





دانشگاه مازندران

دانشکده شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی - پلیمر

موضوع:

سنتز و بکارگیری دی آمین حاوی مشتق ایمیدازول (لوفین) و CF_3 در پخت
نانو کامپوزیت رزین اپوکسی - اکسید روی (ZnO) و تهیه پلی آمیدها و
پلی ایمیدهای مربوطه

استاد راهنما:

دکتر موسی قائمی

استاد مشاور:

دکتر سکینه اصغری

نام دانشجو:

فرشاد رحیمی برنجستانکی

بهمن ۱۳۹۰

سپاس و ستایش خدای را سزد که نیروی تداوم کشف اسرار عالم هستی را به بشر ارزانی داشت

شایسته است بدین وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از راهنمایی های دلسوزانه و زحمات بی وقفه استاد راهنمای عزیزم جناب آقای دکتر قائمی ابراز داشته و خالصانه ترین قدردانی ها را نثار وجودشان نمایم.

از استاد مشاور ارجمندم خانم دکتر اصغری که افتخار این را داشتم که از نقطه نظراتشان بهره مند شوم بی نهایت سپاسگزارم.

از اساتید مدعو آقایان دکتر لکوریج و دکتر تاجبش به خاطر مطالعه دقیق پیش نویس و پیشنهادهای ارزنده شان کمال تشکر را دارم.

از آقای دکتر عمرانی که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع حضور داشتند به خاطر تمام محبت هایشان متشکرم.

همچنین از کلیه اساتید محترم و دوستان خوبم که از هیچ کمکی دریغ نورزیدند و دلگرمی هایشان باعث امیدواریم بود از صمیم قلب متشکرم.

از تمامی پرسنل واحدهای مختلف دانشکده شیمی اعم از انبار مواد شیمیایی، کارگاه شیشه گری و مسئولین محترم کتابخانه که همواره اینجانب را مورد لطف قرار داده اند صمیمانه تشکر می کنم.

این مجموعه را تقدیم می‌کنم به:

روح بلند پدرم که همیشه وجودش را در کنارم احساس می‌کنم

مادر عزیزم، همسر مهربان و دختر گلم

به پاس تمام دلگرمی‌هایشان

چکیده:

در این پروژه، یک دی آمین فلئوردار جدید حاوی حلقه ایمیدازول و گروههای CF_3 سنتز شد و بوسیله اسپکتروسکوپی FT-IR، 1H NMR، ^{13}C NMR و آنالیز عنصری شناسایی شد. از این دی آمین، برای تهیه پلی آمیدها و پلی ایمیدها، در یک واکنش تراکمی با دی اسیدها و دی انیدریدهای تجاری مختلف و در دسترس استفاده شد. این پلیمرها بوسیله اسپکتروسکوپی FT-IR و 1H NMR شناسایی شدند و خواص فیزیکی آنها نظیر پایداری حرارتی، حلالیت، ویسکوزیته و خواص فوتوفیزیکی مورد بررسی قرار گرفت. این پلیمرها حلالیت خوبی را در حلالهای آلی معمول نشان دادند، بدون اینکه پایداری حرارتی به طور چشمگیری کاهش یابد. همچنین خواص فوتوفیزیکی جالبی را از خود نشان دادند.

در قسمت دوم پروژه ام، نانو کامپوزیتهایی از مخلوط مستقیم دی گلیسیدیل اتر بیس فنل ای (DGEBA) و نانو ذرات اکسید روی بدست آمد. مخلوط هموزن DGEBA/TFIA بصورت گرمایی پخت شد و خواص فیلم نازک رزین اپوکسی پخت شده شامل جذب UV-visible، نشر فوتولومینسانس و پایداری حرارتی بررسی شد. تاثیر نانو ذرات اکسید روی به عنوان کاتالیزور بر روی واکنش پخت سیستم (DGEBA/TFIA) از طریق محاسبه پارامترهای سینتیکی معادلات کیسینجر و از او مورد مطالعه قرار گرفت. کاهش مقادیر انرژی اکتیواسیون پخت سیستم (DGEBA/TFIA/15% NZ) نشان دهنده اثر کاتالیزوری نانو ذرات ZnO بر روی واکنش پخت است. مکان نگاری و ریخت شناسی سطح رزین اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت حاوی ZnO بوسیله تکنیکهای AFM و SEM بررسی شد. توزیع یکنواخت نانو ذرات به وضوح در تصاویر AFM و SEM مشاهده شد.

واژه های کلیدی: پلی آمید، پلی ایمید، پلیمریزاسیون تراکمی، حلالیت، پایداری حرارتی، خواص فوتوفیزیکی، نانوکامپوزیت، واکنش پخت، رزین اپوکسی، مکان نگاری، ریخت شناسی

فصل اول: مقدمه و تئوری

الف- پلیمرهای ترکیبی.....	۱
۱-۱- پلیمرهای مقاوم حرارتی	۱
۲-۱- پلی آمیدها	۲
۱-۲-۱- ساختار- وابستگیهای خواص	۲
۲-۲-۱- روشهای سنتز پلی آمیدها.....	۳
۱-۲-۲-۱- واکنش دی آمین و دی اسید کلرید در محلول و در دمای پایین.....	۳
۲-۲-۲-۱- پلیمرشدن بین سطحی دی آمین و دی اسید کلرید	۴
۱-۲-۲-۲-۱- آمیدی کردن از طریق فسفریلاسیون.....	۵
۲-۲-۲-۴- تهیه پلی آمید از واکنش دی ایزوسیانات با دی کربوکسیلیک اسید.....	۶
۱-۲-۲-۵- پلیمرشدن مستقیم دی کربوکسیلیک اسیدها با دی آمین ها	۷
۱-۲-۲-۶- پلیمرشدن حلقه گشایی	۷
۱-۲-۲-۷- پلیمریزاسیون تراکمی انتقال فلز - کاتالیزور دی آمین های آروماتیک، دی هالیدها و کربن مونوکسید	۸
۱-۲-۲-۸- واکنش دی اسید کلرید و دی آمین های N- سیلیل دار	۹
۱-۲-۲-۹- روشهای دیگر سنتز پلی آمیدها	۹
۳-۱- پلی ایمیدها.....	۱۰
۱-۳-۱- ساختار و خواص.....	۱۰
۲-۳-۱- روش های تهیه پلی ایمیدها.....	۱۱
۱-۲-۳-۱- روش سنتز دو مرحله ای.....	۱۱

- ۱۷-۲-۳-۱- سنتر یک مرحله‌ای پلی‌ایمیدها در محلول و دمای بالا..... ۱۷
- ب- رزین های اپوکسی..... ۱۷
- ۱۷-۴-۱- رزین های اپوکسی..... ۱۷
- ۱۷-۴-۱- مقدمه..... ۱۷
- ۱۸-۴-۱- تاریخچه..... ۱۸
- ۱۹-۴-۱- خصوصیات مهم رزین های اپوکسی مایع..... ۱۹
- ۲۰-۴-۱- کاربردهای رزین اپوکسی..... ۲۰
- ۲۰-۴-۱- اپوکسی اکی والانت رزینهای اپوکسی..... ۲۰
- ۲۱-۴-۱- پخت رزین های اپوکسی..... ۲۱
- ۲۱-۴-۱- عوامل سخت کننده..... ۲۱
- ۲۵-۴-۱- سینتیک پخت رزین های اپوکسی..... ۲۵
- ۲۵-۴-۱-۱-۸- تعیین پارامترهای سینتیکی..... ۲۵
- ۲۶-۴-۱-۲-۸- کاربردهای DSC..... ۲۶
- ۲۶-۴-۱-۳-۸- کاربرد DSC در بررسی سینتیک پخت رزین های اپوکسی..... ۲۶
- ۲۷-۴-۱-۴-۸- روشهای تعیین پارامترهای سینتیکی پخت رزین اپوکسی با استفاده از DSC..... ۲۷
- ۲۸-۵-۱- کامپوزیت..... ۲۸
- ۲۸-۵-۱-۱- نانو اکسید روی..... ۲۸
- ۲۸-۶-۱- هدف از تحقیق..... ۲۸

فصل دوم: بخش تجربی

۲- بخش تجربی

- ۳۰-۱-۲-۱-۲- دستگاه ها و مواد مورد استفاده در این پروژه..... ۳۰
- ۳۰-۱-۱-۲- دستگاه ها..... ۳۰
- ۳۱-۲-۱-۲- مواد شیمیایی..... ۳۱
- ۳۲-۲-۲- پلیمرهای تراکمی..... ۳۲
- ۳۲-۱-۲-۲- سنتز مونومر..... ۳۲
- ۳۲-۱-۲-۲- سنتز ۴' و ۴ (۴-۲)- (تری فلورو متیل) فنیل-۱H ایمیدازول-۴ و ۵ دی ایل)- بیس ۴ و ۱-فنیلن)) بیس اکسی بیس
- ۳۲-۳- تری فلورو متیل آنیلین (TFIA)..... ۳۲
- ۳۶-۲-۱-۲-۲- شناسایی مونومر..... ۳۶
- ۳۶-۲-۲-۲- سنتز پلیمرها..... ۳۶
- ۳۶-۱-۲-۲-۲- سنتز پلی آمیدهای مختلف با استفاده از واکنش تراکمی دی کربوکسیلیک اسیدهای مختلف با دی آمین TFIA..... ۳۶
- ۳۷-۲-۲-۲-۲- سنتز پلی ایمیدهای مختلف با استفاده از واکنش تراکمی دی انیدریدهای مختلف و TFIA..... ۳۷
- ۳۸-۳-۲-۲-۲- شناسایی پلی آمیدها و پلی ایمیدهای سنتز شده..... ۳۸
- ۳۸-۴-۲-۲-۲- بررسی حلالیت پلی آمیدها و پلی ایمیدهای سنتز شده در حلالهای مختلف..... ۳۸
- ۳۸-۵-۲-۲-۲- تعیین ویسکوزیته ذاتی پلی آمیدها و پلی ایمیدهای سنتز شده..... ۳۸
- ۳۸-۶-۲-۲-۲- بررسی خصوصیات حرارتی پلی آمیدها و پلی ایمیدهای سنتز شده..... ۳۸
- ۳۹-۷-۲-۲-۲- خصوصیات فوتوفیزیکی پلی آمیدهای سنتز شده..... ۳۹
- ۳۹-۳-۲- رزین اپوکسی..... ۳۹
- ۳۹-۱-۳-۲- بررسی تجربی پخت رزین اپوکسی توسط دی آمین سنتز شده..... ۳۹
- ۴۰-۱-۱-۳-۲- خواص ظاهری رزین پخت شده توسط آمین مورد نظر..... ۴۰
- ۴۱-۲-۱-۳-۲- خصوصیات فوتوفیزیکی رزین های پخت شده..... ۴۱

- ۳-۱-۳-۲- تهیه ترموگرام های DSC از مخلوط DGEBA /TFIA ۴۱
- ۴-۱-۳-۲- بررسی رفتار تجزیه حرارتی ۴۲
- ۵-۱-۳-۲- بررسی مورفولوژی رزین پخت شده با نانواکسید روی با دستگاه SEM ۴۲
- ۶-۱-۳-۲- بررسی توپوگرافی رزین پخت شده با نانواکسید روی با دستگاه AFM ۴۲

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳- بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳- پلیمرهای تراکمی ۴۴
- ۱-۱-۳- سنتز ۴' و ۴' (۴-۴)- (تری فلئورو متیل) فنیل -H¹- ایمیدازول-۴ و ۵- دی ایل- بیس ۴ و ۱- فنیلن)) بیس اکسی بیس
- ۳- (تری فلئورو متیل آنیلین) (TFIA) ۴۵
- ۲-۱-۳- تهیه و شناسایی پلی آمیدهای مختلف با استفاده از دی آمین TFIA و دی کربوکسیلیک اسید های مختلف ۵۳
- ۳-۱-۳- حلالیت و ویسکوزیته پلی آمیدهای سنتز شده ۵۸
- ۴-۱-۳- خصوصیات گرمایی پلی آمیدهای سنتز شده ۵۹
- ۵-۱-۳- خصوصیات فوتوفیزیکی پلی آمیدهای سنتزی ۶۱
- ۶-۱-۳- تهیه و شناسایی پلی ایمیدهای مختلف با استفاده از دی آمین TFIA و دی انیدریدهای مختلف ۶۲
- ۷-۱-۳- خصوصیات گرمایی پلی ایمیدهای سنتز شده ۶۵
- ۸-۱-۳- حلالیت و ویسکوزیته پلی ایمیدهای سنتز شده ۶۶
- ۲-۳- رزین های اپوکسی ۶۷
- ۱-۲-۳- خواص سیستم های رزین های اپوکسی پخت شده ۶۷
- ۱-۱-۲-۳- ترموگرامهای DSC ۶۷
- ۲-۱-۲-۳- پایداری حرارتی پلیمر ترموست ۷۳
- ۳-۱-۲-۳- خصوصیات فوتوفیزیکی رزین های پخت شده ۷۴

۳-۲-۱-۴- مورفولوژی و توپوگرافی مواد پخت شده..... ۷۵

ضمائم..... ۷۷

منابع..... ۸۸

فهرست ضمائ

صفحه	عنوان
۷۷	شکل ۱: طیف FT-IR (BHD).....
۷۷	شکل ۲: طیف $^1\text{H NMR}$ (BHD).....
۷۸	شکل ۳: طیف FT-IR (TFIDO).....
۷۸	شکل ۴: طیف $^1\text{H NMR}$ (TFIDO).....
۷۹	شکل ۵: طیف FT-IR (NTFI).....
۷۹	شکل ۶: طیف $^1\text{H NMR}$ (NTFI).....
۸۰	شکل ۷: طیف $^1\text{H NMR}$ (PA-a).....
۸۰	شکل ۸: طیف FT-IR پلی آمید (PA-a).....
۸۱	شکل ۹: طیف $^1\text{H NMR}$ پلی آمید (PA-e).....
۸۲	شکل ۱۰: ترموگرامهای TGA پلی آمیدهای (PA-a) تا (PA-e).....
۸۲	شکل ۱۱: ترموگرامهای DSC پلی آمیدهای (PA-a) تا (PA-e).....
۸۳	شکل ۱۲: طیف جذب UV پلی آمیدهای (PA-a) تا (PA-e).....
۸۳	شکل ۱۳: طیف نشر فلورسانس پلی آمیدهای (PA-a) تا (PA-e).....
۸۴	شکل ۱۴: طیف FT-IR پلی ایمید (PI-a).....
۸۴	شکل ۱۵: طیف $^1\text{H NMR}$ پلی ایمید (PI-c).....
۸۵	شکل ۱۶: ترموگرامهای TGA پلی ایمیدهای (PI-a) تا (PI-c).....

شکل ۱۷: ترموگرامهای DSC پلی ایمیدهای (PI-a) تا (PI-c) ۸۵

شکل ۱۸: نمودار پارامترهای سینتیکی مربوط به روش کیسینجر ۸۶

شکل ۱۹: نمودار پارامترهای سینتیکی مربوط به روش ازوا ۸۶

شکل ۲۰: طیف جذب UV رزین های پخت شده ۸۷

شکل ۲۱: طیف نشر فلئورسانس رزین های پخت شده ۸۷

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۴۹	شکل ۳-۱- طیف FT-IR مونومر TFIA
۳۵	شکل ۳-۲- طیف ^1H NMR مونومر TFIA
۵۱	شکل ۳-۳- طیف ^{13}C NMR مونومر TFIA
۵۶	شکل ۳-۴- طیف ^1H NMR پلی آمید (PA-c)
۵۷	شکل ۳-۵- طیف FT-IR پلی آمید (PA-e)
۶۴	شکل ۳-۶- طیف ^1H NMR پلی ایمید (PI-a)
۶۸	شکل ۳-۷- ترموگرامهای دینامیک DSC از سیستم DGEBA/ TFIA با سرعت گرمادهی مختلف
۶۸	شکل ۳-۸- ترموگرامهای دینامیک DSC از سیستم DGEBA/ TFIA/NZ با سرعت گرمادهی مختلف
۷۳	شکل ۳-۹- ترموگرام TGA از نمونه پخت شده با TFIA
۷۵	شکل ۳-۱۰- تصویر SEM از توزیع نانو ذرات اکسید روی در رزین
۷۶	شکل ۳-۱۱- تصاویر AFM سطح و فاز رزین پخت شده بدون نانو ذرات (a, b) و رزین پخت شده با نانو ذرات (c, d)

لیست علایم و اختصارات

NMP	N-متیل پیرولیدون
DMF	N,N-دی متیل فرمامید
DMAc	N,N-دی متیل استامید
THF	تتراهیدروفوران
DMSO	دی متیل سولفو کسید
Py	پیریدین
TPP	تری فنیل فسفیت
TPAC	ترفتالیک اسید
IPAC	ایزوفتالیک اسید
AAC	آدیپیک اسید
SAC	سباسیک اسید
PDAC	پیریدین ۲،۶-دی کربوکسیلیک اسید
DSC	کالریمتر پویشی تفاضلی

TGA	تجزیه گرموزن سنجی
IR	مادون قرمز
NMR	رزونانس مغناطیسی هسته
SEM	میکروسکوپ الکترونی روبشی
AFM	میکروسکوپ نیروی اتمی
BHD	۲و۱- بیس (۴- هیدروکسی فنیل) اتان- ۲و۱- دی اون
TFIDO	۴و۴(۲)- (۴- تری فلوئورو متیل فنیل) H ^۱ -ایمیدازول-۴و۵- دی ایل) دی فنول
NTFI	۴و۵ بیس (۴- (۴- نیترو- ۲- (تری فلوئورو متیل) فنوکسی) فنیل) -۲- (تری فلوئورو متیل H) فنیل) - ۱- ایمیدازول
TFIA	۴و۴- (۴- (۲- (۴- (تری فلوئورو متیل) فنیل) H-۱- ایمیدازول-۴و۵- دی ایل) بیس) (۴و۱- فنیلن) بیس اکسی بیس (۳- (تری فلوئورو متیل) آنیلین)
DGEBA	دی گلیسیدیل بیس فنول ای
HMPA	هگزا متیل فسفر آمید
BTDA	۳،۴- بنزوفنون تتراکربوکسیلیک دی انیدرید
PMDA	پیرومیلیتیک دی انیدرید

NZ

نانو اکسید روی

HFDA

۴ و ۴- هگزا فلونئورو ایزوپروپیلیدن دی فتالیک انیدرید

EEM

جرم اکی والان اپوکسی

DO

دی اکسان

T_g

دمای انتقال شیشه ای

TLC

کروماتوگرافی لایه نازک

PA

پلی آمید

PI

پلی ایمید

فصل اول

مقدمه و تئوری

فصل اول: مقدمه و تئوری

الف) پلیمرهای تراکمی

۱-۱- پلیمرهای مقاوم حرارتی

پلیمرهای مقاوم حرارتی پلیمرهایی با دمای ذوب بالا می‌باشند که در حرارت‌های بالا خواص فیزیکی و شیمیایی خود را حفظ می‌کنند. از شرایط ضروری برای پلیمرهای مقاوم حرارتی، بالا بودن نقطه ذوب، پایداری در برابر تخریب اکسیداسیونی در دمای بالا و مقاومت در برابر فرآیندهای حرارتی می‌باشد. به طور کلی یک پلیمر مقاوم حرارتی باید بتواند به مدت طولانی در 250°C ، در یک زمان متوسط در 500°C و در کوتاه مدت در 1000°C خواص فیزیکی خود را حفظ کند.

سه روش اصلی برای بالا بردن مقاومت حرارتی پلیمرها شامل بلورینگی، افزایش اتصال عرضی و حذف اتصالات ضعیفی که در اثر حرارت اکسید می‌شوند، می‌باشد. افزایش بلورینگی، کاربرد پلیمرها را در دمای بالا محدود می‌کند. زیرا موجب کاهش حلالیت و اختلال در فرآورش می‌شود. برقرار کردن اتصالات‌های عرضی در الیگومرها روش مناسبی است و خواص پلیمر را به طور واقعی اما غیر قابل برگشت تغییر می‌دهد. بنابراین، پژوهش‌های اخیر به سمت پایداری حرارتی بیشتر متمرکز نشده است، بلکه هدف باقی ماندن در همان پایداری قابل حصول نهایی و همزمان با آن وارد نمودن گروه‌های قابل حل و قابل فرآیند بوده است. این اصلاحات ساختاری شامل کاهش بلورینگی، ایجاد یک ساختار نامنظم، وارد کردن گروه‌های انعطاف پذیر (اتری، سولفون، آلکیل، ...) و وارد کردن گروه‌های حجیم در ساختار پلیمر است. تقریباً بدون استثنا این تغییرات باعث کاهش پایداری می‌شوند، اما برای کاربردی کردن پلیمرها

گریزی از نقصان نیست. استخلاف‌های حاوی فلئور، شامل اتم‌های فلئور یا گروه‌های آلکیل فلئور (CF_3) منجر به افزایش الکترون‌گاتیویته می‌شوند. اغلب پلیمرهای حاوی فلئور خواص نوری مطلوبی در ناحیه UV-Vis، ضریب شکست و ثابت دی‌الکتریک پایینی را از خود نشان می‌دهند. همچنین این گروه‌ها باعث افزایش حلالیت و پایداری حرارتی شده و همچنین منجر به تشکیل فیلم‌های پلیمری شفاف می‌شوند شد [۱-۳]. پلیمرهای مقاوم حرارتی به طور عمده در صنایع هوافضا، اتومبیل سازی، قطعات الکترونیکی، عایق‌ها، لوله‌ها، انواع صافی‌ها، صنایع آشپزی و خانگی، چسب‌ها و پوشش سیم‌های مخصوص مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴-۶].

۱-۲-۲- پلی آمیدها

پلی آمیدها پلیمرهایی با گروه عاملی آمیدی (-CONH-) به عنوان واحد تکرار شونده در طول زنجیر پلیمر هستند و در بین پلیمرهای با کارایی بالا جایگاه ویژه‌ای را دارند [۷]. اگر چه پلی آمیدها از لحاظ تجاری اهمیت زیادی دارند، اما پلی آمیدهای بدون استخلاف دمای تخریب پایین دارند و حلالیت آنها کم می‌باشد. اولین پلیمر تجاری آروماتیک پلی (متا-فنیلن ایزوفتالامید) در سال ۱۹۶۷ توسط شرکت دوپانت^۱ با نام تجاری نومکس^۲ به بازار عرضه شد [۸]. سپس پلی (پارا-فنیلن ترفتالامید) بصورت تجاری با نام کولار^۳ به بازار عرضه شد [۹]. پلی آمیدهای شامل گروه‌های آمیدی را به اصطلاح نایلون می‌نامند.

۱-۲-۱- ساختار- وابستگی‌های خواص

پلی آمیدها بخاطر وجود پیوند هیدروژنی در ساختارشان، خواص مکانیکی خوبی از خود نشان می‌دهند. پیوند هیدروژنی باعث افزایش برهمکنش بین زنجیری در تنش‌های با بازده بالا می‌شود که نتیجه آن

^۱ Du Pont

^۲ Nomex

^۳ Kevlar