

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ  
الْحٰمِدُ لِلّٰهِ الْعَظِيْمِ

جمهوری اسلامی ایران  
وزارت علوم تحقیقات و فناوری



۱۳۵۰

دانشکده علوم پایه

کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی - پلیمر)

تهییه و بررسی خواص پلی (اتر-ایمید) / ارگانوکلای نانو کامپوزیت های جدید  
حاوی گروه اتری انعطاف پذیر در زنجیراصلی

: پژوهشگر

مهشید بیدهندی

استاد راهنما :

دکتر خلیل فقیهی

استاد مشاور :

دکتر علی رضا کریمی

تابستان ۱۳۹۰

بسم الله الرحمن الرحيم

عنوان :

تهییه و بررسی خواص پلی (اتر- ایمید) / ارگانوکلای نانو کامپوزیت های جدید حاوی  
گروه اتری انعطاف پذیر در زنجیراصلی

توسط :

مهشید بیدهندی

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 درجه: عالی

دکتر خلیل فقیهی (استاد راهنما و رئیس کمیته)

دکتر علی رضا کریمی (استاد مشاور)

دکتر اکبر مبینی خالدی (دانشگاه اراک)

## چکیده

در این پایان نامه نمونه های مختلفی از نانوکامپوزیت های پلی ایمید تقویت شده با درصد های مختلف (۵/۰٪) از نانو ذرات ارگانوکلای به روش درجا و با استفاده از فرآیند ایمیداسیون گرمایی تا دمای  $200^{\circ}\text{C}$  به طور موفقیت آمیزی تهیه شدند. ماتریس پلی ایمیدی به کار رفته در تهیه نانوکامپوزیت ها از طریق واکنش تراکمی بین ۲،۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان و ۳'،۴'،۴-بنزوفنون تترا کربوکسیلیک دی اندیرید تهیه شد. مونومر ۲،۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان از طریق یک واکنش دو مرحله ای تهیه شد. در ابتدا مونومر ۲،۱-بیس (پارا نیترو فنوکسی) اتان در اثر واکنش نسبت مولی ۲ به ۱ پارا نیترو فنول و ۲،۱-دی بromo اتان در حضور پتاسیم کربنات به عنوان باز ضعیف تهیه شد. سپس دی نیترو حاصله با استفاده از اتانول ، هیدرازین و پالادیم چارکل به دی آمین ۲،۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان احیا شد. در نهایت ساختار و مورفولوژی فیلم های نانوکامپوزیتی حاصله از طریق روش های طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین خواص گرمایی نانوکامپوزیت های حاصله از طریق آنالیز گرمایی TGA-DTG مطالعه و با خواص گرمایی پلی ایمید اولیه مقایسه شد.

## فهرست مطالب

عنوان

صفحه

### فصل اول: مقدمه

۱-۱- تاریخچه پلی ایمیدها	۱
۲-۱- تعریف پلی ایمیدها	۲
۳-۱- دسته بندی پلی ایمیدها بر اساس ترکیب زنجیر اصلی	۳
۴-۱- دسته بندی پلی ایمیدها بر اساس برهمکنش بین زنجیرهای اصلی	۴
۵-۱- برخی روش های تهیه پلی ایمیدها	۵
۵-۱-۱- پلی ایمید شدن تراکمی	۳
۶- الف - پلیمر شدن تراکمی دو مرحله ای	۴
۷- ب - پلیمر شدن تراکمی تک مرحله ای	۵
۸- ۱-۲- پلی ایمید شدن افزایشی	۵
۹- ۱-۳- نمونه هایی از واکنش های تراکمی دو مرحله ای	۶
۱۰- الف - تراکم یک دی آمین و یک دی انیدرید	۶
۱۱- ب - تراکم یک دی انیدرید و یک دی ایزوسیانات	۶
۱۲- ۱-۴- انواع روش های ایمیداسیون در تراکم دی آمین و دی انیدرید	۷
۱۳- الف - ایمیداسیون گرمایی	۸
۱۴- ب - ایمیداسیون شیمیایی	۸
۱۵- ۱-۶- خواص پلی ایمیدها	۹
۱۶- ۱-۷- کاربردهای پلی ایمیدها	۹
۱۷- ۱-۸- کامپوزیت	۱۰
۱۸- ۱-۸-۱- تاریخچه کامپوزیت	۱۱
۱۹- ۱-۹- نانو فناوری	۱۲
۲۰- ۱-۱۰- بعضی کاربرد های نانو فناوری	۱۲
۲۱- ۱-۱۱- نانو کامپوزیت	۱۳
۲۲- ۱-۱۲- انواع نانو کامپوزیت	۱۴
۲۳- ۱-۱۲-۱- نانو کامپوزیت های پایه پلیمری	۱۵
۲۴- ۱-۱۲-۲- نانو کامپوزیت های پایه سرامیکی	۱۵
۲۵- ۱-۱۲-۳- نانو کامپوزیت های پایه فلزی	۱۶
۲۶- ۱-۱۳- نانو کامپوزیت های خاک رس - پلیمر	۱۶
۲۷- ۱-۱۳-۱- تاریخچه نانو کامپوزیت های خاک رس - پلیمر	۱۷
۲۸- ۱-۱۳-۲- ساختارهای مختلف نانو کامپوزیت های خاک رس - پلیمر	۱۸
۲۹- الف - ساختار جا داده شده یا مجتمع	۱۹
۳۰- ب - ساختار پراکنده یا ورقه ای	۱۹
۳۱- ۱-۱۴- ساختار لایه های سیلیکاتی مونت موریلونیت	۱۹
۳۲- ۱-۱۵- اصلاح آلی لایه های سیلیکات	۲۲

## فهرست مطالب

### عنوان

### صفحه

۱۶-۱- روش های تهیه نانوکامپوزیت های خاک رس- پلیمر..... ۲۳
۱۶-۱- جایگیری محلول..... ۲۴
۱۶-۱- پلیمریزاسیون درجا..... ۲۴
۱۶-۱- اختلاط مذاب..... ۲۵
۱۷-۱- نانوکامپوزیت و فردا..... ۲۶
۱۸-۱- بهبود خواص نانوکامپوزیت ها در حضور نانو ذرات..... ۲۷
اهداف پژوهه تحقیقاتی..... ۲۸

### فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲- مواد اولیه و تجهیزات..... ۳۰
۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت های پلی ایمید/ ارگانوکلای جدید بر پایه ۲,۱- بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان به روش پلیمریزاسیون درجا..... ۳۱
۱-۲-۲- تهیه مونومر ۱- بیس (پارا نیترو فنوکسی) اتان (۱)..... ۳۱
۲-۲-۲- تهیه مونومر ۱- بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان (۲)..... ۳۲
۳-۲-۲- تهیه پلی (اتر- ایمید) (۳a)..... ۳۳
۴-۲-۲- اصلاح ساختار کلای (۳e) به ارگانو کلای (۳f)..... ۳۴
۵-۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت ۰/۵٪ (۳b) به روش درجا..... ۳۵
۶-۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت های ۰/۳٪ و ۰/۵٪ (۳d, ۳c) به روش درجا..... ۳۷

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۳- تهیه نانوکامپوزیت های پلی ایمید/ ارگانوکلای جدید بر پایه ۲,۱- بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان به روش درجا..... ۳۹
۱-۱-۳- مونومر ۲,۱- بیس (پارا نیترو فنوکسی) اتان (۱)..... ۳۹
۲-۱-۳- مونومر ۲,۱- بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان (۲)..... ۳۹
۳-۱-۳- پلی آمیک اسید حاوی قطعات بنزوفنون..... ۴۰
۴-۱-۳- پلی (اتر- ایمید) (۳a)..... ۴۱
۵-۱-۳- اورگانوکلای (۳f)..... ۴۱
۶-۱-۳- نانوکامپوزیت های پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳d, ۳c, ۳b)..... ۴۲
۲-۲-۳- بررسی طیفی مونومرهای (۱) و (۲)، پلیمر (۳a) و نانوکامپوزیت های (۳d, ۳c, ۳b) از طریق تکنیک های طیف سنجی $^{13}\text{C-NMR}$ و $\text{FT-IR}$ و $^1\text{H-NMR}$ ..... ۴۳
۱-۲-۳- بررسی طیفی مونومرهای (۱) و (۲)..... ۴۳
۲-۲-۳- بررسی طیفی ارگانوکلای (۳f)..... ۴۵
۳-۲-۳- بررسی طیفی پلی (اتر- ایمید) (۳a)..... ۴۵
۴-۲-۳- بررسی طیفی نانوکامپوزیت های (۳d, ۳c, ۳b)..... ۴۶
۳-۳- بررسی پراش پرتو X ارگانوکلای (۳f) و نانوکامپوزیت های (۳d, ۳c, ۳b)..... ۴۷

## فهرست مطالعه

عنوان	صفحه
۴-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوکامپوزیت های (۳d , ۳c , ۳b)	۴۷ ..
۴-۳- آنالیز گرمایی پلی ایمید و نانوکامپوزیت های (۳d , ۳c , ۳a)	۴۸ ..
۴-۳- نتیجه گیری	۵۰ ..

## فهرست اشکال

عنوان	صفحة
شکل (۱-۱) : انواع کامپوزیت و نانوکامپوزیت های رس- پلیمر.	۱۸
شکل (۲-۱) : ساختار لایه های سیلیکات.	۲۱
شکل (۳-۱) : صفحات اورگانوکلای.	۲۲
شکل (۴-۱) : اصلاح لایه های سیلیکات.	۲۳
شکل (۵-۱) : روش محلول.	۲۴
شکل (۶-۱) : روش درجا.	۲۵
شکل (۷-۱) : روش ذوب.	۲۶
شکل (۱-۳) : طیف FT-IR ترکیب ۲,۱-بیس (پارا نیترو فنوكسی) اتان (۱)	۵۱
شکل (۲-۳) : طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲,۱-بیس (پارا نیترو فنوكسی) اتان (۱)	۵۲
شکل (۳-۳) : طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲,۱-بیس (پارا نیترو فنوكسی) اتان (باز شده).	۵۳
شکل (۴-۳) : طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۲,۱-بیس (پارا نیترو فنوكسی) اتان (۱)	۵۴
شکل (۵-۳) : طیف FT-IR ترکیب ۲,۱-بیس (پارا آمینو فنوكسی) اتان (۲)	۵۵
شکل (۶-۳) : طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲,۱-بیس (پارا آمینو فنوكسی) اتان (۲)	۵۶
شکل (۷-۳) : طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۲,۱-بیس (پارا آمینو فنوكسی) اتان (باز شده)	۵۷
شکل (۸-۳) : طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۲,۱-بیس (پارا آمینو فنوكسی) اتان (۲)	۵۸
شکل (۹-۳) : طیف FT-IR کلای (۳e)	۵۹
شکل (۱۰-۳) : طیف FT-IR اورگانو کلای (۳f)	۶۰
شکل (۱۱-۳) : طیف FT-IR پلی (اتر- ایمید) خالص (۳a)	۶۱
شکل (۱۲-۳) : طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳b)	۶۲
شکل (۱۳-۳) : طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳c)	۶۳
شکل (۱۴-۳) : طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳d)	۶۴
شکل (۱۵-۳) : منحنی پراش پرتو X ارگانوکلای (۳f)	۶۵
شکل (۱۶-۳) : منحنی پراش پرتو X ارگانوکلای (۳f) و نانوکامپوزیت های پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳c) و (۳b)	۶۶
شکل (۱۷-۳) : تصویر SEM نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳b)	۶۷
شکل (۱۸-۳) : تصویر SEM نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳b) با بزرگنمایی بیشتر	۶۸
شکل (۱۹-۳) : تصویر SEM نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳c)	۶۹
شکل (۲۰-۳) : تصویر SEM نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳c) با بزرگنمایی بیشتر	۷۰
شکل (۲۱-۳) : تصویر SEM نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳d)	۷۱
شکل (۲۲-۳) : تصویر SEM نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳d) با بزرگنمایی بیشتر	۷۲
شکل (۲۳-۳) : منحنی TG پلی (اتر- ایمید) خالص (۳a)	۷۳
شکل (۲۴-۳) : منحنی TG - DTG پلی (اتر- ایمید) خالص (۳a)	۷۴
شکل (۲۵-۳) : منحنی TG نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳c)	۷۵

## فهرست اشکال

عنوان	صفحة
شکل (۲۶-۳) : منحنی TG - DTG نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳c)	۷۶
شکل (۲۷-۳) : منحنی TG نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳d)	۷۷
شکل (۲۸-۳) منحنی TG - DTG نانوکامپوزیت پلی ایمید/ ارگانوکلای (۳d)	۷۸
منابع	۷۹

## فهرست جداول

عنوان	صفحة
جدول (۱-۱) : فرمول شیمیایی فیلوسیلیکات های ۲:۱ مورد استفاده.....	۲۱
جدول (۱-۲) : آنالیز عنصری ۲,۱-بیس (پارا نیترو فنوکسی) اتان (۱)	۳۲
جدول (۲-۱) : آنالیز عنصری ۲,۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان (۲)	۳۳
جدول (۲-۲) : مشخصات اورگانوکلای (۳f)	۳۶
جدول (۳-۱) : خصوصیات گرمایی پلی (اتر- ایمید) (۳a) و نانوکامپوزیت های (۳c و ۳d)	۴۹

# فصل اول :

مقدمة

## ۱-۱- تاریخچه پلی ایمیدها

صنعت هواپما پس از جنگ جهانی دوم رشد سریعی داشت و موجب افزایش تقاضا برای کامپوزیت های مهندسی در تکنولوژی های جدید شد. فلزات موسوم و کامپوزیت های معمول در آن زمان نمی توانستند نیازهای فنی جدید را تأمین نمایند. آن ها به مواد جدیدی احتیاج داشتند که سبک باشند، پایداری حرارتی و اکسیداسیونی و خواص مکانیکی خوبی داشته باشند. تا آن زمان پلیمر های جدیدی با خواص عالی حرارتی معرفی شده بودند، ولی تنها عده ای از آن ها موفقیت تجاری داشتند. علت این امر مشکلات فنی ساخت و قیمت بالای آن ها بود. اولین دسته پلی ایمیدهای تجاری اوایل سال های دهه ۶۰ میلادی معرفی شدند. تداوم موفقیت این پلیمرها حاصل از فراوانی و ارزانی مواد اولیه آن ها و امکان ساخت و طراحی پلیمرهایی با خواص موردنظر از آن ها بود. اولین پلی ایمیدها توسط بوگرت<sup>۱</sup> و رنسا<sup>۲</sup> در سال ۱۹۰۸ میلادی ساخته شدند. دسته بندی پلی ایمیدها به عنوان گروهی از انواع پلیمرها در سال ۱۹۵۵ میلادی توسط ادواردز<sup>۳</sup> با سنتز آن ها از ۱،۲،۴،۵- تتراکربوکسی بنزن و دی آمین های آلیفاتیک انجام شد<sup>[۱]</sup>. در اوایل سال ۱۹۶۰ میلادی پلی ایمیدهای تجاری به نام کاپتون<sup>۴</sup> توسط شرکت دوپونت با موفقیت تولید شدند<sup>[۲]</sup>.

## ۱-۲- تعریف پلی ایمیدها

پلی ایمیدها یک گروه مهم از پلیمرهای هتروسیکلی هستند، که از گروهی از مونومرهای دی انیدریدی و دی آمینی تهیه می شوند و مشخصه آن ها واحد های تکراری ایمید در زنجیر مولکول است. این ساختار موجب پایداری حرارتی و اکسیداسیونی آن ها می شود. پایداری

۱. Bogert

2. Renshaw

3. Edwards

4. Kapton

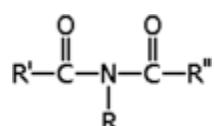
بالای اکسیداسیون حرارتی توسط مونومرهای با ساختار حلقوی، قابل دستیابی است. پلی ایمیدها به علت سختی حلقه ایمیدی دارای مقاومت حرارتی استثنایی، خواص مکانیکی ممتاز، خواص الکتریکی خوب و دوام بالا می باشند [۴,۳].

### ۱-۳-۱- دسته بندی پلی ایمید ها بر اساس ترکیب زنجیر اصلی

(۱) آلیفاتیک (پلی ایمید های خطی)

(۲) نیمه آروماتیک

(۳) آروماتیک که گروه  $R', R''$  دو اتم کربن از یک حلقه آروماتیک هستند، این پلیمرها استحکام بیشتری در برابر حرارت دارند.



### ۱-۴- دسته بندی پلی ایمیدها بر اساس نوع برهم کنش بین زنجیرهای اصلی

- (۱) ترموپلاستیک<sup>۱</sup> : در اثر گرما نرم و قابلیت شکل دهی تا پیش از سرد شدن را دارند.
- (۲) ترموست<sup>۲</sup> : در اثر گرما سخت و اتصالات شبکه ای بیشتری تشکیل می دهند و قابلیت شکل دهی در اثر گرما را ندارند.

### ۱-۵- برخی روش های تهیه پلی ایمیدها

#### ۱-۵-۱- پلی ایمید شدن تراکمی

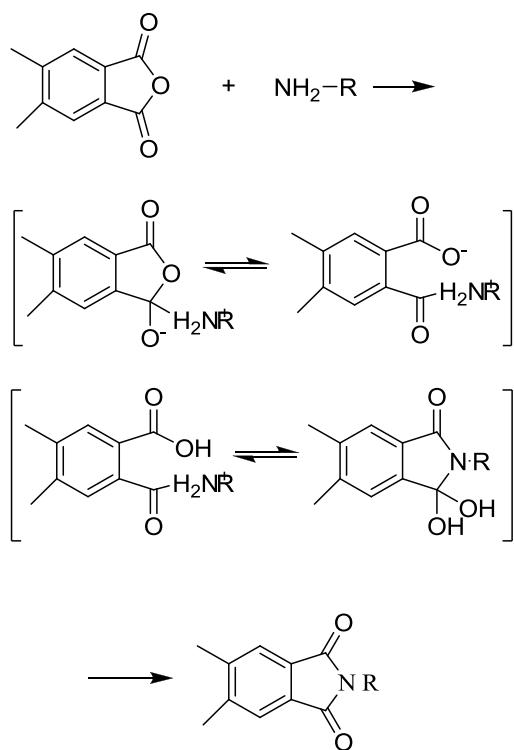
پلی ایمیدشدن تراکمی می تواند به یکی از روش های یک مرحله ای یا دو مرحله ای انجام شود.

- 
1. Thermoplastic
  2. Thermoset

الف- روش پلیمر شدن تراکمی دو مرحله ای<sup>۱</sup>

تهیه دو مرحله ای پلی ایمیدها، شامل تشکیل اولیه محلول پلی آمیک اسید است، که در مرحله دوم با عمل سیکلو دهیدراسیون (حلقه ای شدن و از دست دادن آب) ادامه می یابد. واکنش تشکیل پلی آمیک اسید، برگشت پذیر است اما در حلال های قطبی پروتیک، به علت اثر پیوند هیدروژنی از واکنش برگشتی ممانعت می شود [۵]. مکانیسم تشکیل پلی آمیک اسید شامل واکنش هسته دوستی جانشینی در گروه کربونیل دی اندیرید توسط یک دی آمین است

(طرح ۱-۱).



طرح (۱-۱) : مکانیسم تشکیل پلی آمیک اسید

سرعت واکنش به الکترون دوستی کربونیل دی اندیرید و هسته دوستی گروه آمینو در دی آمین بستگی دارد. لازم به ذکر است، که تولید پلی آمیک اسید، گرمaza است و تعادل به سمت

1. Two-Step Polycondensation Method

دمای کمتر پیش می رود [۶]. مرحله دوم سنتز پلی ایمید (حلقه ای شدن پلی آمیک اسید) می تواند به یکی از روش های حرارتی یا شیمیایی انجام شود. ایمیدی شدن حرارتی از روش های مورد پسند صنعتی است، که با حرارت دادن پلی آمیک اسید تا  $400-250^{\circ}\text{C}$  و در حالت جامد صورت می گیرد.

### ب- روش پلیمر شدن تراکمی تک مرحله ای<sup>۱</sup>

این روش برای سنتز پلی ایمیدهایی به کار می رود که در دماهای پلیمر شدن در حلال های آلی محلول باشند. این فرآیند شامل حرارت دادن مخلوط استوکیومتری مونومرها در حلال در دماهای  $220-180^{\circ}\text{C}$  می باشد. واکنش ایمیدی شدن در این دما، به سرعت انجام می شود. از حلال هایی مانند نیتروبنزن، متاکرزوول و پاراکلروفنول و دیگر حلال های بدون پروتون قطبی استفاده می شود. در این روش اغلب از کاتالیزور استفاده می شود، یک کاتالیزور اسیدی مانند بنزوئیک اسید، در ابتدای واکنش افزوده می شود [۷, ۸]. اشکال این روش استفاده از حلال های سمی و زمان طولانی واکنش است [۹]. در سال ۲۰۰۰ میلادی کوزنت سو<sup>۲</sup> در روش تک مرحله ای، از حلال بنزوئیک اسید مذاب برای سنتز پلی ایمیدهای آروماتیک، استفاده کرد و پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا به دست آورد. جدیدترین روش پلیمرشدن تک مرحله ای را ونگ<sup>۳</sup> و همکارش در سال ۲۰۰۸ میلادی گزارش کردند، در این روش ونگ حلال سالسیلیک اسید را با زمان بسیار کوتاه استفاده کرد و پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا به دست آورد [۹].

### ۱-۵-۲- پلی ایمید شدن افزایشی

1. One-Step Polycondensation Method

2. Kuznetsov

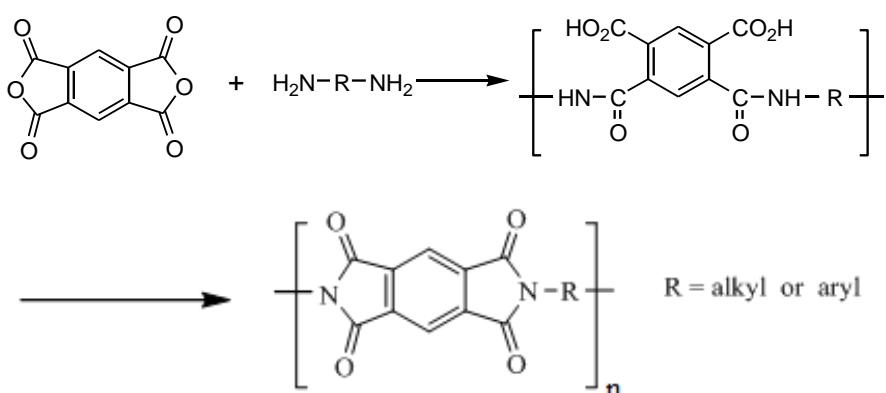
3. Zhi Yuan Wang

این روش شامل پلیمرشدن 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 پلیمرشدن افزایشی شده و منجر به تشکیل پلیمرهای شبکه ای می شوند.

### ۳-۵-۱- نمونه هایی از واکنش های تراکمی دو مرحله ای عبارتند از:

#### الف - تراکم یک دی آمین و یک دی اینیدرید

واکنش دی آمین با دی اینیدرید، عمومی ترین روش تهیه پلی ایمیدها است، در این روش که اولین بار توسط اندری<sup>۱</sup> در سال ۱۹۶۲ میلادی پیشنهاد و موفقیت آن به اثبات رسید در دو مرحله انجام می شود. مرحله اول تشکیل حدواتسط پلی آمیک اسید و مرحله دوم تبدیل پلی آمیک اسید به پلی ایمید که به دو صورت گرمایی و شیمیایی قابل انجام است (طرح ۲-۱).



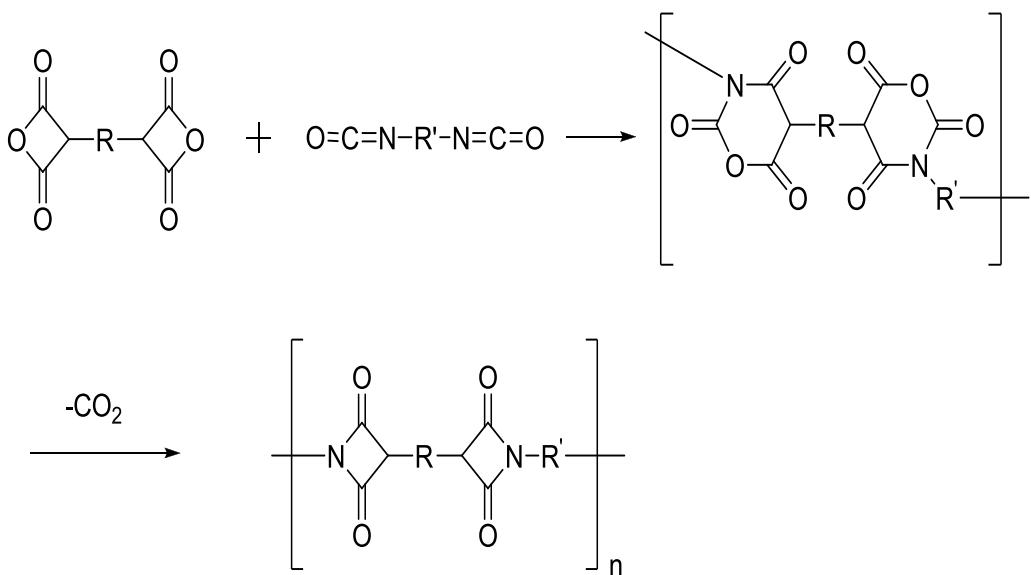
طرح (۲-۱) : واکنش تراکمی دی آمین و دی اینیدرید

#### ب- تراکم یک دی اینیدرید و یک دی ایزوسیانات

از واکنش بین دی اینیدریدها و دی ایزوسیانات ها، پلی ایمیدها تشکیل می شوند. فرآیند پلیمری شدن در حلal های قطبی بدون پروتون انجام می شود. در غیاب کاتالیست از واکنش بین دی اینیدریدهای آروماتیک با دی ایزوسیانات های آروماتیک یا آلیفاتیک یک حدواتسط

1. Endrey

هفت ضلعی حلقوی تشکیل می گردد، که سپس با آزاد شدن دی اکسید کربن پلی ایمید موردنظر حاصل می گردد (طرح ۳-۱) [۱۰]. واکنش بین دی اندیزیدها با دی ایزو سیانات های آلیفاتیک به سرعت انجام می شود، در حالی که واکنش دی اندیزیدها با دی ایزو سیانات های آروماتیک به مدت زمان بیشتر و دمای بالای  $180^{\circ}\text{C}$  نیاز دارد.



طرح (۳-۱) : واکنش تراکمی دی ایزو سیانات و دی اندیزید

در حضور کاتالیزور، مکانیسم متفاوت است. مقادیر کاتالیستی آب یا الكل ها، تشکیل ایمید را با تشکیل حد واسطه هایی مانند اوره یا کاربامات ها آسان می کند، که سپس اوره یا کاربامات ها در واکنش با اندیزیدها، پلی ایمید موردنظر را ایجاد می کنند [۱۱]. اخیراً، استفاده از کاتالیزورهایی مانند آمین نوع سوم، الكل ها در حضور فلزات قلیایی، لاکتام در حضور فلزات و حتی نمک های آلی جیوه گزارش شده اند [۱۲].

#### ۱-۵-۴- انواع روش های ایمیداسیون در تراکم دی آمین و دی اندیزید

**الف - ایمیداسیون گرمایی<sup>۱</sup>**

حدواسط پلی آمیک اسید را می توان با روش گرمایی به پلی ایمید مربوطه تبدیل کرد. این روش، برای تبدیل محصول نهایی به فیلم و یا پوشش رزین، بسیار مفید است. در این روش، فیلم تهیه شده از پلی آمیک اسید را در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت حرارت داده، سپس دما را در طی یک ساعت از  $100^{\circ}\text{C}$  به  $200^{\circ}\text{C}$  رسانده و در نهایت، به مدت یک ساعت دما را از  $200^{\circ}\text{C}$  به  $300^{\circ}\text{C}$  می رسانند، سپس پلی ایمید حاصل را به آرامی در دمای اتاق سرد می کنند، در این تبدیل در اثر حرارت حلقه ایمیدی بسته می شود و پلی ایمید تشکیل می شود.

**ب - ایمیداسیون شیمیایی<sup>۲</sup>**

ایمیدی شدن شیمیایی در استیک انیدرید، به عنوان عامل حلقوی کننده<sup>۳</sup>، در حضور بازهای آلی مانند پیریدین یا تری اتیل آمین و با عوامل جاذب رطوبت مانند پروپیونیک انیدرید، N,N- دی سیکلوهگزیل کربودی ایمید (DCC) انجام می شود. ایمیدی شدن شیمیایی، اغلب به روش محلول انجام می شود. هنگامی که واکنش در دمای اتاق انجام شود، برای کامل شدن واکنش ایمیدی شدن ۴۸ تا ۲۴ ساعت زمان لازم است، برای کاهش زمان لازم برای واکنش، می توان دما را تا  $100^{\circ}\text{C}$  نیز افزایش داد. از میان ترکیبات تبدیل کننده که لازم برای واکنش، می توان ایندراکس: استیک انیدرید، پروپیونیک انیدرید، n- بوتیریک انیدرید، بنزوئیک انیدرید و... و از میان آمین های به کار گرفته شده: پیریدین، ۳- و ۵- لوتیدین، n- متیل مورفولین، ۳- متیل پیریدین، ۴- متیل پیریدین، تری متیل آمین و ایزوکوئینولین را نام برد [۱۳-۱۶].

1. Thermal Imidization
2. Chemical Imidization
3. Cyclizing Agent
4. Endrey

## ۶-۱- خواص پلی ایمیدها

پلی ایمیدها ذاتاً در برابر اشتعال مقاوم اند و نیازی به مخلوط شدن با دیر سوز ها<sup>۱</sup> ندارند. در برابر اسیدهای ضعیف مقاوم اند ولی برای استفاده در محیط های شامل قلیاهای و یا اسیدهای آلی توصیه نمی شوند. پایداری و مقاومت گرمایی بالایی دارند. خواص مکانیکی و الکتریکی عالی و ثبات و پایایی این خواص در برابر رطوبت، حساس نبودن در برابر حلال ها، مقاومت و پایداری عالی در برابر تشعشع و شفافیت زیاد از ویژگی های آن ها است. پلی ایمیدها آروماتیک از مهم ترین نوع پلیمرهای با کارایی بالا<sup>۲</sup> هستند، همراه با ترکیبی از خواص استثنایی مکانیکی، گرمایی، الکتریکی، نوری و همچنین مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر حلال که این ترکیب خواص آن ها را برای رنج وسیعی از کاربردها مناسب می سازد. پلی ایمیدهای آروماتیک به طور ذاتی در حلال های معمول آلی انحلال ناپذیرند و به شدت رنگی هستند (از زرد تا قرمز سیر) و  $T_g$  آنها نیز بالا است [۱۷].

## ۷-۱- کاربردهای پلی ایمیدها

پلی ایمیدها به دلیل سبک وزنی، انعطاف پذیری، مقاومت در برابر حرارت و مواد شیمیایی در صنایع الکترونیک برای کابل های انعطاف پذیر به عنوان یک فیلم عایق روی سیم مغناطیسی استفاده می شوند [۱۸]. پلی ایمیدها به علت دارا بودن خواص مکانیکی مناسب و پایداری حرارتی بالا به عنوان بهترین گزینه برای استفاده در صنایع میکروالکترونیک به شمار می آیند، اما ثابت دی الکتریک آن ها آن قدر پایین نیست که برای استفاده در سطوح دی الکتریک بین فلزی به کار بروند. لایه های پلی ایمیدی استحکام کششی و کشیدگی مکانیکی خوبی دارند که به افزایش چسبندگی بین لایه پلی ایمید و لایه فلز کمک می کند، به عنوان یک پوشش برای محافظت از فلز در برابر انواع مختلف فشارهای محیطی استفاده می

- 
- 1. Flame Retardants
  - 2. High Performance Polymers

شوند[۱۹]. پلی آمیک اسیدها به طور عمده به عنوان روکش در کاربردهای الکتریکی مفیدند، در این کاربرد ابتدا روی سیم با یک لایه پلی آمیک اسید پوشش داده می شود، سپس در اثر حرارت تبدیل گرمایی انجام و روکش پلی ایمیدی روی سیم تشکیل می شود[۲۰]. پلی ایمیدهای آروماتیک از مهم ترین نوع پلیمرهای با کارایی بالا هستند و از جمله در ساخت پلاستیک های مهندسی، در صنایع هوا- فضا، غشاهاي برای به کاربردن در پیل های سوختی و جداسازی گاز یا حلال به کار می روند[۲۱]. همچنین، پلی ایمیدهای سولفون دار به دلیل داشتن خواص ویژه، از جمله فرآیندپذیری مناسب، هدایت پروتون بالا و پایداری در آب حتی در دماهای بالا، به عنوان حسگرهای رطوبتی<sup>۱</sup> برای کنترل و اندازه گیری دقیق رطوبت هوا به کار می روند[۲۲].

## ۱-۸- کامپوزیت<sup>۲</sup>

در مهندسی مواد کامپوزیت یا ماده مرکب معمولاً به موادی گفته می شود که از یک فاز زمینه<sup>۳</sup> (ماتریس) و یک تقویت کننده<sup>۴</sup> (پرکننده) تشکیل شده باشند.

تعريف انجمن متالوژی آمریکا : به ترکیب ماکروسکوپی دو یا چند ماده مجزا که سطح مشترک مشخصی بین آن ها وجود داشته باشد، کامپوزیت گفته می شود.

کامپوزیت ترکیبی است که از لحاظ ماکروسکوپی از چند ماده متمایز ساخته شده باشد، به طوری که این اجزا به آسانی از یکدیگر قابل تشخیص باشند. به طور نمونه، یکی از کامپوزیت های آشنا بتن است که از دو جزء سیمان و ماسه ساخته شده است. کامپوزیت از دو قسمت اصلی ماتریس و تقویت کننده تشکیل شده است. ماتریس با احاطه کردن تقویت کننده آن را در محل نسبی خودش نگه می دارد. تقویت کننده موجب بهبود خواص مکانیکی ساختار می

1. Humidity Sensors

2. Composite

3. Matrix

4. Filler