



دانشگاه مازندران

دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی

موضوع:

سنتز و شناسایی پلی آمیدها و پلی ایمیدهای محلول و مقاوم حرارتی

و

مطالعه سینتیک پخت و تخریب حرارتی رزین اپوکسی با استفاده از دی آمین

آروماتیک جدید در حضور نانو سیلیکا

استاد راهنما:

دکتر موسی قائمی

استاد مشاور:

دکتر مسلم منصور لکورج

اساتید مدعو:

دکتر سکینه اصغری دکتر رحمان حسین زاده

دانشجو:

معصومه بذار

شهریور 88

« من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق »

سپاس خداوندی را که به ما توفیق علم اندوزی راعطا فرمود وما را در این راه رهنمون ساخت.

شایسته است صمیمانه ترین مراتب سپاسگذاری را حضور:

استاد راهنمای بزرگواریم آقای دکتر موسی قائمی، به پاس تمام الطاف و راهنمایی های مدبرانه

ایشان و نیز به پاس همه آموخته هایم در طول اجرای این پروژه،

استاد مشاورم، آقای دکتر مسلم منصور لکوریج، به پاس همه آموخته هایم در دوره کارشناسی

و کارشناسی ارشد،

اساتید مدعو، سرکار خانم دکتر اصغری و جناب آقای دکتر حسین زاده که زحمت بررسی این

پروژه را بر عهده داشته اند و نیز به پاس همه آموخته هایم در دوره کارشناسی و کارشناسی

ارشد،

جناب آقای دکتر صرافی نماینده تحصیلات تکمیلی،

و تمامی اساتید، دوستان، دانشجویان و پرسنل زحمتکش دانشکده شیمی،

تقدیم نمایم.

معصومه بذار

شهریور 88

تقدیم بہ روح بلند پر دم ،
دستان پر مہر مادرم

چکیده

همانطور که می‌دانیم، پلی‌آمیدها و پلی‌ایمیدهای آروماتیک میله‌ای سخت، بخاطر خواص مکانیکی و حرارتی و همچنین خواص ریخت‌شناسی منحصربه‌فرد، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. بهر حال بخاطر نامحلول بودن در حلالهای آلی و همچنین نقطه ذوب و دمای تبدیل شیشه‌ای بالا، فرایندپذیری این مواد مشکل می‌باشد. قسمتی از این مسئله مربوط به پیوندهای هیدروژنی قوی و برهمکنشهای دهنده/گیرنده گروههای آمیدی و ایمیدی می‌باشد که باعث استحکام زنجیر پلیمر می‌شوند. یکی از روشهای مرسوم برای افزایش حلالیت پلیمر، وارد کردن گروههای حجیم آویزان در اسکلت پلیمر می‌باشد. این اصلاح باعث کاهش نقطه ذوب شده و در نتیجه منجر به تهیه پلیمر آمورف و محلول می‌شود. در این قسمت از پروژه، دی‌آمین آروماتیک (DQPB) در طی چهار مرحله سنتز و در واکنش پلیمریزاسیون تراکمی با دی‌اسیدهای مختلف، به منظور تهیه پلی‌آمیدهای محلول و مقاوم حرارتی، و نیز در واکنش پلیمریزاسیون تراکمی با دی‌انیدریدهای آروماتیک مختلف، به منظور تهیه پلی‌ایمیدهای محلول و مقاوم حرارتی مورد استفاده قرار گرفت. دی‌آمین جدید، پلی‌آمیدها و پلی‌ایمیدهای سنتزی توسط روشهای مختلف طیف‌سنجی از جمله FT-IR و NMR و همچنین آنالیز عنصری مورد شناسایی و خصوصیات پلیمرها از جمله ویسکوزیته، حلالیت، خصوصیات حرارتی و پایداری حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. رزینهای اپوکسی بعد از ترموست شدن بخاطر خواص منحصربه‌فردشان بطور گسترده به عنوان پوشش و همچنین در کاربردهای ساختمانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. عوامل پخت آروماتیک باعث افزایش پایداری حرارتی، مقاومت شیمیایی و خواص مکانیکی رزین پخت شده می‌شوند. سینتیک واکنش پخت رزینهای اپوکسی با استفاده از تکنیکهای مختلف از جمله آنالیز حرارتی DSC مورد مطالعه قرار

می‌گیرد. خصوصیات سینتیکی رزینهای ترموست یکی از مسائل اساسی برای فهم بهتر ارتباط بین ساختار، خواص و فرایندشدن، برای تولید و استفاده آنها به عنوان کامپوزیتهای با عملکرد بالا می- باشند. انرژی اکتیواسیون، فاکتور فرکانس و ثابت سرعت، پارامترهای مفیدی برای مطالعه کاربردهای اپوکسی می‌باشند، این داده‌های سینتیکی اطلاعاتی را برای چرخه‌های پخت رزینهای اپوکسی فراهم کرده و توانایی رزین پخت شده اپوکسی را بعد از استفاده تضمین می‌کند. در این قسمت از پروژه، دی‌آمین آروماتیک (DQPB) به عنوان عوامل پخت رزین DGEBA مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز سینتیکی واکنش پخت با استفاده از روش دینامیک DSC انجام و مقادیر پارامترهای سینتیکی از جمله انرژی اکتیواسیون، فاکتور فرکانس و ثابت سرعت با استفاده از روشهای غیر ایزوترمال مختلف از جمله کیسینجر¹ و ازوا² محاسبه شد. همچنین واکنش پخت همین عامل پخت در حضور نانو سیلیکا مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای سینتیکی آن نیز محاسبه شده و با عامل پخت به تنهایی مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد که مقدار انرژی اکتیواسیون برای سیستم دارای ترکیب نانو کاهش یافت. پایداری حرارتی رزین پخت شده با DQPB توسط تکنیک TGA تحت گاز N₂ و با سرعت گرمایش 10°C/min مورد بررسی قرار گرفت و سینتیک تخریب آنها در حضور و عدم حضور ترکیب نانو مقایسه گردید.

واژه های کلیدی:

پلی آمید، پلی ایمید، ویسکوزیته، رزین ترموست و نانو سیلیکا.

¹Kissinger

²Ozawa



دانشگاه مازندران

دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی

موضوع:

سنتز و شناسایی پلی آمیدها و پلی ایمیدهای محلول و مقاوم حرارتی

و

مطالعه سینتیک پخت و تخریب حرارتی رزین اپوکسی با استفاده از دی آمین

آروماتیک جدید در حضور نانو سیلیکا

استاد راهنما:

دکتر موسی قائمی

استاد مشاور:

دکتر مسلم منصور لکوریج

دانشجو:

معصومه بذار

شهریور 88

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه و تئوری
1	الف) پلیمرهای تراکمی
1	1-1- مقدمه
1	1-2- پلی آمیدها
2	1-2-1- روشهای سنتز پلی آمیدها
2	1-1-2-1- واکنش دی آمین و دی اسید کلرید در محلول و در دمای پایین
2	1-2-2-1- پلیمریزاسیون بین سطحی دی آمین و دی اسید کلرید
3	1-2-2-3- آمیدی کردن از طریق فسفریلاسیون
5	1-2-2-4- تهیه پلی آمید از واکنش دی ایزوسیانات با دی کربوکسیلیک اسید
5	1-2-2-5- روشهای دیگر سنتز پلی آمیدها
7	1-3- پلی ایمیدها
8	1-3-1- سنتز پلی ایمیدها
8	1-1-3-1- روش دو مرحله‌ای از طریق پلی (آمیک اسید)
15	1-3-2- سنتز یک مرحله‌ای پلی ایمیدها
16	ب) رزین های اپوکسی
16	4-1- مفاهیم اساسی
17	1-4-1- تاریخچه
18	1-4-2- روش های سنتزی رزین های اپوکسی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
20	1-4-3- خصوصیات مهم رزین های اپوکسی
22	1-4-4- کاربردهای رزین اپوکسی
23	1-4-5- شاخص های اساسی رزینهای اپوکسی
24	1-4-6- پخت رزین های اپوکسی
25	1-4-7- عوامل سخت کننده
29	1-4-8- سینتیک پخت رزین های اپوکسی
29	1-4-8-1- تعیین پارامتر های سینتیکی
30	1-4-8-2- کاربرد های DSC
31	1-4-8-3- کاربرد DSC در بررسی سینتیک پخت رزین های اپوکسی
31	1-4-8-4- روش ها برای تعیین پارامترهای سینتیکی رزین های ترموست شونده با استفاده از داده های دینامیک
32	1-5- کامپوزیت
34	1-5-1- نانوسیلیکا
35	1-6- به کارگیری نانوسیلیکا در رزین اپوکسی
	فصل دوم: بخش تجربی
38	2- بخش تجربی
38	2-1- دستگاهها و مواد مورد استفاده در این پروژه
38	2-1-1- دستگاهها

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
39	2-1-2- مواد شیمیایی
40	2-2- پلیمرهای تراکمی
40	2-2-1- سنتز مونومر
40	2-2-1-1- سنتز 3 و 5 دی آمینو (8- کوبینولینوکسی) فنیل) بنزن آمید (DQPБ)
43	2-2-1-2- شناسایی مونومر
43	2-2-2- سنتز پلیمرها
43	2-2-2-1- سنتز پلی آمید های مختلف با استفاده از واکنش تراکمی دی کربوکسیلیک اسید های مختلف با دی آمین DQPБ
44	2-2-2-2- سنتز پلی ایمیدهای مختلف با استفاده از واکنش تراکمی دی انیدریدهای مختلف و دی آمین DQPБ
45	2-2-2-3- شناسایی پلی آمیدها و پلی ایمیدهای سنتز شده
45	2-2-2-4- بررسی حلالیت پلی آمیدها و پلی ایمیدهای سنتز شده در حلالهای مختلف
45	2-2-2-5- تعیین ویسکوزیته ذاتی پلی آمیدها و پلی ایمیدهای سنتز شده
45	2-2-2-6- بررسی خصوصیات حرارتی پلی آمیدها و پلی ایمیدهای سنتز شده
47	2-3- رزین اپوکسی
47	2-3-1- شناسایی ترکیب نانو به وسیله دستگاه IR
47	2-3-2- بررسی تجربی پخت رزین اپوکسی توسط دی آمین سنتز شده
47	2-3-1- اپوکسی اکی والانت رزین اپوکسی
48	2-3-2-2- خواص ظاهری رزین پخت شده توسط آمین مورد نظر

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
49	3-2-3-2 - تهیه ترموگرام های DSC از مخلوط رزین با غلظت استوکیومتری از آمین
50	4-2-3-2 - بررسی رفتار تجزیه حرارتی هاردنر و تأثیر حضور عامل نانو بر روی آن
50	5-2-3-2 - بررسی مورفولوژی رزین پخت شده با نانوسیلیکا
51	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
51	3- بحث و نتیجه گیری
51	1-3- پلیمرهای تراکمی
52	1-1-3- سنتز 3 و 5 دی آمینو-N-(4-8-کوینولینوکسی)فنیل) بنزن آمید (DQPB)
57	2-1-3- تهیه و شناسایی پلی آمیدهای مختلف با استفاده از دی آمین DQPB و دی اسید کربوکسیلیک اسید های مختلف
60	3-1-3- حلالیت و ویسکوزیته پلی آمیدهای سنتز شده
61	4-1-3- خصوصیات گرمایی پلی آمیدهای سنتز شده
63	5-1-3- تهیه و شناسایی پلی ایمیدهای مختلف با استفاده از دی آمین DQPB و دی انیدریدهای مختلف
65	6-1-3- خصوصیات گرمایی پلی ایمیدهای سنتز شده
66	7-1-3- حلالیت و ویسکوزیته پلی ایمیدهای سنتز شده
67	2-3- رزین های اپوکسی
67	1-2-3- خواص سیستم های رزین های اپوکسی پخت شده
67	2-2-3- مدل های سینتیکی جهت مطالعات آنالیز حرارتی
69	3-2-3- ترموگرامهای DSC

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
69	3-2-3-1- بحث کلی پیرامون ترموگرامهای دینامیک تهیه شده
73	3-2-3-4- پایداری حرارتی پلیمرهای ترموست به دست آمده
74	3-2-3-5- بررسی تخریب حرارتی رزین های اپوکسی پخت شده
75	3-2-3-5-1- سینتیک تخریب حرارتی رزین اپوکسی
76	3-2-3-5-2- روشهای تعیین پارامترهای سینتیکی تخریب حرارتی رزین های اپوکسی با استفاده از اطلاعات TGA
78	3-2-3-5-3- بحث پیرامون ترموگرامهای تهیه شده
78	3-2-3-5-4- نحوه محاسبه ودستیابی به پارامترهای سینتیکی
78	3-2-3-5-4-1- محاسبه انرژی اکتیواسیون
81	3-2-3-6- مورفولوژی مواد پخت شده
82	3-3- پیشنهادات
83	ضمائم
110	منابع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
11	جدول 1-1- ثابتهای سرعت واکنشهای بالا
20	جدول 2-1- مقادیر تئوری برای تعیین خواص رزین ها
48	جدول 1-2- مشخصات دی آمین و غلظت مورد نیاز آن
49	جدول 2-2- زمان لازم برای پخت و دمای مربوط و رنگ ظاهری پلیمر سنتز شده
55	جدول 1-3- اطلاعات طیف سنجی حاصل از مونومر سنتز شده
59	جدول 2-3- آنالیز عنصری، بازده و اطلاعات طیفی پلی آمیدهای (DQPB+PDCAc)، (DQPB+TPAc)، (DQPB+IPAc)، (DQPB+AAc) و (DQPB+SAC)
61	جدول 3-3- مقادیر ویسکوزیته و حلالیت پلی آمیدهای (DQPB+PDCAc)، (DQPB+TPAc)، (DQPB+IPAc) و (DQPB+AAc) و (DQPB+SAC)
62	جدول 3-4- اطلاعات حاصل از ترمو گرامهای TGA و DSC پلی آمیدهای (DQPB+PDCAc)، (DQPB+TPAc)، (DQPB+IPAc)، (DQPB+AAc) و (DQPB+SAC)
65	جدول 3-5- مشخصات پلی ایمیدهای (DQPB +PMDA)، (DQPB+ BCDA)، (DQPB+ BTDA)
66	جدول 3-6- اطلاعات حاصل از ترموگرامهای TGA و DSC پلی ایمیدهای (PMDA+ DQPB)، (DQPB+ BCDA)، (DQPB+ BTDA)
67	جدول 3-7- مقادیر ویسکوزیته و حلالیت پلی ایمیدهای (PMDA+ DQPB)، (DQPB+ BCDA)، (DQPB+ BTDA)
71	جدول 3-8- داده های DSC برای رزین اپوکسی پخت شده با DQB و تأثیر حضور ترکیب نانو در سر عت های گرمادهی مختلف
73	جدول 3-9- مقادیر پارامترهای سینتیکی حاصل از نتایج DSC از دو سیستم DGEBA/DQPB و DGEBA/ DQPB /NS
78	جدول 3-10- اطلاعات استخراج شده از ترمو گرام های دینامیک TGA
80	جدول 3-11- مقادیر انرژی اکتیواسیون تخریب برای سیستم های رزین اپوکسی پخت شده

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
29	شکل 1-1- تأثیر عمل کاتالیستی نمک فلزی در تسریع باز کردن حلقه اپوکسید
35	شکل 2-1- سیلیس با ساختار متخلخل
36	شکل 3-1- طرح کلی فرایند سل - ژل
55	شکل 1-3- طیف FT-IR مونومر DQPБ
56	شکل 2-3- طیف $^1\text{H-NMR}$ مونومر DQPБ
56	شکل 3-3- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ مونومر DQPБ
58	شکل 4-3- طیف $^1\text{H-NMR}$ پلی آمید (DQPБ+PDCAc)
59	شکل 5-3- طیف FT-IR پلی آمید (DQPБ+PDCAc)
64	شکل 6-3- طیف $^1\text{H-NMR}$ پلی ایمید (PI-a)
69	شکل 7-3- ترموگرامهای دینامیک DSC از سیستم DGEBA/ DQPБ با سرعت گرمادهی مختلف
72	شکل 8-3- نمودار Kissinger برای سیستم DGEBA/DQPБ
72	شکل 9-3- نمودار Ozawa برای سیستم DGEBA/DQPБ
74	شکل 10-3- ترموگرام TGA از نمونه پخت شده با DQPБ در حضور و عدم حضور NS
79	شکل 11-3- نمودار $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ بر حسب θ برای رزین اپوکسی پخت شده با DQPБ
80	شکل 12-3- نمودار برویدو سیستم DQPБ/DGEBA
81	شکل 13-3- تصویر SEM از توزیع یکنواخت از ذرات نانو سیلیکا در رزین

لیست علائم اختصاری

علامت اختصاری	نام کامل
DSC	Differential Scanning Calorimetric
DMTA	Dynamic Mechanical Thermal Analysis
DTA	Differential Thermal Analysis
DGEBA	Diglycidyl ether of bisphenol A
TLC	Thin Layer Chromatography
DMAc	N,N-dimethyl acetamide
HMPA	hexamethyl phosphoramidate
NMP	N-methyl pyrrolidone
DMSO	dimethyl sulfoxide
DMF	N,N'-dimethyl formamide
THF	tetrahydrofuran
TGA	Thermogravimetry Analysis
BCDA	bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride
BTDA	3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride
PMDA	Pyromellitic dianhydride
DQPB	3, 5-diamino-N-(4-(8-quinolinoxy)phenyl)benzene amide
TPAc	terephthalic acid
IPAc	isophthalic acid

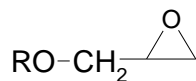
لیست علائم اختصاری

PDCAc	pyridine-2,6-dicarboxylic acid
AAc	adipic acid
SAc	sebacic acid
IDT	Initial decomposition temperature
EEM	Epoxide Equivalent Mass
DO	dioxane
Tg	Glass transition temperature
SEM	Scanning electron microscopy

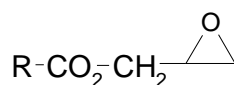
فصل اول: مقدمه و تئوری

1-1- مفاهیم اساسی :

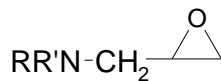
رزین های اپوکسی عموماً ترکیباتی با بیش از یک گروه α -اپوکسی¹ (صورت داخلی ، انتهایی ، یا در ساختمان حلقوی) هستند که معمولاً حالت ترموپلاستیک دارند و قادرند به کمک عوامل پخت² مختلف به صورت ترموست³ درآیند . این عوامل در حین عمل پخت (واکنش) با رزین اپوکسی باعث ایجاد اتصالات عرضی⁴ و یک شبکه سه بعدی⁵ شده و بدین ترتیب رزین سخت و در بعضی موارد سخت و شکننده می شود . در لحظه شروع پخت با شروع تشکیل پیوندهای عرضی ویسکوزیته پلیمر شدیداً افزایش می یابد . در حقیقت پلیمر به صورت ژل در میآید . بدین علت لحظه افزایش شدید ویسکوزیته را که مصادف با تشکیل ژل است نقطه ژل شدن⁶ گویند . رزین های اصلی را می توان به پنج دسته (بر مبنای گروه های شیمیایی) تقسیم بندی کرد :



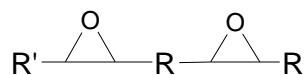
الف - گلیسیدیل اترها :



ب- گلیسیدیل استرها:



ج- گلیسیدیل آمین ها :



د- آلیفاتیک خطی :

¹ Oxiran
² Cross - linking

³ Curing agentes
⁴ Network

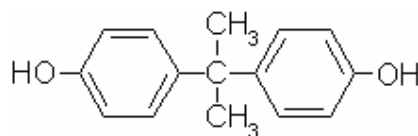
⁵ Cured
⁶ Gel Point



ه- سیکلو آلیفاتیک

مهمترین گروه رزین های تجاری، ترکیبات دی هیدروکسیل گلیسیدیل اترها می باشد و 95%

رزینهای اپوکسی به وسیله بر هم کنش اپی کلرو هیدرین و دی فنیل پروپان (بیس فنل A) به دست می آیند.



bisphenol A

اکثر واکنش های پخت رزین های اپوکسی گرمازا هستند و گرمای آزاد شده در طی فرایند پخت،

اساس مطالعات سینتیکی با استفاده از روشهای آنالیز حرارتی ⁷DSC و ⁸DTA می باشند .

2-1- رزین های اپوکسی

1-2-1- تاریخچه

واکنش الفینها با اسیدها و همچنین هیپوکلرو اسیدها و دهیدروهاالوژناسیون بعدی آنها که منجر به

تشکیل گروههای اپوکسی شد در 1909 به انجام رسید، که این خود گامی مؤثر در جهت پیشرفت و توسعه

گروههای اپوکسی بود. نخستین رزین اپوکسی در سال 1927 با استفاده از اپی کلروهیدرین ساخته شد.

واکنشهای رزین اپوکسی با ترکیبات حاوی هیدروژن فعال، به عنوان نخستین تکنولوژی در مورد رزین های

اپوکسی مورد توجه قرار گرفت. در اواخر 1950 و اوایل 1960 تعدادی رزین گلیسیدیل اتر جدید توسط

شرکت های نظیر سیبا، شل⁹ و داو¹⁰ به صورت تجاری عرضه گردید که این خود آغازی در ساخت رزین

های مورد نظر از اپی کلروهیدرین و موادی نظیر بیس فنل A بود [1].

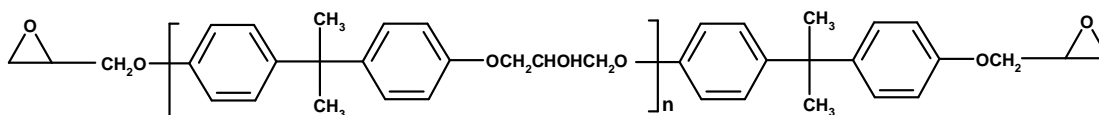
⁷ differential scanning calorimetry

⁸Differential Thermal Analysis

⁹Shell ¹⁰Dow

1-2-2-2- روش های سنتزی رزین های اپوکسی

الف : اولین روش مربوط به واکنش تراکمی بین اپی کلروهیدرین با ماده ای مناسب از نوع دی یا پلی هیدروکسیل یا مولکولی دیگر که دارای هیدروژن فعال است، در این روش به همراه رزین اپوکسی آب و نمک نیز تشکیل می گردد [1-2]. با توجه به احتمال وقوع واکنش زنجیری، در طی واکنشهای تهیه DGEBA¹¹ عملاً فرمول ساختاری زیر برای این ترکیب مطرح است:

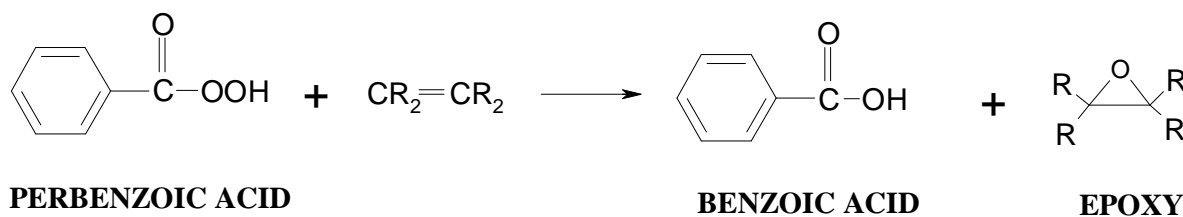


DGEBA (composed principally of two homologs $n = 0$ and $n = 1$).

معمولاً رزین ها توسط نقطه ذوب ، ویسکوزیته و اکی والان وزنی برای هر گروه اپوکسید (WPE) شناخته و از هم متمایز می شوند. این خواص توسط طول زنجیر و متوسط عددی وزن مولکولی (M_n) مشخص می شود . مقادیر تئوریک این خواص برای گسترده ای از رزین ها از $n = 0$ تا $n = 7$ در جدول 1-1 آمده است [3].

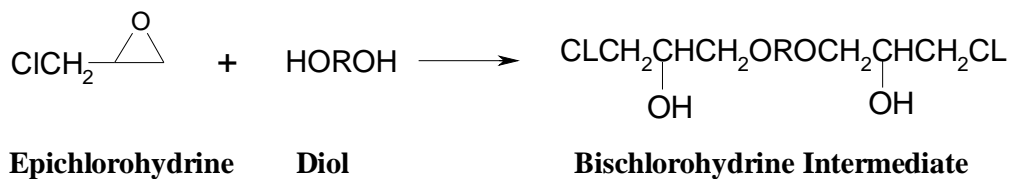
ب: از واکنش الفین ها با ترکیبات حاوی اکسیژن مانند پراسیدها رزین اپوکسی به دست

می آید [1,2].



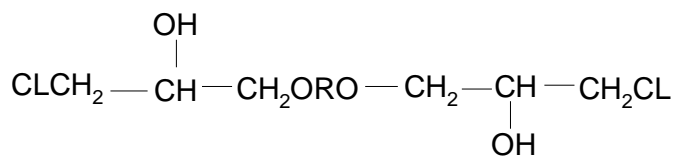
ج: هیدروهاالوژناسیون کلروهیدرین های که روش تهیه آن ها غیر از مورد الف است [2-1].

¹¹Diglycidyl ether of bisphenol A



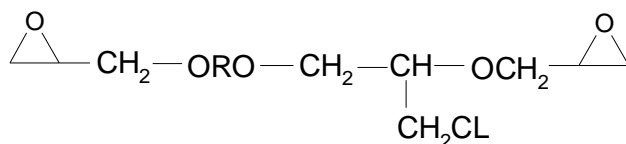
حد واسط فوق قبل از دهیدروهالوژناسیون با مولکول اپی کلروهیدرین وارد واکنش شده و

محصولی با جرم مولکولی بالاتر پدید می آورد :



(Chlorine-containing reaction product)

وقتی محصول اخیر تحت دهیدروهالوژناسیون قرار گیرد ترکیب دی اپوکسی کلردار خواهد بود.



(Chlorine-containing aliphatic diepoxy)

جدول 1-1- مقادیر تئوری برای تعیین خواص رزین ها

مقادیر n	نسبت مولی بیس فنل A/اپی کلرو هیدرین	Mn	تعداد گروه های اپوکسید	تعداد گروه های هیدروکسیل	اکی والان وزنی اپوکسید
0	2:1	340	2	0	170
1	3:2	624	2	1	312
2	4:3	908	2	2	452
2	5:4	1192	2	3	596
4	6:5	1486	2	4	738
5	7:6	1760	2	5	880
6	8:7	2044	2	6	1022
7	9:8	2328	2	7	1164