بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه اراک

دانشکده علوم پایه

کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

تهیه و بررسی خواص نانوکامپوزیت های پلی (ایمید-اتر) بر پایه اپیکلون و 4،4′-اکسی دی آنیلین تقویت شده با لایه های سیلیکاتی

پژوهشگر :

حسین اردشیر گروی

استاد راهنما :

دکتر خلیل فقیهی

استاد مشاور :

دکتر میثم شعبانیان

شهریور 92

بسم الله الرحمن الرحیم

تهیه و بررسی خواص نانوکامپوزیت های پلی (ایمید-اتر) بر پایه اپیکلون و ۴،۴'-اکسی دی آنیلین تقویت شده با لایه های سیلیکاتی

توسط:

حسین اردشیر گروی

پایان نامه

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی - آلی

دانشگاه اراک

اراک – ایران

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

دکتر خلیل فقیهی (استاد راهنما)..... دانشیار

دکتر میثم شعبانیان (استاد مشاور) ..... استادیار

دکتر علیرضا کریمی (داور داخلی) ..... استادیار

شهریور ۱۳۹۲

نهال را باران باید تا بشوید غبار نشسته بر برگهایش

و سیرابش کند از آب حیات

و آفتاب باید تا بتاباند نیرو را و محکم کند شاخه های تازه روییده را

به نام پدر

بوسه ای باد زد، دست هایی را که می تابانند نیرو را و محکم می کنند استواری پایه های زیستن را

به نام مادر

بوسه ای باید زد، دست هایی را که می شویند غبار خستگی روزگار را و سیراب می کنند روح تشنه را

تقدیم به

به وجود پدر بزرگوارم و مادر عزیزم ؛

امید که توانسته باشم پاسخگوی ذره ای از بهنه بی کران محبت آنها باشم.

تقدیم به برادران بزرگوارم؛

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار، بهترین پشتیبان است،

به پاس قلب های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید،

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

شایسته است به عنوان ادای حق علم مراتب تشکر خالصانه خود را تقدیم دارم به

محضر استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر خلیل فقیهی که تعهد کوچکترین آمیزه ای است که می توان از ایشان فرا گرفت و شاگردی در محضر ایشان مدال افتخار همیشه من خواهد بود.

همچنین مراتب تقدیر و سپاس خود را تقدیم میدارم به استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر میثم شعبانیان که استاد مشاوری بنده را پذیرفتند و در طول این دوره پشتیبان من بودند.

همچنین جا دارد که از زحمات بی دریغ دکتر علیرضا کریمی که افتخار شاگردی ایشان را داشتم،

از صمیم قلب تشکر کنم.

و با تشکر فراوان از همه دوستان و عزیزانی که همواره مشوق من بودند و مرا در این راستا یاری دادند.

حسین اردشیرگروی

بیستم شهریور یکهزار و سیصد و نود و دو خورشیدی

چکیده :

در این پایان نامه نمونه های مختلفی از نانوکامپوزیت های پلی ایمید تقویت شده با درصدهای مختلف (۳-۰/۵٪) از نانو ذرات ارگانوکلای به روش درجا و با استفاده از فرآیند ایمیداسیون گرمایی تا حدود $۲۰۰^{\circ}C$ به طور موفقیت آمیزی تهیه شدند. ماتریس پلی ایمیدی به کار رفته در تهیه نانوکامپوزیت ها از طریق واکنش تراکمی بین اپیکلون و ۴،۴′- دی آمینو دی فنیل اتر تهیه شد.

در نهایت ساختار و مورفولوژی فیلم های نانوکامپوزیتی حاصله از طریق روش های طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین خواص گرمایی نانوکامپوزیت های حاصله از طریق آنالیز گرمایی TGA-DTA مطالعه و با خواص گرمایی پلی ایمید اولیه مقایسه شد.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: مقدمه

1-1- پلیمرهای مقاوم حرارتی..... 1

1-1-1- مقدمه 1

1-1-2- مقاومت در برابر حرارت..... 3

1-2- پلیمرهای با عملکرد بالا 7

1-3- پلیمرهای ایمیدی حاوی گروه های اتری..... 8

1-3-1- پلی ایمیدها..... 8

1-3-2- روش های ساخت پلی ایمیدها..... 9

الف) واکنش بین دی انیدریدها و دی آمین‌ها 10

ب) پلیمرشدن تراکمی دو مرحله‌ای 10

پ) روش‌های پلیمرشدن تراکمی تک مرحله‌ای 14

ت) واکنش بین دی انیدریدها و دی ایزوسیانات ها 14

س) واکنش بین تتراکربوکسیلیک اسید و دی آمین 15

1-4- اثر ساختار بر خواص پلیمر 16

1-4-1- شفافیت و رنگ..... 16

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: مقدمه

1-1- پلیمرهای مقاوم حرارتی..... 1

1-1-1- مقدمه 1

1-1-2- مقاومت در برابر حرارت..... 3

1-2- پلیمرهای با عملکرد بالا 7

1-3- پلیمرهای ایمیدی حاوی گروه های اتری..... 8

1-3-1- پلی ایمیدها..... 8

1-3-2- روش های ساخت پلی ایمیدها..... 9

الف) واکنش بین دی انیدریدها و دی آمین‌ها 10

ب) پلیمرشدن تراکمی دو مرحله‌ای 10

پ) روش‌های پلیمرشدن تراکمی تک مرحله‌ای 14

ت) واکنش بین دی انیدریدها و دی ایزوسیانات ها 14

س) واکنش بین تتراکربوکسیلیک اسید و دی آمین 15

1-4- اثر ساختار بر خواص پلیمر 16

1-4-1- شفافیت و رنگ..... 16

1-4-2- انحلال پذیری..... 19
1-4-3- گرماتابی، دمای انتقال شیشه ای (T_g) و بلورینگی 20
1-5- مروری بر روش های ساخت پلی ایمیدها..... 24
1. سنتز پلی‌ایمیدهای جدید بر پایه 2و6-بیس (3-آمینو بنزوئیل) پیریدین..... 24
2. سنتز پلی ایمیدهای جدید بر پایه اپیکلون..... 25
3. تهیه پلی‌ایمیدهای جدید شامل تری‌آریل آمین با گروه‌های 2-فنیل-2-ایزوپروپیل..... 27
4. تهیه پلی ایمید های بر پایه 4و′4- دی آمینو تری فنیل متان (DA-TPA) 29
1-6- کامپوزیت ها..... 30
1-6-1- زمینه ها 30
1-6-2- تقویت کننده ها..... 31
1-7- نانو فناوری..... 31
1-8- تعریف نانوکامپوزیت ها..... 34
1-8-1- انواع نانوکامپوزیت ها 32
1-8-1-1- نانوکامپوزیت های پایه پلیمری..... 33
1-8-1-2- نانوکامپوزیت های پایه سرامیکی..... 34
1-8-1-3- نانوکامپوزیت های پایه فلزی 35
1-9- فرآوری نانوکامپوزیت های رسی..... 35
1-9-1- روش های محلول بین لایه ای 36

1-9-2- پلیمریزاسیون درجا 37
1-9-3- روش اختلاط مذاب 38
1-10- ساختار نانوکامپوزیت های ارگانوکلای 39
1-10-1- ساختار فازهای جدا 39
1-10-2- ساختار لایه لایه 39
1-10-3- ساختار پراکنده یا پخش شده 39
1-11- کاربرد نانو کامپوزیت ها 40
1-12- بهبود خواص نانوکامپوزیت ها در حضور نانو ذرات 41
1-13- مروری بر روش‌های ساخت نانوکامپوزیت‌های رس-پلی ایمید و بررسی خواص آن 42
1. خواص دی الکتریکی فیلم های نانوکامپوزیت کلی-پلی ایمید 42
2. بررسی خواص بازدارندگی شعله پلیمرهای حاوی نانوذرات کلای 44
اهداف 45

فصل دوم: تجربی

2-1- مواد اولیه و تجهیزات 49
2-2- تهیه نانوکامپوزیت های پلی ایمید / ارگانوکلای جدید بر پایه 4،4′- دی آمینو دی فنیل اتر(1) و اپیکلون (2) به روش پلیمریزاسیون درجا 50
2-2-1- تهیه پلی ایمیدها 50
2-2-2- اصلاح ساختار کلای به ارگانو کلای 51
2-2-3- تهیه نانوکامپوزیت های 0/5٪، 1٪ و 3٪ به روش درجا 52

فصل سوم:

3-1- تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی ایمید / ارگانوکلای جدید بر پایه اپیکلون (2) و 4،4′- دی آمینو دی فنیل اتر (1) به روش پلیمریزاسیون درجا 56

3-1-1- تهیه پلی (اتر-ایمید)..... 56

3-1-2- تهیه مونت موریلونیت اصلاح شده..... 58

3-1-3- تهیه نانوکامپوزیت های پلی (ایمید-اتر)-ارگانوکلای با مقادیر 0/5، 1 و 3 درصد ارگانوکلای..... 59

3-2- بررسی طیف سنجی FT-IR پلیمر(اتر-ایمید) و نانوکامپوزیت های پلیمر(اتر-ایمید)-ارگانوکلای (8a-c)..... 61

3-2-1- بررسی طیف سنجی FT-IR ارگانوکلای..... 61

3-2-2-بررسی طیف سنجی FT-IR پلی (اتر-ایمید) 61

3-2- 3- بررسی طیف سنجی FT-IR نانوکامپوزیت های پلی(اتر-ایمید) –ارگانوکلای (8a-c) 62

3-3- بررسی طیف سنجی پراش پرتو ایکس پلی(اتر-ایمید) و نانوکامپوزیت با درصدهای مختلف ارگانوکلای..... 62

3-4- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)..... 63

3-5- پایداری گرمایی 64

مراجع 77

فهرست جداول

عنوان صفحه

جدول (1-1) خواص حرارتی و وزن مولکولی پلی ایمیدها..... 28

جدول (1-2) مشخصات طیف سنجی FT-IR نانوکامپوزیت های پلی(اتر-ایمید)..... 54

جدول (1-3) خصوصیات گرمایی پلی(اتر-ایمید) و نانوکامپوزیت های (8b) و (8c)..... 65

فهرست اشکال

عنوان صفحه

شکل (1-1) تهیه کاپتون..... 9

شکل (1-2) واکنش بین دی انیدریدها و دی آمین ها..... 10

شکل (1-3)..... 12

شکل (1-4)..... 12

شکل (1-5)..... 13

شکل (1-6) واکنش بین دی انیدرریدها و دی ایزوسیانات ها..... 15

شکل (1-7) واکنش بین تتراکربوکسیلیک اسیدها و دی آمین ها..... 16

شکل (1-8) پلی ایمید آروماتیک حاوی بخش های PMDA/ODA..... 18

شکل (1-9) پلی ایمید حاوی گروه حجیم ترشیوبوتیل..... 18

شکل (1-10) ساختار اولتم 1000..... 20

شکل (1-11) سنتز پلی ایمیدهای هتروآروماتیک 22
شکل (1-12) الگوی پراش اشعه ایکس پلی ایمیدهای شکل (1-11) 23
شکل (1-13) سنتط مونومر دی امین شامل واحد پیریدین 25
شکل (1-14) سنتز پلی ایمید حاوی گروه پیریدین 26
شکل (1-15) تهیه پلی ایمیدهای آروماتیک حاوی اپیکلون 27
شکل (1-16) سنتز دی آمین جدید 29
شکل (1-17) سنتز پلی ایمید 29
شکل (1-18) تهیه پلی ایمید های بر پایه 4و′4- دی آمینو تری فنیل متان (DA-TPA) 31
شکل (1-19) تصویر نانوذرات(الف)، نانوصفحات(ب)، نانوالیاف(ج)، نانولوله‌ها(د) 35
شکل (1-20) روش محلول بین لایه ای 38
شکل (1-21) پلیمریزاسیون درجا 39
شکل (1-22) روش اختلاط مذاب 40
شکل (1-23) 42
شکل (1-24) تاثیرات دما بر الف) ثابت دی الکتریک ب) کاهش دی الکتریک 44
شکل (1-25) مکانیسم شیمیایی سوختن نانوکامپوزیت های حاوی کلای 46
شکل (1-26)) تاثیر نانوکلای برای نانوکامپوزیت های پلی آمید-6 46
شکل (3-1) تهیه پلی(اتر-ایمید) 57
شکل (3-2) تهیه مونت موریلونیت اصلاح شده 58

شکل (3-3) تهیه نانوکامپوزیت های پلی ایمید – ارگانوکلای با مقادیر 0/5 ، 1 و 3 درصد ارگانوکلای..... 60

شکل (4-1) طیف FT-IR مونت موریلونیت 66

شکل (4-2) طیف FT-IR ارگانوکلای..... 67

شکل (4-3) طیف FT-IR پلی(ایمید-اتر) 68

شکل (4-4) طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی (ایمید-اتر) – ارگانوکلای 0/5% 69

شکل (٤-٥) طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی (ایمید-اتر)- ارگانوکلای 1%..... 70

شکل (4-6) طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی(اتر-ایمید) – ارگانوکلای 3% 71

شکل (4-7) بررسی پراش پرتو ایکس پلی(اتر-ایمید) و نانوکامپوزیت ها..... 72

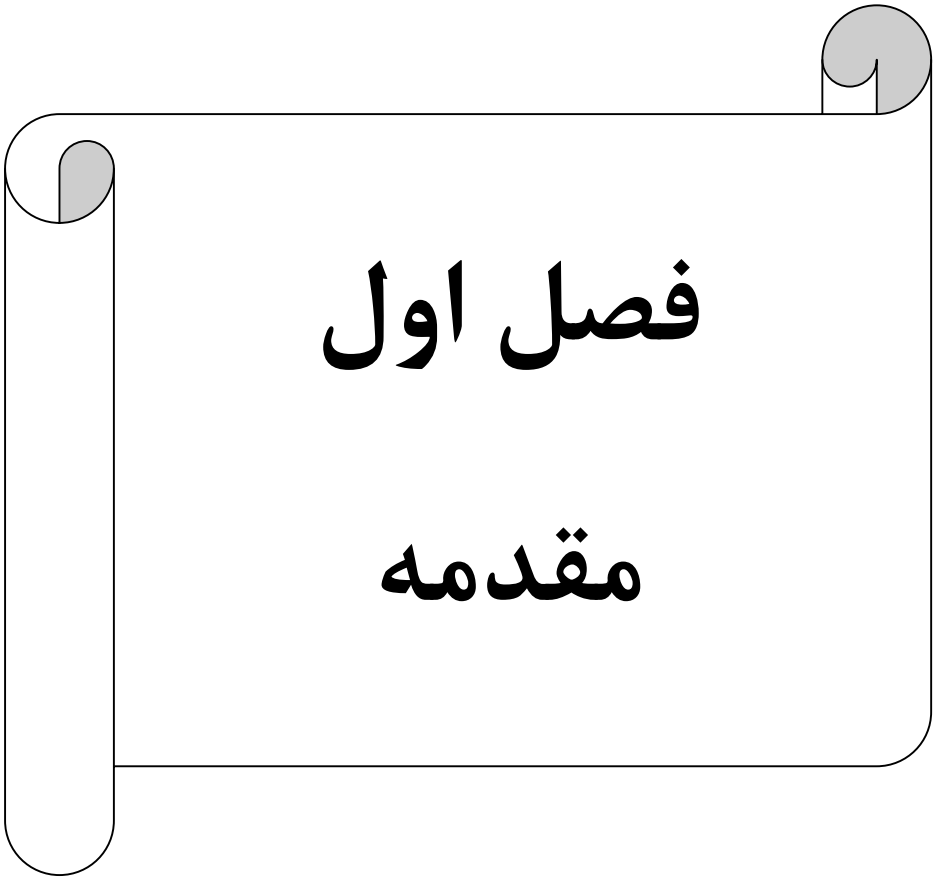
شکل (4-8) آنالیز TEM نانوکامپوزیت پلی(ایمید-اتر) – ارگانوکلای 1%..... 73

شکل (4-9) آنالیز TEM نانوکامپوزیت پلی(ایمید-اتر) – ارگانوکلای 1% 73

شکل (4-10) آنالیز گرمایی نانوکامپوزیت 0/5% 74

شکل (4-11) آنالیز گرمایی نانوکامپوزیت 1%..... 75

شکل (4-12) آنالیز گرمایی نانوکامپوزیت 3%..... 76



فصل اول

مقدمه

۱-۱- پلیمرهای مقاوم حرارتی[۱]

۱-۱-۱- مقدمه

پلیمرهای آلی یکی از فراوان‌ترین گروه‌های موادند که کاربردهای گسترده‌ای به عنوان پلاستیک‌ها، لاستیک‌ها، الیاف، چسب‌ها و روکش‌ها پیدا کرده‌اند. مزیت این مواد بویژه سادگی شکل پذیری و همچنین گرانروی کم آنها موجب کاربرد روزافزون آنها شده است به گونه‌ای که روز به روز بیشتر مورد توجه طراحان و مهندسان قرار می‌گیرند. به هرحال بعضی از محدودیت‌های ذاتی این مواد حتی در مراحل اولیه بکارگیری، کاربری آنها را در بعضی از زمینه‌ها محدود ساخته است.

از سال ۱۹۵۰میلادی تلاش‌های گسترده و مداومی در جهت سنتز پلیمرهای مقاوم حرارتی آغاز شده است. پلیمرهای مقاوم حرارتی به پلیمرهایی اطلاق می شود که می توانند در دماهای بالا مورد استفاده قرار گیرند، داشتن خواصی مانند قدرت مکانیکی بالا، پایداری در محیط های مختلف (شیمیایی، حلال، UV، اکسیژن) و پایداری در دماهای بالا آن‌ها را از سایر پلیمرها متمایز می‌سازد. عوامل فیزیکی و شیمیایی که مقاومت حرارتی پلیمرها را تحت تأثیر قرار می دهند عبارتند از : [۲-۱].

۱- پایداری حرارتی یک پلیمر به انرژی تفکیک پیوندهای شرکت کننده در آن ارتباط دارد، بنابراین پلیمری که پیوندهای ضعیفی بین اتم‌های آن برقرار است نمی‌تواند برای کاربردهایی که نیاز به دمای بالا دارند مورد استفاده قرار گیرد. همچنین گروه‌های عاملی در زنجیر پلیمری بایستی با احتیاط انتخاب شوند تا از ایجاد اتصالات ضعیف به جای اتصالات قوی جلوگیری شود. گروه‌های

۱. Thermally Stable Polymer

عاملی مانند اتر، سولفون، ایمید، آمید و CF_2 مقاومت حرارتی بالاتری نسبت به هیدروکربن‌های حلقوی، ترکیبات غیراشباع، OH و NH دارند.

۲- برهمکنش‌های دوقطبی- دوقطبی و پیوند هیدروژنی نیز می توانند باعث افزایش پایداری حرارتی پلیمرها گردند، که پیوند هیدروژنی در پلیمرهای قطبی مانند پلی آمیدها و پلی اوره تان‌ها از اهمیت بیشتری برخوردار است.

۳- انرژی رزونانس ساختارهای آروماتیک و هتروسیکلی مانند پلی فنیلن ها باعث افزایش پایداری حرارتی پلیمرها می گردد.

۴- در مورد واحدهای تکراری حلقوی، شکستگی یک پیوند در یک حلقه باعث پائین آمدن وزن مولکولی نمی‌شود و احتمال شکستگی دو پیوند در یک حلقه کم است. پلیمرهای نردبانی یا نیمه نردبانی، پایداری حرارتی بالاتری نسبت به پلیمرهای زنجیر باز دارند. بنابراین اتصالات عرضی موجب صلب پلیمرهای خطی می‌شوند که شامل حلقه‌های آروماتیک با چند پیوند یگانه مجزا هستند. با توجه به نکاتی که ذکر شد برای تهیه پلیمرهای مقاوم حرارتی باید نکات زیر رعایت شوند:

- استفاده از ساختارهایی که شامل قوی‌ترین پیوندهای شیمیایی هستند مانند ترکیبات هترو آروماتیک اترها و عدم استفاده از ساختارهایی که دارای پیوند ضعیف مثل آلکیلی، آلیسیکلیک و هیدروکربن‌های غیر اشباع می‌باشند.

- ساختمان ترکیب باید به گونه‌ای باشد که بسمت پایدار بودن میل کند، پایداری رزونانسی آن زیاد باشد و بالاخره ساختارهای حلقوی باید طول پیوند عادی داشته باشند، به نحوی که اگر یک پیوند شکسته شد، ساختار اصلی، اتم را کنار هم نگه دارد.

در واقع اتصالاتی که مفید است شامل سیستم‌های آروماتیکی، اتر، سولفون و ایمید و آمیدها هستند. این عوامل پایدار کننده به صورت پل در ساختار پلیمر واقع و موجب پایداری آنها می‌شوند.

۱-۱-۲- مقاومت در برابر حرارت

هنگامی که از پلیمرهای مقاوم حرارتی صحبت می‌شود باید مقاومت حرارتی آن‌ها را برحسب زمان و دما تعریف کنیم. افزایش هر کدام از فاکتورهای ذکر شده موجب کاهش طول عمر پلیمر می‌شود و اگر هر دو فاکتور افزایش یابند طول عمر به صورت لگاریتمی کاهش می‌یابد. به طور کلی اگر یک پلیمر به عنوان پلیمر مقاوم حرارتی در نظر گرفته شود، باید به مدت طولانی در ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های متوسط در پانصد درجه سانتی‌گراد و در کوتاه مدت در دمای هزار درجه سانتی‌گراد خواص فیزیکی خود را حفظ کند. به طور دقیق‌تر یک پلیمر مقام حرارتی باید طی سه هزار ساعت و در حرارت ۱۷۷ درجه سانتی‌گراد، یا طی یک‌هزار ساعت در ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد، یا طی یک ساعت در ۵۳۸ درجه سانتی‌گراد و یا طی ۵ دقیقه در ۸۱۶ درجه سانتی‌گراد، خواص فیزیکی خود را از دست ندهد [۳].

برخی از شرایط ضروری برای پلیمرهای مقاوم حرارتی عبارتند از:

- بالا بودن نقطه ذوب
- پایداری در برابر تخریب اکسیداسیونی در دمای بالا
- مقاومت در برابر فرآیندهای حرارتی

به طور کلی این پلیمرها به چهار گروه تقسیم می‌شوند:

۱- پلیمرهای تراکمی ساده مانند پلیمرهایی که از اتصالات تراکمی نسبتا ساده بین حلقه‌های آروماتیک حاصل شده اند.

۲- پلیمرهای هتروسیکلی مانند پلیمرهایی که دارای حلقه‌های آروماتیک متصل شده به حلقه‌های هتروسیکل می‌باشند.

۳- کوپلیمرهای هتروسیکلی مانند پلیمرهایی که شامل ترکیبی از اتصالات تراکمی ساده و حلقه‌های هتروسیکل می‌باشند.

۴- پلیمرهای نردبانی [۵-۴].