

سُبْحَانَكَ يَا عَزِيزُ

وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

بررسی اثر نانوذره های اصلاح شده-سطحی سیلیکا بر رفتار نوری
و حرارتی کاپتون®

توسط :

سعیده فرشاد

استاد راهنما :

دکتر حسین بهنیا فر

شهریور ماه ۱۳۹۲

وزارت علوم تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

بررسی اثر نانوذره های اصلاح شده-سطحی سیلیکا بر رفتار نوری
و حرارتی کاپتون®

توسط :

سعیده فرشاد

استاد راهنما :

دکتر حسین بهنیا فر

شهریور ماه ۱۳۹۲

تقدیم به کسی که نه تقدیم این پایان نامه، که نثار تمام هستی ام نیز جبران قطره ای از
دریای بی کران محبت و فداکاری اش نخواهد بود.....

به مادرم

که دامن پاکش پایگاه عروج و چشمانش قبله گاه عشق ابدی من است ، او که در
گرانبارترین نومیهای مایادش و عشقش به دل خسته ام نیروی فزاینده بخشید.

و پدرم

برای دستهای همیشه خسته اش.

و تقدیم به بهترین پشتیبان و بزرگترین نعمت زندگی ام ...

همسرم

به پاس محبتهای بی دریغش.

پاسکزاری

هر کس در قبال خوبی مردم تشکر نماید، از خداوند عزوجل تشکر ننموده است.

امام رضا (ع)

پاس بی کران پروردگاری که هستی مان بخشد و به طریق علم و دانش رهنمونان شود به هم نشینی رهروان علم و دانش مستخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیایان ساخت.

خدا یا شکر به خاطر وجودت و این که همیشه هستی

با پاس فراوان از استاد راهنمای فرزانه ام، جناب آقای دکتر حسین بنیافر که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، بار راهنمایی های ارزشمند و خردمندانه خود در تمام مراحل انجام این پژوهش مرا مورد لطف خود قرار دادند و دشواری های مسیر تحقیق را برایم آسان نمودند.

از اساتید فرهیخته جناب آقای دکتر پور موسوی و جناب آقای دکتر پور علی که قبول زحمت فرموده و داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند نهایت پاسکزاری را دارم.

و از همه دوستان مهربانم و همکاران خوبم که دلسوزانه در کنارم و مایه آرامش قلمم بودند پاسکزاریم.

چکیده

بررسی اثر نانوذره های اصلاح شده-سطحی سیلیکا بر رفتار نوری و حرارتی

کاپتون®

به وسیله ی

سعیده فرشاد

۴،۴ اکسی دی آنیل ین (ODA) و پیروملیتیک دی انیدرید (PMDA)، پلی ایمید ۴،۴ اکسی دی فنیلین پیروملیتیک ایمید را با روش ایمیداسیون حرارتی می سازند، که قبل از مرحله ی بسته شدن حلقه ها ما آن را با ۵٪ وزنی نانوذره ی سیلیکا همگن کردیم و همچنین ذره های SiO_2 را قبل از اضافه کردن به مخلوط واکنش بوسیله ی ۴،۴ متیلن دی فنیلین دی ایزوسیانات (MDI) اصلاح سطحی کردیم. نانوذره های SiO_2 که با MDI اصلاح شده اند (SiO_2 -MDI) و نانوکامپوزیت های پلی ایمیدی (PI/SiO_2 و PI/SiO_2 -MDI) به صورت کامل توسط UV/vis و FT-IR و پراش اشعه ی X و اسکن میکروسکوپی الکترونی (SEM) مورد آنالیز قرار گرفته اند. همچنین ترموگرام های TGA/DTG نشان دهنده ی این است که ۲۲٪ از گروه های سیلانول موجود در سطح نانوذره های SiO_2 توسط گروه های MDI اصلاح سطحی شده است. PI/SiO_2 پایداری حرارتی بیشتری نسبت به پلی ایمید بدون SiO_2 و همچنین PI/SiO_2 -MDI در سراسر درجه حرارت اعمال شده نشان می دهد. اگرچه پلی ایمید خالص پایداری حرارتی بهتری نسبت به PI/SiO_2 -MDI در محدوده ی $200-300^\circ\text{C}$ دارد ولی در دماهای بالاتر PI/SiO_2 -MDI پایداری بیشتری نشان می دهد. PI/SiO_2 -MDI یک الگوی تجزیه ای دو مرحله ای کامل را نشان می دهد که مرحله ی اول به دلیل وجود بخش آلی موجود در نانوذره های معدنی نمایان شده است. با توجه به تغییرات شیب منحنی DTA گذار فاز اول می تواند در محدوده ی حرارتی $300-400^\circ\text{C}$ بصورت نامحسوس دیده شود ولی برای PI/SiO_2 و PI/SiO_2 -MDI به دلیل حضور نانوذره های SiO_2 در ماتریکس پلیمر دقیق دیده شود.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: پیش‌گفتار
۱-۱-۱	تاریخچه‌ی پلی‌ایمیدها.....
۱
۲-۱	طبقه‌بندی پلی‌ایمیدها.....
۳
۳-۱	سنتز پلی‌ایمیدها.....
۴
۱-۳-۱	ایمیداسیون حرارتی.....
۴
۱-۱-۳-۱	ایمیداسیون حرارتی دو مرحله‌ای.....
۵
۲-۱-۳-۱	ایمیداسیون حرارتی تک مرحله‌ای.....
۵
۲-۳-۱	ایمیداسیون شیمیایی.....
۶
۴-۱	کاربردهای پلی‌ایمیدها.....
۶
۱-۴-۱	کامپوزیت‌ها.....
۶
۲-۴-۱	کاربردهای الکترونیکی.....
۷
۳-۴-۱	فیلم‌های پلی‌ایمیدی.....
۸
۴-۴-۱	غشاهای پلی‌ایمیدی.....
۸
۵-۴-۱	پوشش‌های پلی‌ایمیدی.....
۹
۶-۴-۱	پلی‌ایمید قالب‌گیری.....
۹
۵-۱	پلی‌اکسی‌دی فنیل‌پیروملیت‌ایمید.....
۱۰
۶-۱	نانوذره‌ی سیلیکا.....
۱۳
۱-۶-۱	سل-ژل.....
۱۵

۱۸ ۷-۱- پژوهش‌های اخیر در مورد نانوذره‌ی سیلیکا
۲۱ ۸-۱- نانوامیزه‌ها
۲۳ ۹-۱- پژوهش‌های اخیر در مورد نانوامیزه‌ها
۲۴ ۱۰-۱- هدف از پژوهش جاری

فصل دوم: بخش تجربی

۲۷ ۱-۲- مواد شیمیایی
۲۷ ۲-۲- دستگاہوری
۲۸ ۳-۲- تهیه‌ی نانوپودر SiO_2 پیوند داده‌شده با MDI
۲۹ ۴-۲- تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های PI/SiO_2 و PI/SiO_2-MDI

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳۰ ۱-۳- پلی‌ایمید تهیه شده
۳۲ FT-IR - ۱-۱-۳
۳۳ UV-vis(DRS) - ۲-۱-۳
۳۳ XRD - ۳-۱-۳
۳۴ SEM - ۴-۱-۳
۳۵ TGA-DTG - ۵-۱-۳
۳۷ ۲-۳- نانوذره‌ی سیلیکا
۳۷ FT-IR - ۱-۲-۳
۳۸ XRD - ۲-۲-۳
۳۸ SEM - ۳-۲-۳
۳۹ TGA-DTG - ۴-۲-۳
۴۱ SiO_2-MDI - ۳-۳

۴۵ FT-IR - ۱-۳-۳
۴۶ UV-vis(DRS) - ۲-۳-۳
۴۶ XRD - ۳-۳-۳
۴۷ SEM - ۴-۳-۳
۴۹ DTG- TGA - ۵-۳-۳
۵۰ PI/SiO ₂ نانوآمیزه‌ی - ۴-۳
۵۰ FT-IR - ۱-۴-۳
۵۱ UV-vis(DRS) - ۲-۴-۳
۵۲ XRD - ۳-۴-۳
۵۳ SEM - ۴-۴-۳
۵۵ DTG-TGA - ۵-۴-۳
۵۷ PI/SiO ₂ -MDI نانوآمیزه‌ی - ۵-۳
۵۷ FT-IR - ۱-۵-۳
۵۷ UV-vis(DRS) - ۲-۵-۳
۵۸ XRD - ۳-۵-۳
۵۸ SEM - ۴-۵-۳
۶۱ DTG-TGA - ۵-۵-۳
۶۳ نتیجه گیری - ۶-۳
۶۳ DTG-TGA - ۱-۶-۳
۶۵ DTA - ۲-۶-۳
۶۵ SEM - ۳-۶-۳
۶۷ UV-vis(DRS) - ۴-۶-۳
۶۸ XRD - ۵-۶-۳
۶۹ FT-IR - ۶-۶-۳
۷۰ مقایسه رنگ پلیمرها - ۷-۶-۳

۷۲ منابع

۸۱ پیوست ۱

۸۳ پیوست ۲

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۱۱	جدول ۱-۱: انواع کپتون®.....
۱۹	جدول ۱-۲: عوامل جفت سیلان رایج.....

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱: طبقه‌بندی پلی‌ایمیدها.....
۴	شکل ۲-۱: نیروی بین ملکولی پلی‌ایمیدها.....
۴	شکل ۳-۱: بهم پیوستن زنجیره‌های پلی‌ایمیدی.....
۱۰	شکل ۴-۱: ساختار کپتون.....
۱۲	شکل ۵-۱: طیف FT-IR پلی‌ایمید.....
۱۳	شکل ۶-۱: دیفرکتوگرام XRD پلی‌ایمید.....
۱۶	شکل ۷-۱: طیف FT-IR نانوذره‌ی SiO ₂
۱۷	شکل ۸-۱: دیفرکتوگرام XRD نانوذره‌ی SiO ₂
۱۷	شکل ۹-۱: تصویر TEM نانوذره‌ی SiO ₂
۱۸	شکل ۱۰-۱: تصویر SEM نانوذره‌ی SiO ₂
	شکل ۱۱-۱: (a,b) نانوذره‌ی سیلیکای اصلاح نشده، (c) نانوذره‌ی اصلاح شده با آمین (d) نانوذره‌ی اصلاح شده با کربوکسیل.....
۲۱	
۲۲	شکل ۱۲-۱: تفاوت کیفی بین پخش شدن و توزیع نانوذره‌ها در ماتریس پلیمر.....
۲۳	شکل ۱۳-۱: سنتز نانو کامپوزیت پلی‌ایمید/TiO ₂
۲۴	شکل ۱۴-۱: طرز ساخت فیلم پلی‌ایمید/سیلیکا.....
۲۶	شکل ۱۵-۱: نمایش شماتیک هدف ما از انجام این پژوهش.....
۳۰	شکل ۳-۱: مسیر تهیه‌ی پلی‌آمیک‌اسید.....
۳۱	شکل ۳-۲: تصویر آزمایشگاهی تهیه‌ی پلی‌آمیک‌اسید.....

۳۲ شکل ۳-۳: طیف FT-IR پلی ایمید
۳۳ شکل ۳-۴: طیف UV-vis پلی ایمید
۳۴ شکل ۳-۵: دیفرکتوگرام XRD پلی ایمید
۳۵ شکل ۳-۶: میکروگراف SEM برای پلی ایمید با بزرگنمایی های مختلف
۳۶ شکل ۳-۷: ترموگرام TGA-DTG پلی ایمید
۳۷ شکل ۳-۸: طیف FT-IR نانوذره ی SiO_2
۳۸ شکل ۳-۹: دیفرکتوگرام XRD نانوذره ی SiO_2
۳۹ شکل ۳-۱۰: میکروگراف SEM نانوذره ی SiO_2
۴۰ شکل ۳-۱۱: ترموگرام TGA-DTG نانوذره ی SiO_2
۴۱ شکل ۳-۱۲: تصویر آزمایشگاهی خشک کردن حلال تولوئن
۴۲ شکل ۳-۱۳: نمایش مسیر خشک کردن تولوئن
۴۳ شکل ۳-۱۴: تصویر آزمایشگاهی اصلاح سطحی نانوذره ی SiO_2
۴۴ شکل ۳-۱۵: طرح نمادین اصلاح سطحی نانوذره ی SiO_2
۴۵ شکل ۳-۱۶: طیف FT-IR نانوذره ی SiO_2 -MDI
۴۶ شکل ۳-۱۷: طیف UV-vis نانوذره ی SiO_2 -MDI
۴۷ شکل ۳-۱۸: دیفرکتوگرام XRD نانوذره ی SiO_2 -MDI
۴۸ شکل ۳-۱۹: میکروگراف SEM نانوذره ی SiO_2 -MDI
۵۰ شکل ۳-۲۰: ترموگرام TGA-DTG نانوذره ی SiO_2 -MDI
۵۱ شکل ۳-۲۱: طیف FT-IR نانوامیزه ی PI/SiO_2
۵۲ شکل ۳-۲۲: طیف UV-vis نانوامیزه ی PI/SiO_2
۵۳ شکل ۳-۲۳: دیفرکتوگرام XRD نانوامیزه ی PI/SiO_2
۵۴ شکل ۳-۲۴: میکروگراف SEM نانوامیزه ی PI/SiO_2 (a) فیلم (b) پودر
۵۶ شکل ۳-۲۵: ترموگرام TGA-DTG نانوامیزه ی PI/SiO_2

۵۷PI/SiO ₂ -MDI نانوامیازهی FT-IR طیف ۲۶-۳: شکل
۵۸ PI/SiO ₂ MDI نانوامیازهی UV-vis طیف ۲۷-۳: شکل
۵۹PI/SiO ₂ -MDI نانوامیازهی XRD دیفرکتوگرام ۲۸-۳: شکل
۶۱ میکروگراف SEM نانوامیازهی (a) فیلم (b) پودر ۲۹-۳: شکل
۶۲PI/SiO ₂ -MDI نانوامیازهی DTG-TGA ترموگرام ۳۰-۳: شکل
۶۴ DTG- TGA مقایسهی ۳۱-۳: شکل
۶۵ DTA مقایسهی ۳۲-۳: شکل
۶۶SEM مقایسهی ۳۳-۳: شکل
۶۷UV-vis(DRS) طیف مقایسهی ۳۴-۳: شکل
۶۸XRD مقایسهی ۳۵-۳: شکل
۷۰ FT-IR مقایسهی ۳۶-۳: شکل
۷۱مقایسهی رنگهای پلی‌ایمید خالص و نانوامیازه‌های سنتز شده ۳۷-۳: شکل

فصل اول

مقدمه

پیش‌گفتار

پلی‌ایمیدها ماکروملکول‌هایی با کارایی بالا هستند که عموماً با پلیمریزاسیون تراکمی مونومر - های دی‌انیدریدی و دی‌آمینی تهیه می‌شوند. این پلیمرها ویژگی‌های مکانیکی، الکتریکی، پایداری شیمیایی و حرارتی بسیار خوبی را در محدوده وسیع دمایی از خ و د نشان می‌دهند. یکی از مشکل‌های استفاده از پلی‌ایمیدها فراورش سخت آنها است که برای غلبه بر این مشکل، پلیمرها را در حالت پلی‌آمیک اسید فرآیند می‌کنند و سپس با حرارت دهی، آن را به پلی‌ایمید تبدیل می‌کنند. در ادامه به اختصار به تاریخچه، نحوه تهیه و برخی از کاربردهای آنها می‌پردازیم.

۱-۱- تاریخچه پلی‌ایمیدها:

اولین بار پلی‌ایمید آروماتیک در سال ۱۹۰۸ توسط بوگرد^۱ و رنشو^۲ سنتز شد که نام آن ۴- آمینوفولیک اسید بود [۱].

اولین پلی‌ایمید آروماتیک با وزن ملکولی بالا در سال ۱۹۵۵ توسط رابینسون^۳ و ادوارد^۴ سنتز شد [۲]. همچنین در اواسط دهه ی ۱۹۶۰ اسروگ^۵ در شرکت دوپانت^۶ پیشنهاد یک برنامه ی

تحقیق و توسعه بر روی دی‌انیدریدها و دی‌آمین‌های آروماتیک را داد، و یک تیم تحقیقاتی

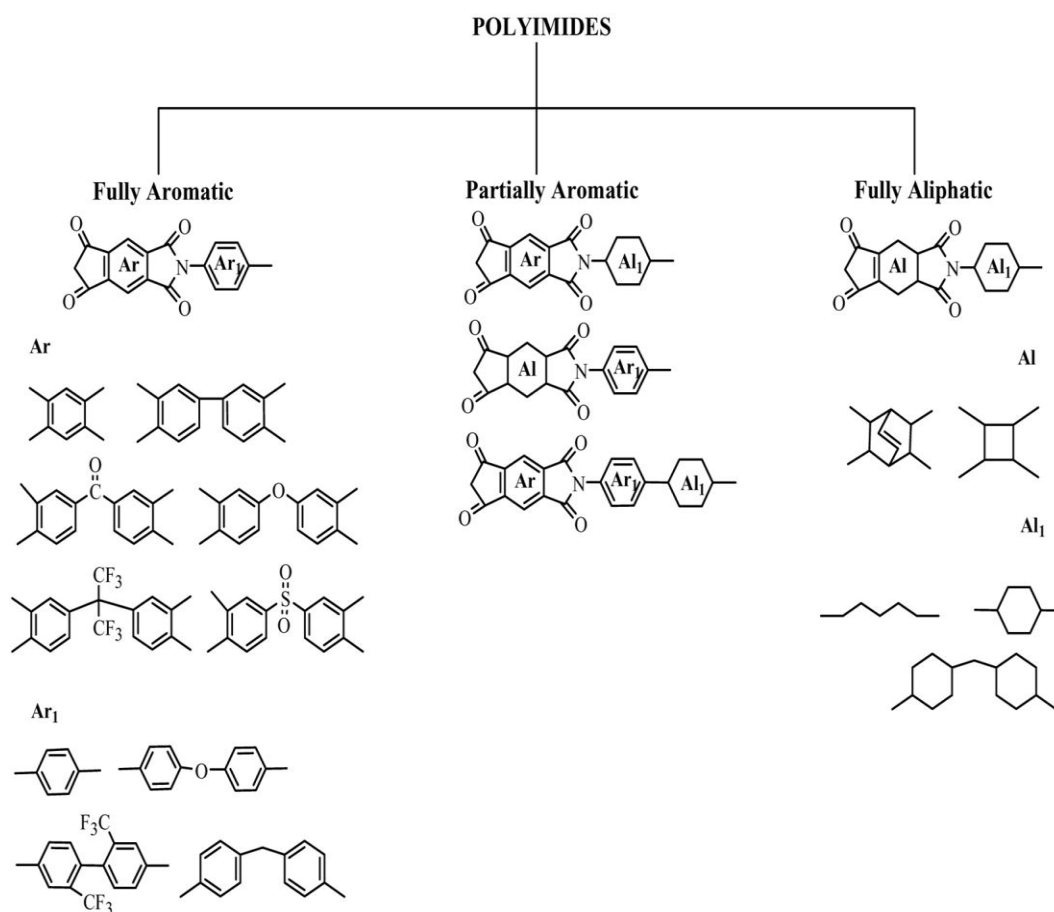
-
1. Bogerd
 2. Renshaw
 3. Rabinson
 4. Edward
 5. Sroog
 6. Dupont

تشکیل دادند که بر روی واکنش بین پیروملیتیک دی‌انیدرید (PMDA) و اکسی دی-آنیلین (ODA) مطالعه انجام دهند و آنها توانستند در نهایت یک پلیمر هتروسیکل را سنتز کنند. این پلیمر اولین عضو از یک سری پلیمرهای جدید تحت عنوان پلیمرهایی با کارایی بالا بر پایه حلقه‌های هموسیكلری و هتروسیکلی آروماتیک محسوب شد.

در سال ۱۹۵۸ آزمایشگاهی در مرکز تحقیقاتی انرژی اتمی فرانسه ایجاد شد که بر روی اثر تابش‌های هسته‌ای آلفا، بتا و گاما بر روی ملکول‌های آلی مطالعه انجام می‌دادند. در این تحقیقات مشخص شد که بعضی از مواد آلی در برابر این تابش‌ها مقاومت نموده و همچنین پایداری حرارتی خوبی را در رآکتورهای هسته‌ای از خود نشان می‌دهند، از آن به بعد پلی-هتروسیکل‌ها در صنایع و دانشگاه‌های تمام جهان مورد پذیرش قرار گرفت و مطالعه بر روی آنها در ۵ دهه‌ی اخیر در آمریکا، اتحاد جماهیر شوروی سابق، اروپا و ژاپن رشد فزاینده‌ای یافت. در این زمینه هزاران اختراع و مقاله‌ی علمی به صورت بنیادی و کاربردی منتشر شده و هر ساله برح‌جم آنها افزوده می‌شود. بر همین اساس در نیم قرن اخیر همگام با سایر مواد صنعتی یک جهش ناگهانی در توسعه پلی‌ایمیدها نیز رخ داد. انجام تحقیقات اساسی بر روی سنتز، سینتیک واکنش، درجه ایمیداسیون، رابطه ساختار با خواص، مونومرهای جدید و منجر به ایجاد پلی‌ایمیدهایی با خواص گوناگون حرارتی، چقرمگی^۱، چسبندگی و مکانیکی شده است. اگرچه این پلیمرها در ابتدا فقط برای کاربردهای خاصی به کار گرفته می‌شد ولی امروزه برای کاربردهای گوناگوری مثل چسب، کامپوزیت‌ها، رنگ، فیلم، الیاف غشاء و مورد استفاده قرار می‌گیرد که از نظر تجاری قابل دسترس برای صنایع هوافضا، اتومبیل، صنایع الکتریکی و مکانیکی می‌باشد [۳]. در ادامه توضیح مختصری راجع به پلی‌ایمیدها می‌دهیم.

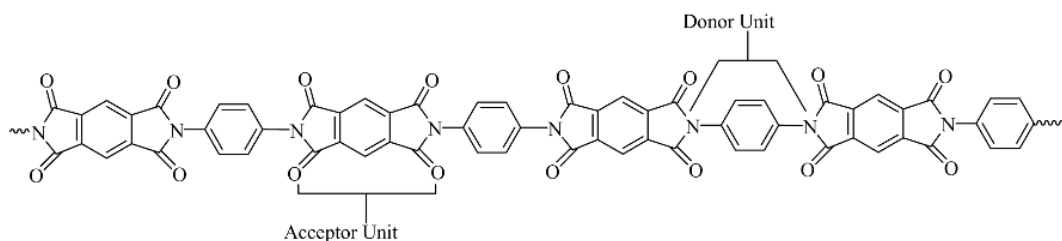
۲-۱- طبقه‌بندی پلی‌ایمیدها:

باتوجه به مونومرهای پلی‌ایمید را تشکیل می‌دهند آنها به سه دسته ی کاملاً آروماتیک، نیمه‌آروماتیک و کاملاً آلیفاتیک طبقه‌بندی می‌شوند، که در شکل ۱-۱ ملاحظه می‌شود.



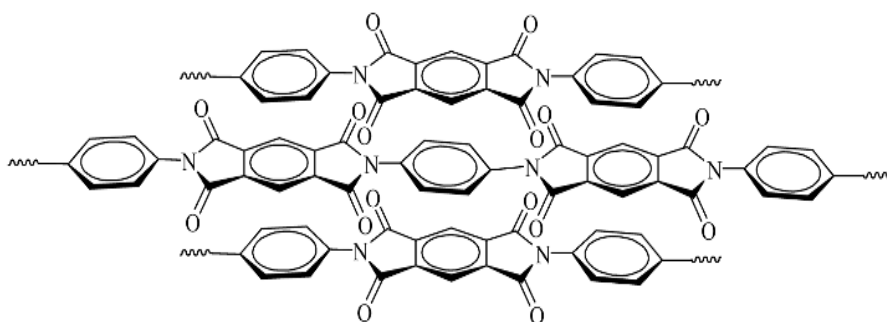
شکل ۱-۱ طبقه‌بندی پلی‌ایمیدها

پلی‌ایمیدهای آروماتیک مهمترین پلی‌ایمیدهای تجاری هستند و ویژگی‌های باورنکردنی آنها به دلیل نیروی قوی بین ملکولی در زنجیره ی پلیمر است. این پلیمرها حاوی کمپلکس انتقال بار هستند که از دو مونومر دهنده و پذیرنده ی الکترون تشکیل شده‌اند (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱ نیروی بین ملکولی پلی ایمیدها

در این سیستم اتم نیتروژن به دلیل چگالی الکترونی بالاتر نسبت به گروه کربونیل به عنوان دهنده الکترون و گروه کربونیل به عنوان پذیرنده الکترون عمل می‌کنند که این نیرو می‌تواند بین زنجیره‌های پلیمری نیز به وجود آید (شکل ۳-۱) [۴].



شکل ۳-۱ به هم پیوستن زنجیره‌های پلی ایمید

۳-۱- سنتز پلی ایمیدها:

سنتز پلی ایمیدها به دو روش حرارتی و شیمیایی انجام می‌شود که در زیر به طور خلاصه به آن می‌پردازیم.

۳-۱-۱- ایمیداسیون حرارتی:

ایمیداسیون حرارتی به دو صورت تک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای انجام می‌گیرد.

۱-۳-۱-۱- ایمیداسیون حرارتی دو مرحله‌ای:

مهمترین روش سنتز پلی ایمیدها، فرآیند دو مرحله ای پلی آمیک اسید است . این روش با واکنش مونومر دی آمین با دی انیدرید در یک حلال قطبی آپروتیک مثل N,N-دی‌متیل-فرامید، دی‌متیل‌استامید، یا N-متیل‌پیرولیدون آغاز می شود و پلی آمیک اسید را نتیجه می‌دهد. سپس در مرحله بعدی با اعمال حرارت، ضمن حذف آب حلقه بندی نهایی انجام شده و پلی ایمید تشکیل می شود. استفاده از این روش از سال ۱۹۵۰ آغاز شد و تا به امروز هم برای سنتز بسیاری از پلی ایمیدها بکار رفته است [۸-۵].

بسیاری از پلی ایمیدها نقطه ذوب بالایی دارند و حلالیتشان در اکثر حلال ها محدود است، به همین جهت است که فرآورش آنها به سادگی انجام پذیر نیست [۹]. کپتون® اولین پلی ایمیدی بود که اهمیت تجاری پیدا کرد. این پلی ایمید به همین روش ساخته می شود و در تهیه آن از PMDA و ODA استفاده می شود [۱۰]. سنتز پلی ایمیدها مانند سایر پلیمرها تحت تأثیر عوامل مختلف می باشد بطوری که برای بدست آوردن پلیمری با وزن ملکولی بالا پرداختن به جزئیاتی مثل انتخاب مونومرها، شرایط واکنش (دما و غلظت)، توجه به واکنش های جانبی، محصول واکنش و غیره اهمیت دارد که هر کدام به نوبه خود در سنتز پلی ایمیدها مؤثر می باشند [۱۱].

۱-۳-۱-۲- ایمیداسیون حرارتی تک مرحله‌ای:

این روش برای تهیه پلی ایمیدهایی بکار می رود که اغلب در حلال های آلی محلول هستند. این فرایند شامل حرارت دادن مخلوطی از مونومرها با نسبت استوکیومتری با یک حلال با نقطه جوش بالا یا مخلوطی از حلال ها در دمای °C ۱۸۰-۲۲۰ می باشد. ایمیداسیون در این دماها به سرعت انجام می شود و آب تولید شده با تشکیل آزئوتروپ با حلال از مخلوط واکنش به طور