



دانشگاه اراک

دانشکده علوم پایه

کارشناسی ارشد شیمی آلی - پلیمر

تهیه و بررسی خواص نانوکامپوزیت های پلی ایمید آروماتیک جدید،

تقویت شده با ذرات ارگانو کلای بر پایه ۳،۳' و ۴،۴' - بنزوفنون تترا

کربوکسیلیک دی انیدرید و ۳،۱ - بیس (۴-آمینو فنوکسی) پروپان

پژوهشگر

امیر رحیمی دهاقانی

استاد راهنما

دکتر خلیل فقیهی

استاد مشاور

دکتر علیرضا کریمی

پاییز ۱۳۹۰

---

الله اعلم

به نام خدا

تهیه و بررسی خواص نانوکامپوزیت های پلی ایمید آروماتیک جدید، تقویت شده با ذرات ارگانوکلای بر پایه ۳،۳'،۴،۴'-بنزوفنون تترا کربوکسیلیک دی انیدرید و ۱،۳-بیس (۴-آمینو فنوکسی) پروپان

پژوهشگر:

امیر رحیمی دهقانی

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای

اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش آلی-پلیمر)

از

دانشگاه اراک

اراک-ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر خلیل فقیهی (استاد راهنما و رئیس کمیته)..... دانشیار

دکتر علیرضا کریمی (استاد مشاور)..... استادیار

دکتر اکبر مبینی خالدی (دانشگاه اراک)..... استاد

مهر ماه ۱۳۹۰



دانشگاه اراک

دانشکده علوم پایه

کارشناسی ارشد شیمی آلی - پلیمر

تهیه و بررسی خواص نانوکامپوزیت های پلی ایمید آروماتیک جدید، تقویت شده با ذرات ارگانو کلای بر پایه ۳،۳'،۴،۴'-بنزوفنون تترا کربوکسیلیک دی انیدرید و ۳،۱-۳،۱-

بیس (۴-آمینو فنوکسی) پروپان

پژوهشگر

امیر رحیمی دهاقانی

استاد راهنما

دکتر خلیل فقیهی

استاد مشاور

دکتر علیرضا کریمی

مهر ۱۳۹۰

---

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم که تجلی عشق و ایثارند

و همسر عزیزم که حامی و مشوق من بود

و خواهر و برادر خوبم

---

بانشکر و سپاس فراوان از استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر فقهیمی که مرا  
در تمامی مراحل انجام و تکمیل این پروژه یاری نمودند.

---

---

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۱-۱-۱.....	۱-۱- پلیمرها.....
۲.....	۱-۲- پلیمرهای مقاوم حرارتی.....
۳.....	۱-۳- پلی ایمیدها.....
۴.....	۱-۳-۱- برخی روش های سنتز پلی ایمیدها.....
۴.....	الف) پلی ایمید شدن تراکمی.....
۵.....	ب) پلی ایمید شدن افزایشی.....
۶.....	۱-۴- نانو تکنولوژی چیست؟.....
۷.....	۱-۴-۱- پیشینه نانو تکنولوژی.....
۸.....	۱-۵- تعریف کامپوزیت.....
۹.....	۱-۵-۱- کامپوزیت طبیعی.....
۹.....	۱-۵-۲- کامپوزیت مصنوعی.....
۱۰.....	۱-۶- مزایای استفاده از کامپوزیت ها.....
۱۱.....	۱-۷- مقدمه ای بر نانو کامپوزیت.....
۱۳.....	۱-۸- دسته بندی نانو کامپوزیت.....

- 
- ۱-۹-۹- روش های تهیه نانو کامپوزیت های پلیمری.....۱۵
- ۱-۹-۱- فرآیند پلیمریزاسیون درجا.....۱۵
- ۱-۹-۲- فرآیند محلول.....۱۵
- ۱-۹-۳- روش مذاب.....۱۶
- ۱-۱۰- نانو کامپوزیت پلیمر- خاک رس .....۱۷
- ۱-۱۱- ساختمان سیلیکات لایه ای.....۱۹
- ۱-۱۱-۱- سیلیکات های لایه ای مورد استفاده.....۲۱
- ۱-۱۲- اثر خاک رس در نانو کامپوزیت ها برای مقاومت در برابر گازها.....۲۲
- ۱-۱۳- نکاتی در مورد نانو کامپوزیت ها.....۲۳
- ۱-۱۴- کاربرد نانو کامپوزیت های پلیمر- خاک رس.....۲۴
- ۱-۱۴-۱- کاربرد نانو کامپوزیت های پلیمری حاوی خاک رس در ضد حریق کردن.....۲۵
- ۱-۱۵- تجهیزات مورد نیاز جهت تعیین مشخصات نانو کامپوزیت های پلیمری.....۲۶
- هدف.....۳۰



---

## فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- مواد شیمیایی..... ۳۱
- ۲-۲- دستگاه ها و تجهیزات..... ۳۱
- ۳-۲- تهیه نانو کامپوزیت های بر پایه پلی ایمید- ارگانو کلای بر پایه استخلاف بنزوفنون و ۳،۱- بیس (۴- آمینو فنوکسی پروپان)..... ۳۲
- ۲-۳-۱- تهیه منومر ۳،۱- بیس (۴- نیترو فنوکسی) پروپان..... ۳۲
- ۲-۳-۲- تهیه منومر ۳،۱- بیس (۴- آمینو فنوکسی) پروپان..... ۳۳
- ۴-۲- تهیه پلی ایمید خالص..... ۳۳
- ۵-۲- تهیه ارگانو کلای فعال شده با بنزیدین..... ۳۴
- ۶-۲- تهیه نانو کامپوزیت ۵/۵ درصد ارگانو کلای بوسیله روش درجا..... ۳۴

## فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳- تهیه و بررسی خواص نانو کامپوزیت های پلی ایمید آروماتیک جدید، تقویت شده با ذرات ارگانوکلای بر پایه ۳،۳ و ۴،۴- بنزوفنون تتراکربوکسیلیک دی انیدرید و ۳،۱- بیس (۴- آمینو فنوکسی) پروپان..... ۳۶
- ۳-۱-۱- تهیه منومر ۳،۱- بیس (۴- نیترو فنوکسی) پروپان..... ۳۶
- ۳-۱-۲- تهیه منومر ۳،۱- بیس (۴- آمینو فنوکسی) پروپان..... ۳۷

---

۲-۳- تهیه نانو کامپوزیت های پلی ایمید آروماتیک جدید، تقویت شده با ذرات ارگانو کلای بر پایه ۳،۳ و ۴،۴- بنزوفنون تتراکربوکسیلیک دی انیدرید و ۱،۳- بیس (۴- آمینو فنوکسی) پروپان.....	۳۹
الف- تهیه فیلم.....	۳۹
ب- تهیه نانو کامپوزیت- پلی ایمید ارگانو کلای.....	۴۱
۳-۳- نحوه محاسبه مقدار ارگانو کلای برای نانو کامپوزیت ۵/۰ درصد ارگانو کلای.....	۴۳
۳-۴- بررسی ساختار نانو کامپوزیت های پلی ایمید- ارگانو کلای.....	۴۳
۳-۵- بررسی خواص آنالیز گرمایی نانو کامپوزیت پلی ایمید- ارگانو کلای.....	۴۵
نتیجه	
گیری.....	۴۸

---

## فهرست جداول

صفحه

عنوان

جدول (۱-۱): تعدادی از نانو مواد مورد استفاده در صنایع پلیمر و کاربرد آن ها.....۱۳

جدول (۱-۳): خصوصیات گرمایی نانو کامپوزیت های پلی ایمید- ارگانو کلای.....۴۷

## فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۱۹.....	شکل (۱-۱): ساختار های نانو کامپوزیت های پلیمر - خاک رس
۲۰.....	شکل (۲-۱): ساختار لایه های سیلیکاتی.....
۲۲.....	شکل (۳-۱): مسیر پیچیده در نانو کامپوزیت های پلیمر - خاک رس
۲۷.....	شکل (۴-۱): دستگاه دیفرانکتومتر اشعه X
۴۹.....	شکل (۱-۳): طیف FT-IR ۳،۱ - بیس (۴ - نیترو فنوکسی) پروپان
۵۰.....	شکل (۲-۳): طیف $^1\text{H-NMR}$ ۳،۱ - بیس (۴ - نیترو فنوکسی) پروپان
۵۱.....	شکل (۳-۳): طیف FT-IR ۳،۱ - بیس (۴ - آمینو فنوکسی) پروپان
۵۲.....	شکل (۴-۳): طیف $^1\text{H-NMR}$ ۳،۱ - بیس (۴ - آمینو فنوکسی) پروپان
۵۳.....	شکل (۵-۳): طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ۳،۱ - بیس (۴ - آمینو فنوکسی) پروپان
۵۴.....	شکل (۶-۳): طیف FT-IR پلی ایمید خالص
۵۵.....	شکل (۷-۳): طیف FT-IR نانو کامپوزیت پلی ایمید - ارگانو کلای ۵/۰ Wt%
۵۶.....	شکل (۸-۳): طیف FT-IR نانو کامپوزیت پلی ایمید - ارگانو کلای ۱ Wt%
۵۷.....	شکل (۹-۳): طیف FT-IR نانو کامپوزیت پلی ایمید - ارگانو کلای ۳ Wt%
۵۸.....	شکل (۱۰-۳): طیف FT-IR نانو کامپوزیت پلی ایمید - ارگانو کلای ۵ Wt%
۵۹.....	شکل (۱۱-۳): الگوی XRD برای نانو کامپوزیت با درصد های مختلف ارگانو کلای

---

شکل (۳-۱۲): تصویر SEM فیلم نانو کامپوزیت پلی ایمید- ارگانو کلای ۵/۰ Wt%..... ۶۰

شکل (۳-۱۳): تصویر SEM فیلم نانو کامپوزیت پلی ایمید- ارگانو کلای ۱ Wt%..... ۶۱

شکل (۳-۱۴): تصویر SEM فیلم نانو کامپوزیت پلی ایمید- ارگانو کلای ۳ Wt%..... ۶۲

شکل (۳-۱۵): تصویر SEM فیلم نانو کامپوزیت پلی ایمید- ارگانو کلای ۵ Wt%..... ۶۳

شکل (۳-۱۶): منحنی TGA-DTG پلی ایمید خالص..... ۶۴

شکل (۳-۱۷): منحنی TGA-DTG نانو کامپوزیت پلی ایمید- ارگانو کلای ۱ Wt%.. ۶۴

شکل (۳-۱۸): منحنی TGA-DTG نانو کامپوزیت پلی ایمید- ارگانو کلای ۵ Wt%. ۶۵

منابع..... ۶۶

## چکیده

در این پایان نامه ابتدا ترکیب دی نیترو بیس (پارا نیترو فنوکسی) پروپان (۳) از واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی بین پارا نیترو فنول (۱) و ۳،۱ دی برومو پروپان (۲) به دست آمد. دی نیترو حاصله از طریق واکنش با هیدرازین در حضور پالادیوم چارکل به بیس - (پارا آمینو فنوکسی) پروپان (۴) احیا شد. سپس از طریق واکنش تراکمی دی آمین (۴) با ۳،۳،۴،۴ - بنزوفنون تتراکربوکسیلیک دی انیدرید (۵) در حضور دی متیل استامید فیلم پلی ایمید خالص (۷) تهیه شد. در ادامه یک سری جدید از نانوکامپوزیت های پلی ایمیدی تقویت شده (۸) با درصدهای مختلف از ذرات ارگانو کلای همراه با دی آمین حاصله و دی انیدرید از طریق پلیمریزاسیون درجا تهیه شدند. ساختار و مورفولوژی فیلم های نانو کامپوزیتی حاصله از طریق طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شد. رفتار گرمایی آن ها از طریق آنالیز گرمایی (TGA)، (DTG) مطالعه و با خواص پلی ایمید اولیه مقایسه شده است.

---

**فصل اول**

**مقدمه**

## ۱-۱- پلیمرها

پلیمر، یک مولکول بزرگ<sup>۱</sup> است که از اتصال یک سری واحدهای تکرار شونده، که خودمولکول های کوچکی به نام مونومر هستند، به وجود آمده است. فرآیند اتصال مونومرها به یکدیگر، پلیمر شدن نام دارد. بر خلاف مولکول های کوچک آلی که بیشتر به علت ویژگی های شیمیایی خود مورد توجه هستند، پلیمرها در اغلب موارد به علت داشتن ویژگی های فیزیکی خود اهمیت داشته که موجب استفاده آنها در جنبه های مختلف زندگی شده است. طبقه بندی پلیمرها بر چند اساس صورت می گیرد. یک نوع از طبقه بندی، بر اساس منشأ پلیمر می باشد. بر این اساس، پلیمر یا طبیعی است مانند عسل، موم، پشم، لاستیک طبیعی و یا سنتزی است، مانند نایلون<sup>۲</sup> و غیره. نوع دیگر طبقه بندی، بر اساس شکل پلیمر است، یعنی مونومرها در فرآیند پلیمر شدن با یکدیگر واکنش داده و پلیمرهایی با اشکال گوناگون تولید می کنند. بر اساس این اشکال، می توان پلیمرها را به صورت خطی<sup>۳</sup>، شاخه دار<sup>۴</sup>، نردبانی<sup>۵</sup>، ستاره ای<sup>۶</sup>، شانه ای<sup>۷</sup> و سه بعدی<sup>۸</sup> (شبکه ای) تقسیم بندی کرد. پلیمرها بر اساس نوع مونومرهای شرکت کننده در واکنش نیز به دو دسته تقسیم می شوند،

هوموپلیمر<sup>۹</sup> و کوپلیمر<sup>۱۰</sup>. هوموپلیمرها، پلیمرهایی هستند که مونومرهای تشکیل دهنده آنها از یک نوع هستند. کوپلیمرها، پلیمرهایی هستند که از بیش از یک نوع مونومر ساخته شده اند.

- 
1. Macromolecule
  2. Nylon
  3. Linear
  4. Branched
  5. Ladder
  6. Star
  7. Comb
  8. Cross Linked
  9. Homo polymer
  10. Copolymer



---

در نوع دیگر طبقه بندی، پلیمرها بر اساس نوع واکنش پلیمر شدن تقسیم بندی می شوند. واکنش های پلیمری، اولین بار در سال ۱۹۲۹ میلادی توسط کاروترز<sup>۱</sup> به دو دسته پلیمر شدن افزایشی<sup>۲</sup> و پلیمر شدن تراکمی<sup>۳</sup> تقسیم بندی شدند.[۱-۳].

مبنای این تقسیم بندی اساساً ترکیب و ساختار پلیمر بود. سپس در سال ۱۹۵۰ میلادی این تقسیم بندی بر اساس مکانیسم واکنش پلیمر شدن، توسط مارک<sup>۴</sup> اصلاح شده و به دو دسته پلیمر شدن زنجیره ای و مرحله ای تفکیک شد. پلیمرهای افزایشی، حاصل واکنش هایی هستند که طی انجام آنها، هیچ جزئی از بدنه مولکول اولیه (مونومر) حذف نمی شود و واحد ساختاری با ساختار مونومر یکی است، ولیدر پلیمرهای تراکمی، قسمتی از مولکول به صورت  $H_2O, HCl$  و... حذف می شود و واحد تکراری با ساختار مونومر متفاوت می باشد.

## ۱-۲- پلیمرهای مقاوم حرارتی<sup>۵</sup>

تحقیقات گسترده ای در زمینه پلیمرهای مقاوم حرارتی انجام شده است که بیشترین تحقیقات بر روی پلیمرهای آلی صورت گرفته است، البته سیستم های آلی-فلزی و معدنی نیز نتایج قابل قبولی در این زمینه داشته اند. پلیمرهای مقاوم حرارتی باید ویژگی هایی از قبیل نقطه ذوب بالا، مقاومت در برابر تخریب اکسایشی در دماهای بالا، مقاومت در برابر سایر فرآیندهای تجزیه گرمایی غیر اکسایشی و نیز پایداری در برابر عوامل شیمیایی و اشعه را داشته باشند. روش های مختلفی برای تقویت مقاومت گرمایی پلیمر وجود دارد که از آن جمله میتوان به افزودن قطعات صلب به زنجیر

- 
1. Carothers
  2. Polyaddition
  3. Polycondensation
  4. Mark
  5. Thermally Stable Polymer

---

اصلی و همچنین وارد کردن حلقه های آروماتیک بهزنجیر اصلی پلیمر و افزایش برهم کنش های بین زنجیری و اتصالات میان زنجیری اشاره کرد.

### ۱-۳- پلی ایمیدها:

پلی ایمیدها جزء بهترین پلیمرهای مقاوم حرارتی هستند که در صنعت دارای کاربرد وسیعی می باشند. علت بالا بودن مقاومت حرارتی و پایداری بالای آنها در برابر اکسایش به ساختار صلب در زنجیرهای پلی ایمیدی مربوط می شود. از کاربرد آن ها می توان به موارد زیر اشاره کرد:

روکش سیم ها و مدارهای الکتریکی

صنایع نظامی و دفاعی

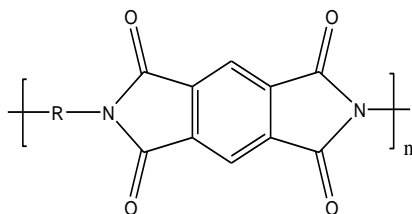
ساخت نیمه رساناها

چسب های هادی جریان الکتریسته

فوم ها

کامپوزیت ها

خصوصیات پلی ایمیدها به ساختار آن ها بستگی دارد ، این خصوصیات باعث پایداری گرمایی آن ها در دمای بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتی گراد می شود. یک نمونه از ساختار پلی ایمیدها :



---

### ۱-۳-۱- برخی روش های سنتز پلی ایمید ها:

سنتز پلی ایمیدها توسط دو روش کلی پلی ایمید شدن تراکمی و پلی ایمید شدن افزایشی انجام می گیرد که البته پلی ایمید شدن تراکمی از اهمیت بیشتری برخوردار بوده و موارد استفاده بیشتری دارد.

#### الف- پلی ایمید شدن تراکمی:

پلی ایمید شدن تراکمی می تواند به دو صورت دو مرحله ای یا یک مرحله ای بین دی آمین و دی انیدرید صورت گیرد.

#### روش دو مرحله ای:

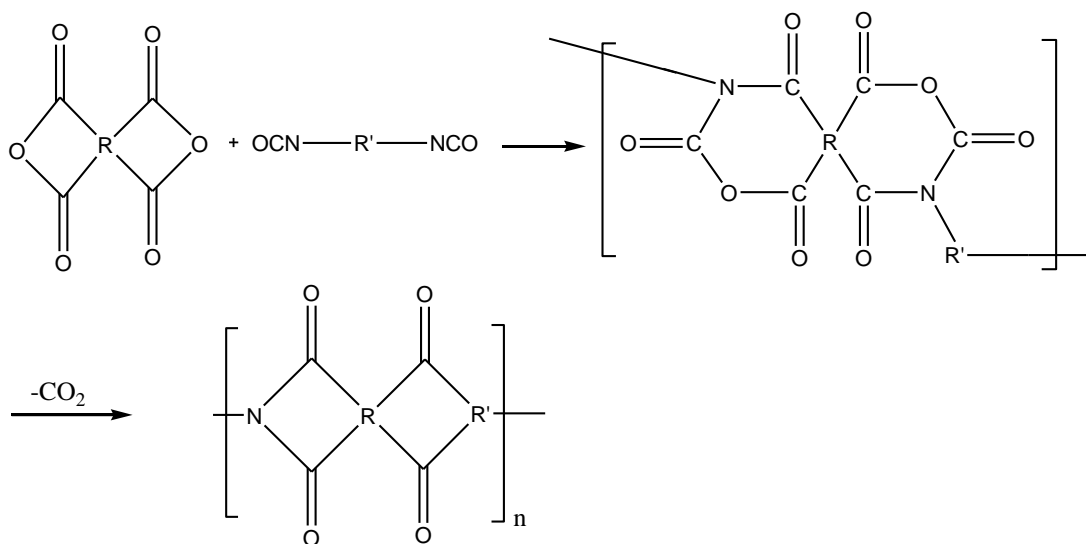
در این روش از مخلوط کردن دی کربوکسیلیک انیدرید با دی آمین های مختلف در حلال آپروتیک قطبی و در دمای متوسط منجر به پلیمر شدن در دو مرحله می شود که در مرحله اول محلول پلی آمیک اسید تشکیل شده و در مرحله دوم با عمل حلقه ای شدن و از دست دادن آب پلی ایمید تشکیل می شود.

#### روش یک مرحله ای:

در این روش که برای پلیمرهای محلول به کار برده می شود، منومر در یک حلال با نقطه جوش بالا مثل N-متیل-۲-پیرولیدون یا متاکروزول حرارت داده می شود. آب تشکیل شده از محیط خارج می شود محصول بلوری روش یک مرحله ای در مقایسه با روش دو مرحله ای بیشتر است.

## واکنش بین دی انیدرید و دی ایزوسیانات:

پلیمر به دست آمده از این واکنش اغلب دارای وزن مولکولی کم است. از واکنش بین دی انیدرید های آروماتیک با دی ایزوسیانات های آروماتیک یا آلیفاتیک، حدواسط حلقوی شش ضلعی ایجاد می گردد که پس از آزاد شدن دی اکسید کربن، پلیمر تشکیل می گردد. واکنش بین دی انیدرید با دی ایزوسیانات های آلیفاتیک به سرعت انجام می شود، در حالی که واکنش دی انیدرید با دی ایزوسیانات های آروماتیک به مدت زمان بیشتر و دمای بالای ۱۸۰ درجه سانتی گراد نیاز دارد.



## ب- پلی ایمید شدن افزایشی:

پلی ایمید شدن افزایشی شامل پلیمر شدن ترکیبات با وزن مولکولی کم حامل گروه های ایمیدی در داخل ساختار ترکیب می باشد. این مونومرها دارای گروه های انتهایی فعال بوده و در اثر حرارت متحمل پلیمر شدن افزایشی شده و منجر به تشکیل پلیمرهای شبکه ای می شوند. [۴].