



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





گروه شیمی

پایان نامه:

کارشناسی ارشد رشته شیمی (گرایش آلی-پلیمر)

عنوان:

تهیه نانو کامپوزیت های جدید بر پایه پلی ایمید-اورگانوکیلی حاوی قطعات دی فنیل اتر

و تهیه و بررسی خواص پلی (اتر-ایمید استر) های جدید

توسط:

یاسر محمدی

استاد راهنما:

دکتر خلیل فقیه‌هی

استاد مشاور:

دکتر علی رضا کریمی

دانشگاه اراک

تابستان ۱۳۸۹

بسم الله الرحمن الرحيم

عنوان:

تهیه نانو کامپوزیت های جدید بر پایه پلی ایمید-اورگانو کلی حاوی قطعات دی فنیل
اتر
و تهیه و بررسی خواص پلی (اتر-ایمید-استر) های جدید

توسط:

یاسر محمدی

پایان نامه

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 نمره ۱۹/۲۹ درجه: عالی ...
دکتر خلیل فقیهی (استاد راهنما و رئیس کمیته)
دکتر علیرضا کریمی (استاد مشاور)
دکتر داود سودبر (دانشگاه آزاد اسلامی اراک)
دکتر اکبر مبینی خالدی (دانشگاه اراک)
دانشیار
دانشیار
دانشیار

تابستان ۱۳۸۹

تقدیم

به خاک پر مهر و طعم ایران و سروقامتان سبزش

به پدر و مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگان

به پاس عاطفه سرشار و کرمای امید بخش وجودشان در این سردترین روزگاران

به خواهر و برادران عزیزم

که لحظه هایم با بود نشان معنایم گیرد

واوکه

بسیار دوستش دارم

تلاش استادان فرزانه ام جناب دکتر خلیل فقیهی که زحمت راهنمایی و جناب دکتر علیرضا کریمی که زحمت مشاوره این پایان نامه بر عهده آنان بود و با تشکر از مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه اراک جناب دکتر حمید خان محمدی که مرا قرین محبت های خویش نمودند. همچنین زحمات مشاوران و کارکنان دانشکده آقایان جعفرپور و درویشی و خانم ها اصغری و خوش گفتار را سپاس می گویم. این پایان نامه خوشه چینی از خرمن فضل این عزیزان است که مرا شاکر احسان خویش نمودند و امیدوارم روزگامرا به جبران زحمتهایی که برای یکایک این عزیزان فراهم آورده ام توفیق دهد.

بهر روزی و نیک فرجامی بهره همه آنان باد.

« فهرست مطالب »

۱.....	فصل اول
۲.....	۱-۱-پیدایش پلیمر.....
۴.....	۲-۱- پلیمرهای مقاوم حرارتی.....
۵.....	۱-۲-۱- طبقه بندی پلیمرهای مقاوم حرارتی.....
۷.....	۳-۱- پلی ایمیدها.....
۸.....	۴-۱- خواص و کاربرد پلی ایمیدها.....
۸.....	۱-۴-۱- روش های سنتز پلی ایمیدها.....
۹.....	۱-۴-۱-۱- واکنش بین دی انیدریدها و دی آمین ها.....
۹.....	الف) پلیمرشدن تراکمی دو مرحله ای
۱۱.....	ب) روش پلیمرشدن تراکمی تک مرحله ای.....
۱۲.....	۱-۴-۱-۲- واکنش بین دی انیدریدها و دی ایزو سیانات ها.....
۱۳.....	۱-۴-۱-۳- واکنش های تراکمی دی ایمیدها.....
۱۳.....	الف) پلیمرشدن تراکمی دی ایمیدها با دی هالیدها.....
۱۴.....	ب) آمینولیز دی ایمیدها توسط دی آمین ها.....
۱۴.....	ج) ترانس ایمیدی شدن.....
۱۵.....	۱-۴-۱-۴- واکنش بین تتراکربوکسیلیک اسید و دی آمین.....
۱۵.....	۱-۴-۱-۵- پلیمرشدن مونومرهای حاوی اتصالات ایمیدی.....

الف- پلیمرشدن رادیکال آزاد.....	۱۵
ب- پلیمرشدن از طریق واکنش های افزایش مایکل.....	۱۶
۱-۴-۶- پلیمرشدن تراکمی دی آمین های سیلیل دار شده.....	۱۷
۱-۵- پلی استرها.....	۱۷
۱-۶- کامپوزیت.....	۱۹
۱-۶-۱- دسته بندی کامپوزیت ها از دیدگاه زیستی.....	۲۰
۱-۶-۲- دسته بندی کامپوزیت های مهندسی از لحاظ فاز زمینه.....	۲۰
۱-۶-۳- دسته بندی کامپوزیت ها از لحاظ نوع تقویت کننده.....	۲۰
۱-۶-۴- مزایای مواد کامپوزیتی.....	۲۰
۱-۷- نانو کامپوزیت ها.....	۲۱
۱-۷-۱- انواع نانو کامپوزیت ها.....	۲۱
الف- نانو کامپوزیت های پایه سرامیکی.....	۲۱
ب- نانو کامپوزیت های پایه فلزی.....	۲۲
ج- نانو کامپوزیت های پلیمری.....	۲۲
۱-۸- نانو کامپوزیت های بر پایه رس.....	۲۳
۱-۸-۱- تاریخچه نانو کامپوزیت های خاک رس - پلیمر.....	۲۳
۱-۸-۲- رس و بهینه سازی آن.....	۲۴

۲۵	۱-۸-۳- فرآوری نانوکامپوزیت‌های رسی
۲۶	الف- روش درجا
۲۷	ب- روش محلول
۲۸	ج- روش فرآیند ذوبی
۲۸	۱-۹- خلاصه و نتیجه‌گیری
۲۹	فصل دوم
۳۰	۲-۱- مواد اولیه و تجهیزات
۳۱	۲-۲- تهیه نانو کامپوزیت های پلی ایمید-اورگانو کلی جدید حاوی قطعات دی فنیل اتر
۳۱	۲-۱-۱- تهیه مونومر ۲،۱- بیس (پارا نیترو فنوکسی) اتان (۱)
۳۲	۲-۲-۲- تهیه مونومر ۲،۱- بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان (۲)
۳۳	۲-۲-۳- تهیه پلی(اتر-ایمید) (۳a)
۳۳	۲-۲-۴- تهیه نانو کامپوزیت ۳٪ (۳b)
۳۵	۲-۲-۵- تهیه نانو کامپوزیت ۵٪ و ۱۰٪ (۳c, ۳d)
۳۶	۲-۳- تهیه پلی(اتر-استر-ایمید) های جدید حاوی حلقه های تری میلیتیک در زنجیر اصلی به روش تراکمی
۳۶	۲-۳-۱- تهیه ۴،۱-بیس (پارا نیترو فنوکسی) بوتان (۴)
۳۶	۲-۳-۲- تهیه ۴،۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) بوتان (۵)

۳۷.....	۳-۳-۲- تهیه ترکیب ۱،۴-بیس [۴-تری میلیتیمیدو) فنوکسی] بوتان (۶).....
۳۸.....	۴-۳-۲- تهیه پلی (اتر - استر - ایمید)های Va-f
۴۱.....	فصل سوم
۴۱.....	۳-۱-۱- پلی(اتر-ایمید) های جدید حاوی حلقه های پیرو ملیتیک در زنجیر اصلی به روش تراکمی.....
۴۲.....	۳-۱-۱-۱- بیس (پارا نیترو فنوکسی) اتان(۱).....
۴۲.....	۳-۱-۲- بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان(۲).....
۴۳.....	۳-۱-۳- پلی آمیک اسید حاوی قطعات پیروملیتیک.....
۴۴.....	۳-۱-۴- پلی (اتر- ایمید) ۳a
۴۴.....	۳-۱-۵- نانو کامپوزیت های ۳b-d
۴۵.....	۳-۲- بررسی خواص مونومر ها، پلیمر ۳a و نانو کامپوزیت های ۳a-d
۴۹.....	۳-۲-۱- آنالیز گرمایی.....
۵۰.....	۳-۳- بررسی پلی (اتر- ایمید- استر) های Va-f
۵۰.....	۳-۳-۱- بیس (پارا نیترو فنوکسی) بوتان (۴).....
۵۱.....	۳-۳-۲- بیس (پارا آمینو فنوکسی) بوتان (۵).....
۵۲.....	۳-۳-۳- بیس [۴- (تری میلیتیدو) فنوکسی] بوتان(۶).....
۵۴.....	۴-۳-۴- پلیمر های Va-f

۵۵.....	۵-۳-۳- آنالیز عنصری پلیمر های Va-f
۵۵.....	۶-۳-۳- بررسی حلالیت پلیمر های Va-f
۵۶.....	۷-۳-۳- بررسی خواص گرمایی پلیمر های Va-f

فهرست شکل ها

- شکل ۳-۱: تصویر نانو کامپوزیت ۳٪ (۳b) ۴۷
- شکل ۳-۲: تصویر نانو کامپوزیت ۵٪ (۳c) ۴۷
- شکل ۳-۳: تصویر نانو کامپوزیت ۱۰٪ (۳d) ۴۸
- شکل ۳-۴: طیف FT-IR قرص KBr ۵۸
- شکل ۳-۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ حلال DMSO-d_6 ۵۹
- شکل ۳-۶: طیف FT-IR ۲،۱-بیس (پارا نیترو، فنوکسی) اتان (۱) ۶۰
- شکل ۳-۷: طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲،۱-بیس (پارا نیترو فنوکسی) اتان (۱) ۶۱
- شکل ۳-۸: طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲،۱-بیس (پارا نیترو فنوکسی) اتان (باز شده) ۶۲
- شکل ۳-۹: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ۲،۱-بیس (پارا نیترو فنوکسی) اتان (۱) ۶۳
- شکل ۳-۱۰: طیف FT-IR ۲،۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان (۲) ۶۴
- شکل ۳-۱۱: طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲،۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان (۲) ۶۵
- شکل ۳-۱۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲،۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان (باز شده) ۶۶
- شکل ۳-۱۳: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ۲،۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان (۲) ۶۷

- شکل ۳-۱۴: طیف FT-IR پلی ۲،۱-بیس [۴،۴- (پیرومیلیتیمیدو) فنوکسی] اتان **۳a** ۶۸
- شکل ۳-۱۵: طیف FT-IR نانوکامپوزیت **۳b** ۶۹
- شکل ۳-۱۶: طیف FT-IR نانوکامپوزیت **۳c** ۷۰
- شکل ۳-۱۷: طیف FT-IR نانوکامپوزیت **۳d** ۷۱
- شکل ۳-۱۸: طیف X-Ray اورگانو-کلی، پلی اتر-ایمید و نانوکامپوزیت ها (**۳a-d**) ۷۲
- شکل ۳-۱۹: ترموگرام های TGA، DTG پلی اتر-ایمید (**۳a, ۳c, ۳d**) ۷۳
- شکل ۳-۲۰: طیف $^1\text{H-NMR}$ ۴،۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) بوتان (**۵**) ۷۴
- شکل ۳-۲۱: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ۴،۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) بوتان (**۵**) ۷۵
- شکل ۳-۲۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ ۴،۱-بیس [۴-تریملیتیدو) فنوکسی] بوتان (**۶**) ۷۶
- شکل ۳-۲۳: طیف FT-IR پلی (اتر-ایمید-استر) **۷a** ۷۷
- شکل ۳-۲۴: طیف FT-IR پلی (اتر-ایمید-استر) **۷b** ۷۸
- شکل ۳-۲۵: طیف FT-IR پلی (اتر-ایمید-استر) **۷c** ۷۹
- شکل ۳-۲۶: طیف $^1\text{H-NMR}$ پلی (اتر-استر-ایمید) **۷a** ۸۰
- شکل ۳-۲۷: نمودار آنالیز حرارتی (TGA) پلیمر های **۷a-d** ۸۱

فهرست جداول

جدول ۱-۱: گروه های مختلف پلیمرهای مقاوم حرارتی.....	۵
جدول ۱-۲: آنالیز عنصری مونومر ۱،۲-بیس (پارا نیترو فنوکسی) اتان(۱).....	۳۲
جدول ۲-۲: آنالیز عنصری مونومر ۱،۲-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان(۲).....	۳۳
جدول ۳-۲: مشخصات اورگانوکللی.....	۳۴
جدول ۴-۲: مشخصات پلیمرهای Va-f	۳۹
جدول ۱-۳: بررسی حلالیت پلی (اتر-ایمید) های ۳a-d	۴۹
جدول ۲-۳: خصوصیات گرمایی پلی (اتر-ایمید) ۳a و نانو کامپوزیت های ۳c و ۳d	۵۰
جدول ۳-۳: آنالیز عنصری مونومر های (۴)، (۵)، (۶).....	۵۳
جدول ۴-۳: آنالیز عنصری پلیمر های Va-f	۵۵
جدول ۵-۳: بررسی حلالیت پلیمر های Va-f	۵۶
جدول ۶-۳: خصوصیات گرمایی پلی (اتر-ایمید-استر) های Va-f	۵۷

چکیده:

در این پروژه ابتدا نمونه های مختلفی از نانو کامپوزیت های پلی ایمید تقویت شده با ذرات اورگانو کلی با ۱۰-۳٪ از ذرات معدنی تهیه شده و ساختار و مورفولوژی آن ها از طریق تکنیک های FT-IR ، X-ray و SEM مطالعه شد و سپس خواص مختلف گرمایی آن ها و نمونه پلی ایمید اولیه با هم مقایسه شد. در مرحله بعد نمونه های جدیدی از پلی(اتر-استر ایمید)های حاوی قطعات دی فنیل اتر ساخته شده و ساختار آن ها از طریق روش های طیف سنجی FT-IR ، ¹H-NMR و تکنیک آنالیز عنصری شناسایی شده و خواص مختلف آن ها نیز از طریق روش تعیین حلالیت، اندازه گیری ویسکوزیته درونی و تکنیک های TGA و DTG مطالعه شده است

فصل اول:

مقدمه

۱-۱- پیدایش پلیمر

حدود نود سال از کشف پلیمرها و حدود هفتاد سال از شروع مهندسی پلیمر می گذرد. شروع علوم و مهندسی پلیمر توسط پروفیسور هرمان مارک^۱ استاد دانشگاه در آمریکا بنیان گذار مهندسی پلیمر و مجله علمی پلیمر چنین بیان گردیده است که زندگی بشر و کلیه فعالیت های موجود در تمامی زمان ها همگی دارای دو مرحله: یک آشنایی ناگهانی و کشف و دیگری توسعه تدریجی علمی می باشند. این آشنایی ناگهانی با پلیمر در سال ۱۹۲۰ میلادی توسط هرمان استودینگر^۲ در مقاله ای کوتاه عنوان گردید. وی در این مقاله به واکنشی بصورت پلیمر شدن اشاره دارد، این مقاله کوتاه مهمترین اثر را در تاریخ و شروع علوم مهندسی پلیمر داشته است.

این مقاله که بیشتر یک کنجکاوی علمی در زمان خود است، نظریه ای در مورد مولکولهای بزرگ است. ولی نکته جالب توجه در این مقاله تنها اشاره به واکنش پلیمر شدن و آشنایی با آن نمی باشد (بصورت یک نظریه ارائه گردیده است) بلکه تحولی است که وی در بیان نظریه خود و به شکل روشن بیان داشته است. نظریه ای در مورد مولکول های بزرگ که این مولکول ها با اتصال- های بزرگ و وزن مولکولی بسیار زیاد در مقایسه با مولکولهای کوچک، با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰ تا چند میلیون از واکنش گروه های OH ، COOH ، NH_2 و غیره تشکیل می گردند. ولی این نظریه نه تنها از یک کنجکاوی علمی در زمان خود فراتر رفته است تا ساختارهای بزرگ از مولکولهای شیمیایی را که دارای وزن مولکولی زیاد است با اتصالاتی از واکنش های شیمیایی در مقایسه با مولکول های کوچک به یقین پیشنهاد نماید، بلکه ادعا بر پیدایش مولکول های بزرگ دارد. این مقاله با مخالفت بسیار زیاد روبرو گردید. این مخالفت ها به قدری سنگین بود که او تنها تا ده سال

۱. H. Mark

۲. Hermann Staudinger

به آزمایش ادامه داد تا در نهایت به دور از هرگونه تردید تشکیل این گونه مولکول های بزرگ را ثابت کرد. ولی نتیجه این کار در سالهای بعد پر اهمیت تر گردید و تحقیقات فراوانی را بر این اصل به مرحله شروع رساند تا علوم شیمی را در بسیاری از واکنش های همانند به اثبات برساند و علوم شیمی پلیمر را پایه گذاری نماید. مهندسی پلیمر، با اثبات ریز ساختارهای بلورین پلیمرهای الاستومری با استفاده از تفرق اشعه (X) ^۱ شروع گردید و ده سال بعد توسط هرمان مارک مولکول های بزرگ سلولزی و الاستومری به نتایج مشابهی رسید. بلافاصله در مدت کوتاهی حالت ویسکوز پلیمرها در حلال ها با معادلات مارک مورد بررسی قرار گرفت و همزمان در آلمان و ژاپن توسط کان^۲ و ساکورادا^۳ کامل و به اثبات رسید و مهندسی پلیمر پا به عرصه وجود گذاشت. از این زمان مرحله ساخت، تولید و کاربرد پلیمرها شروع گردیده است و با هر ایده جدید، کاربرد جدیدی بدست آمده که به سرعت گسترش یافته است و در همان زمان پاول فلوری^۴ قوانین ترمودینامیک و فازی محلول های پلیمر را بیان می کند و ساخت پلیمرهای کریستال مایع شروع می گردد، و از آن زمان تا کنون اهمیت و نقش پلیمر در بسیاری از پیشرفت های صنعتی امروزی و زندگی انسان غیر قابل اجتناب می باشد [۱-۲].

۱. X-Ray Diffraction (XRD)

۲. Kahn

۳. Sakurada

۴. Paul Flory

۱-۲- پلیمرهای مقاوم حرارتی

از سال ۱۹۵۰ میلادی تلاش‌های گسترده و مداومی در جهت سنتز پلیمرهای مقاوم حرارتی آغاز شده است. پلیمرهای مقاوم حرارتی به پلیمرهایی اطلاق می‌شود که می‌توانند در دماهای بالا مورد استفاده قرار گیرند، داشتن خواصی مانند قدرت مکانیکی بالا، پایداری در محیط‌های 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 می‌دهند عبارتند از:

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 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 می‌توانند باعث افزایش پایداری حرارتی پلیمرها گردند، که پیوند هیدروژنی در پلیمرهای قطبی مانند پلی‌آمیدها و پلی‌اوره‌ها از اهمیت بیشتری برخوردار است.

۳- انرژی رزونانس ساختارهای آروماتیک و هتروسیکلی مانند پلی‌فنیلن‌ها^۱ باعث افزایش پایداری حرارتی پلیمرها می‌گردد.

۴- شبکه‌ای شدن نیز پایداری حرارتی پلیمرها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. با توجه به عوامل ذکر شده در بالا به منظور دستیابی به پلیمرهای پایدار حرارتی، در انتخاب ساختارهای مناسب موارد زیر باید رعایت گردد:

۱. Poly Phenylene

- ۱- واحدهای ساختاری می بایست به کار روند که دارای پیوندهای شیمیایی قوی باشند مانند اترهای آروماتیک، سولفون های آروماتیک، مواد هترو آروماتیک، ایمیدهای آروماتیک و غیره.
- ۲- ساختارهایی می بایست به کار روند که به آسانی تحت عمل نوآرایی قرار نگیرند.
- ۳- ماکزیمم پایداری رزونانسی را داشته باشند.

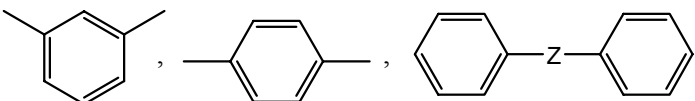
۱-۲-۱- طبقه بندی پلیمرهای مقاوم حرارتی

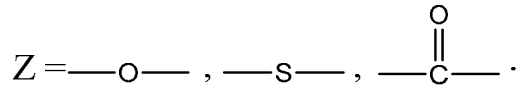
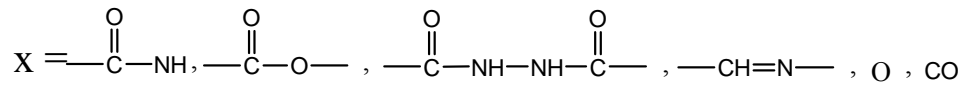
به طور کلی این پلیمرها به چهار گروه تقسیم می شوند:

- الف- پلیمرهای تراکمی ساده مانند پلیمرهایی که از اتصالات تراکمی نسبتاً ساده بین حلقه های آروماتیک حاصل شده اند.
- ب- پلیمرهای هتروسیکلی مانند پلیمرهایی که دارای حلقه های آروماتیک متصل شده به حلقه های هتروسیکل می باشند.
- ج- کوپلیمرهای هتروسیکلی که شامل ترکیبی از اتصالات تراکمی ساده و حلقه های هتروسیکل می باشند.
- د- پلیمرهای نردبانی [۳-۴].

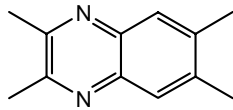
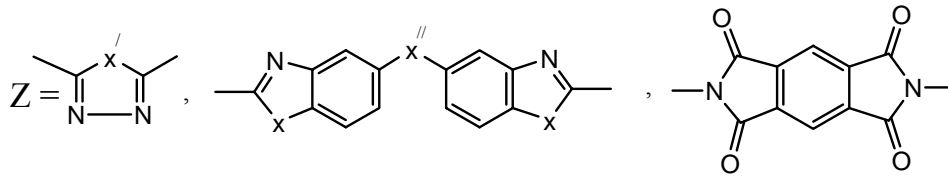
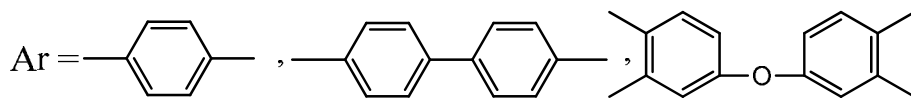
برخی از نمونه مثال های این پلیمرها در جدول ۱-۱ نشان داده شده اند.

(جدول ۱-۱): گروه های مختلف پلیمرهای مقاوم حرارتی

نام	ساختار
الف- پلی آمید، پلی آزومتین، پلی استر، پلی هیدرازید، پلی اتر، پلی کتون	[Ar-x]
Ar =	



[Ar-Z] ب- پلی بنزایمیدازول، پلی بنزوکسازول، پلی ایمید، پلی اکسادی آزول، پلی کئینوکسالیپ



[X-Ar-Z] ج- پلی (آمید-ایمید)، پلی (استر-ایمید)، پلی (آمید-هیدرازید)

