتعال، کاهش وزن قطعه، استحکام مکانیکی، مقاومت در مقابل نفوذپذیری گاز و افزایش مقاومت سایشی‌اند [۳۰].

### ۸-۳ پلی یورتان

امکان افزایش مقاومت تنشی فیلم‌های سه بعدی پلی یورتانی اصلاح شده با نانو الماس توسط سیروتینکین<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۴ بررسی شده است. آنان پی بردند که خواص فیزیکوشیمیایی فومهای پلی یورتان اصلاح شده با نانو الماس در مقیاس چند هزارم در صد، به طور مشخصی تغییر می‌کند [۳۱].

نانو چندسازه‌های مبتنی بر پایه هیبرید پلی یورتان- پلی ۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات و نانوالماس 3D توسط کارابانوف<sup>۲</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۸ بررسی شد [۳۲] و افزایش  $T_g$ ، تقویت مقاومت خزشی و افزایش مدول کشسانی در آنها مشاهده شد.

پوشش‌های نانو چندسازه‌ای پلی یورتان‌ها به طور اجمال در سال ۲۰۱۰ در جلد ۸ کتاب نانو چندسازه‌های بسیاری چند عاملی



شکل ۱۵. پست و بلند سطح نمونه‌های نانو چندسازه پلی یورتان- اوره با درصدهای متفاوت نانوذرات الماس [۳۴].

1. Sirotinkin  
2. Karbanova

Petroleum Technology Exhibition, Placio de Los Deprts, 15th-18th November, Mexico City, Mexico, D. f., (1998).

[5] Vasquez, D., Mansoori, G. A., "Identification and Measurement of Petroleum Precipitates", J. Petrol. Sci. & Eng., Vol.26, Issue 1-4, 49-56, (2000).

[6] Olikevich, A., "Diamond Nanotechnologies", Svidinenko, Russia, (2004).

[7] منجمی، م، ممقانی‌راد، ش، اسدیان حاج آقایی، گ، "دنیای نانو و الماسواره‌ها"، اندیشه سرا، (۱۳۸۸).

[8] حجازی، ف، تهیه و مطالعه خواص حرارتی و تریبولوژیک نانوکامپوزیت ترموپلاستیک اولفین‌ها (TPO) بر پایه PP/EPDM و نانو الماس گونه کربنی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، (۱۳۸۹).

[9] انجمن فیزیک دانشگاه آزاد، "نانو الماس، جادوی هزاره اخیر"، (۱۳۸۸).

[۱۰] مرکز تحقیقات نانو، پژوهشگاه صنعت نفت، شبکه اطلاع‌رسانی نفت و انرژی (شانا)، (۱۳۷۸).

<http://www.shana.ir/fa/newsagency/print/139029>

[11] Grice, K., Alexander, R., Kagi, R., "Diamondoid, hydrocarbon ratios of biodegradation in Australian crude oils", Organic Geochemistry, 31, 67-73, (2000).

[12] Vasquez, D., Mansoori, G. A., "Identification & measurement of petroleum precipitates", J. Petroleum Sci Eng, 26, 49-55, (2002).

[13] Filik, J., Jeremy, N. H., Neil, L. A., Paul, W. M., Dahl, J. E. P., Shenggao, L., Carlson, R. M. K., "Raman spectroscopy of diamondoids", Spectrochimica Acta A, 64, 681-692 (2006).

[14] Chimova, G., "Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Diamond Films", MSc Thesis, School of Physics, University of the Witwatersrand, Johannesburg, (2011).

[15] Mazaheri, H., Allahkaram, S. R., "Deposition, characterization and electrochemical evaluation of Ni-P-nano diamond composite coatings", Applied Surface Science, 258, 10, pp 4574-4580, 1 March (2012).

[16] Riveros, L. L. T., Tryk, D. A., Cabrera, C. R., "Chemical purification and characterization of diamond nano particles for electrophoretically coated electrodes", Rev. Adv. Mater. Sci., 10, 256-260, (2005).

[17] Zhuo, S., "Polymer-based Nanostructured Carbons and Application", 2<sup>nd</sup> Annual Nanostructured Materials 2001-Application and Commercialization June 21-22, Courtyard Chicago, IL USA (2001).

خواص ضد باکتری ذرات نانو الماس در سال ۲۰۱۲ توسط برانوا<sup>۱</sup> و همکاران [۳۵] بررسی و ثابت شد که در غلظتهای بالاتر از ۴۰ نانو گرم بر لیتر، نانو الماس مانع تکثیر باکتری اکولا می‌شود. سازوکار عمل نانو الماس، از طریق مسدود کردن اعمال ضروری سلولی است.

#### ۴- نتیجه‌گیری کلی

با توجه به مطالعات اندک انجام شده در زمینه نانوذرات الماس و نانو چندسازه‌های بسیاری آن، مشاهده می‌شود که نانوذرات الماس خواص مکانیکی، گرمایی، الکتریکی، مقاومت سایشی و در برخی موارد اثر ضد باکتری بسیار را بالا برده و منجر به بهبود این خواص می‌شوند. این بهبود خواص موجب می‌شود که به‌کارگیری نانو ذرات الماس در بسپارها روندی رو به رشد داشته باشد و تحقیقات گسترده‌ای در زمینه نانو چندسازه‌های بسیاری نانو الماس، بررسی خواص و ویژگی‌های آنها در سال‌های آتی برنامه‌ریزی و اجرا شود. سرانجام، به طور خلاصه می‌توان گفت که نانوالماس به دلیل خواص بی نظیر خود قابلیت استفاده در کاربردهای گوناگون را داراست و با گسترش روش‌های نوین سنتز و کاهش هزینه‌های تولید، روز به روز بر استفاده از آنها در صنایع مختلف از جمله بسپارها و تهیه نانو چندسازه‌های بسیاری افزوده خواهد شد.

#### ۵- تشکر و قدردانی

از حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران کشور در طرح شماره ۹۰۰۶۱۷۳ سپاسگزاری می‌شود.

#### مراجع

[1] Harrer, C. A., "Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds, Volume 34", McGraw-Hill, New York, page 9-3, (2001).

[۲] عباسیان، ا. ر، محبی، ح، مباشرپور، ا، "درآمدی بر کاربردهای نانو الماس، فضای نانو"، شماره ۹، صفحه ۱۶-۲۰، بهمن و اسفند (۱۳۸۵).

[3] Dohl, J. E., Liu, S. G., Carlson, R. M., "Isolation & Stuture of higher diamondoids, nanometer sized diamond molecular", Science, 229, 96-99, (2003).

[4] Vazquez Gurrola, D., Escobedo, J., Mansoori, G. A., "Characterization of Crude Oils from Sothern Mexican Oilfields" Proceeding of the exit ep 98, International

1. Beranova

- [18] Hisakan, T., WO 2005/085359, "Polymer Nanodiamond Composite", PCT/JP2005/00388, (2006).
- [19] Konstantinov, I. I., Karbushev, V. V., Semakov, A. V., Kulichikhin, V. G., "Combining Carbon and Polymeric Particles in an Inert Fluid as a Promising Approach to Synthesis of Nanocomposite", Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 82, No.3, pp. 483-487, (2009).
- [20] Karbushev, V. V., Konstantinov, I. I., Parsamyan, I. L., Kulichikhin, V. G., Popov, V. A., George, T. F., "Preparation of Polymer-Nanodiamond Composites with Improved Properties", Advanced Materials Research, 59,275-278, (2009).
- [21] Karbushev, V. V., Semakov, A. V., Kulichikhin, V. G., "Structure and mechanical properties of thermoplastics modified with nanodiamonds. Polymer Science: Series A 53 #9, 765-764, (2011).
- [22] Shenderova, O., Tyler, T., Cunningham, G., Ray, M., Walsh, J., Casulli, M., Hens, S., McGuire, G., Kuznetsov, V., Lipa, S., "Nanodiamond and onion-like carbon polymer nanocomposites", Diamond and related Materials, 16(4), 1213-1217 (2007).
- [23] Yu, X., Qu, X., Naito, K., Zhang, Q., "Synthesis, tensile, and thermal properties of polyimide/diamond nanocomposites", Plastics and Composites, vol. 30 no. 8, 661-670, (2011).
- [24] Zhao, Y. Q., Lau, K. T., Kim, J. K., Xu, C. L., Zhao, D. D., Li, H. L., "Nanodiamond/poly (lactic acid) nanocomposites: effect of nanodiamond on structure and properties of poly (lactic acid)", Composites Part B: Engineering, 41 (8), 646-653, (2010).
- [25] Morimune, S., Kotera, M., Nishino, T., Goto, K., Hata, K., K., "Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites with Nanodiamond", Macromolecules, 44 (11), 4415-4421, (2011).
- [26] Ayatollahi, M. R., Alishahi, E., Shadlou S., "Mechanical Behavior of Nanodiamond/Epoxy Nanocomposites", Int. J. Fract. , 170, 95-100, (2011).
- [27] Song, P., Yu, Y., Wu, Q., Fu, S., "Facile fabrication of HDPE-g-MA/nanodiamond nanocomposites via one-step reactive blending", Nanoscale Res. Lett., 7(1),355-361, (2012).
- [28] Hejazi Jahromi, F., Katbab, A. A., "Nanodiamond-Based PP/EPDM Thermoplastic Elastomer Composites: Microstructure, Tribo-Dynamic, and Thermal Properties", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 125, 1942-1950 (2012).
- [29] Kovalenko, I., Bucknall, D. G., Yushin, G., "Detonation Nanodiamond and Onion-Like-Carbon-Embedded Polyaniline for Supercapacitors", Adv. Funct. Mater, 20, 3979-3986, (2010).
- [۳۰] کشاورز، ع، افشاری، ح، مسلمی، ر، تحولات آتی صنایع لاستیک با استفاده از فناوری نانو/ نشریه صنعت خودرو، شماره ۹۵، صفحه ۸۵-۸۰ خرداد (۱۳۸۵).
- [31] Sirotkin, N. V., Voznyakovshii, A. P., Ershova, A. N., "Model of formation of three-dimensional polyurethane films modified by detonation nanodiamonds", Physics of the Solid State, Vol. 46, No. 4, 746-747, (2004).
- [32] Karabanova, L. V., Bershtein, V. A., Sukhanova, T. E., Yakushev, P. N., Egorova, L. M., Lutsyk, E. D., Svyatyna, A. V., Vylegzhanina, M. E., "3D Diamond-Containing Nanocomposites Based on Hybrid Polyurethane-Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Semi-IPNs: Composition-Nanostructure-Segmental Dynamics-Elastic Properties Relationships", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 46, 1696-1712 (2008).
- [33] Peng, H. X., "Chapter 8. Polyurethane Nanocomposite Coatings for Aeronautical Applications: Multifunctional Polymer Nanocomposites, Edited by Jinsong Leng and Alan kin-tak Lau, CRC Press, Pages 337-387, (2010).
- [34] Barikani, M., " Synthesis Characterization and Properties of polyurethane urea/Diamond nanocomposites", M.Sc Thesis, Department of Polymer Engineering, Faculty of Graduate Studies, Tehran South Branch, Islamic Azad University, (2013).
- [35] Beranova, J., Seydlova, G., Kozak, H., Potocky, S., Sek, I. K., Kromka, A., " Antibacterial behavior of diamond nanoparticles against Escherichia coli", Phys. Status Solidi B 249, No. 12, 2581-2584, (2012).