





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

**سنتز و شناسایی پلی (بنزایمیدازول-آمید) های جدید مشتق شده از قطعه
بیس بنزایمیدازول پیریدینی و تهیه نانو کامپوزیت های نیکل و کبالت آنها**

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی - پلیمر

محمد رضا مولویان

استاد راهنما

دکتر امیر عبدالملکی

استاد مشاور

دکتر حسین توکل

خداوند، تو را سپاس می‌گویم، از اینکه بهره‌ای از معرفت خود را به ما ارزانی فرمودی و شکر نعمت خویش را به ما الهام نمودی و برخی از درهای نامتناهی علمت را به سوی ما گشودی و از اینکه در این راه بهترین‌ها را سر راهم قرار دادی تو را سپاس می‌گویم.

از مادر و پدر مهربان و خواهر عزیزم به خاطر محبت و فداکاریشان صمیمانه سپاسگزارم و والاترین سرور و نیکویی را از خداوند برای آنها خواستارم.

از استاد راهنمای بزرگووارم، جناب آقای دکتر عبدالملکی که همواره در مراحل انجام پژوهش از راهنمایی‌ها و محبت‌های ارزنده ایشان برخوردار بوده‌ام، به خاطر تمامی لطف‌ها و حمایت‌هایشان نهایت تشکر و سپاس را دارم. آرزومندم که ایشان در تمامی مراحل زندگی موفق و سربلند باشند.

همچنین از جناب آقای دکتر توکل که مشاوره‌ی این پایان‌نامه را بر عهده داشتند و جناب آقای پروفسور ملک‌پور و جناب آقای دکتر دیناری که زحمت مطالعه و داوری پایان‌نامه را بر عهده گرفتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

در اینجا جا دارد از لطف و کمک‌های بی‌دریغ دوستان ارجمندم در آزمایشگاه، خانم‌ها برنده، بازیار و سروند و آقای فیروز نهایت تشکر و سپاس را داشته باشم. همچنین از دوستان بسیار خوبم در ورودی ۹۰ آلی کمال تشکر و امتنان را دارم.

خدایا دستانم خالی‌ست و دلم غرق آرزوهاست،
یا با قدرت بی‌کرانت دستانم را توانا گردان، یا دلم را از آرزوهای
دست نیافتنی خالی گردان!

محمدرضا مولویان

شهریور ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

پدر

و

مادر

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه
فهرست مطالب.....	نه
فهرست جداول.....	سیزده
فهرست طرح‌ها و شکل‌ها.....	چهارده
چکیده.....	۱
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- پلیمرهای مقاوم حرارتی.....	۴
۱-۱-۱- پلی (بنزایمیدازول).....	۴
۱-۱-۱- الف- سنتز پلی (بنزایمیدازول)ها.....	۴
۱-۱-۱- ب- کاربرد پلی (بنزایمیدازول)ها.....	۷
۲-۱- پلی آمید.....	۸
۲-۱-۱- پلی آمیدهای آروماتیک (آرامیدها).....	۹
۲-۲-۱- روش‌های تهیه پلی آمیدهای آروماتیک (آرامیدها).....	۱۰
۲-۲-۱- الف- پلیمر شدن در دمای پایین.....	۱۰
۲-۲-۱- ب- پلیمر شدن در دمای بالا.....	۱۱
۳-۱- پلی (بنزایمیدازول-آمید)ها.....	۱۱
۴-۱- نانوذرات.....	۱۳
۴-۱-۱- نانوذرات سرامیکی.....	۱۴
۴-۱-۲- نانوذرات سیلیکاتی.....	۱۴
۴-۱-۳- نانوذرات فلزی.....	۱۴
۵-۱- مواد کامپوزیت.....	۱۴
۶-۱- مواد نانو کامپوزیت.....	۱۵
۶-۱-۱- نانو کامپوزیت‌های زمینه پلیمری.....	۱۷

- ۱۸-۶-۱-۲-نانو کامپوزیت های فلز-پلیمر.....
- ۱۹-۶-۱-۳-روش ساخت نانو کامپوزیت های فلز-پلیمر.....
- ۱۹-۶-۱-۳-الف-روش مخلوط سازی مستقیم.....
- ۱۹-۶-۱-۳-ب-روش پلیمر شدن درجا.....
- ۲۰-۷-۱-هدف.....
- فصل دوم: بخش تجربی**
- ۲۱-۱-۲-دستگاه ها و تجهیزات.....
- ۲۲-۲-مواد اولیه (تهیه و خالص سازی).....
- ۲۳-۳-تهیه ۶،۲-بیس (۲-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۱).....
- ۲۴-۳-۱-مشخصات طیفی ۶،۲-بیس (۲-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۱).....
- ۲۴-۴-۲-تهیه ۶،۲-بیس (۵-نیترو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۲).....
- ۲۴-۴-۲-۱-مشخصات طیفی ۶،۲-بیس (۵-نیترو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۲).....
- ۲۴-۵-۲-تهیه ۶،۲-بیس (۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۳).....
- ۲۴-۵-۲-۱-مشخصات طیفی ۶،۲-بیس (۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۳).....
- ۲۶-۶-۲-تهیه پلی (بنزایمیدازول-آمید) های (۴a-۴d) از دی آمین ۶،۲-بیس (۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۳) از طریق پلیمر شدن تراکمی مستقیم با در نظر گرفتن شرایط بهینه شده.....
- ۲۶-۶-۲-۱-مشخصات طیفی پلی (بنزایمیدازول-آمید) (۴a).....
- ۲۶-۶-۲-۲-مشخصات طیفی پلی (بنزایمیدازول-آمید) (۴b).....
- ۲۶-۶-۲-۳-مشخصات طیفی پلی (بنزایمیدازول-آمید) (۴c).....
- ۲۷-۶-۲-۴-مشخصات طیفی پلی (بنزایمیدازول-آمید) (۴d).....
- ۲۷-۷-۲-تهیه نانو کامپوزیت PBA۴a/Ni.....
- ۲۸-۷-۲-۱-مشخصات طیفی کمپلکس PBA۴a/Ni²⁺.....
- ۲۸-۷-۲-۲-مشخصات طیفی نانو کامپوزیت PBA۴a/Ni.....
- ۲۸-۸-۲-تهیه نانو کامپوزیت PBA۴a/Co.....

۲۹.....	۱-۸-۲-مشخصات طیفی کمپلکس $PBA\text{fa}/Co^{2+}$
۲۹.....	۲-۸-۲-مشخصات طیفی نانو کامپوزیت $PBA\text{fa}/Co$
۲۹.....	۹-۲-واکنش احیاء استایرن توسط هیدرازین در حضور کاتالیست $PBA\text{fa}/Ni$
	۱۰-۲-واکنش اکسایش اتیل بنزن توسط ترشیو بوتیل هیدرو پروکسید در حضور نانو کامپوزیت $PBA\text{fa}/Co$ به عنوان کاتالیست واکنش
۲۹.....	کاتالیست واکنش
	فصل سوم: نتایج و بحث
۳۱.....	۱-۳-تهیه مونومر ۶،۲-بیس(۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۳)
۳۱.....	۱-۱-۳-تهیه ۶،۲-بیس(۲-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۱)
۳۳.....	۱-۳-تهیه ۶،۲-بیس(۵-نیترو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۲)
۳۴.....	۱-۳-تهیه ۶،۲-بیس(۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۳)
	۲-۳-تهیه پلی(بنزایمیدازول-آمید)های (۴a-۴d) از دی آمین ۶،۲-بیس(۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۳) و دی اسیدهای مختلف از طریق پلیمرشدن تراکمی مستقیم
۳۶.....	
۳۹.....	۳-۳-شناسایی پلی(بنزایمیدازول-آمید)های (۴a-۴d)
۴۴.....	۴-۳-بررسی خواص انحلالی پلیمرها
۴۴.....	۵-۳-بررسی خواص حرارتی پلی(بنزایمیدازول-آمید)های (۴a-۴d)
۴۶.....	۶-۳-بررسی طیف سنجی پراش پرتو-ایکس
۴۷.....	۷-۳-بررسی مشاهدات FE-SEM ترکیب $PBA\text{fa}$
۴۸.....	۸-۳-تهیه نانو کامپوزیت $PBA\text{fa}/Ni$
۴۸.....	۱-۸-۳-تهیه کمپلکس $PBA\text{fa}/Ni^{2+}$
۴۸.....	۲-۸-۳-شناسایی کمپلکس $PBA\text{fa}/Ni^{2+}$ (۵a)
۴۸.....	۳-۸-۳-تهیه نانو کامپوزیت $PBA\text{fa}/Ni$ (۶a)
۴۹.....	۹-۳-شناسایی نانو کامپوزیت $PBA\text{fa}/Ni$
۵۰.....	۱-۹-۳-بررسی طیف سنجی FT-IR
۵۰.....	۲-۹-۳-بررسی طیف سنجی پراش پرتو-ایکس

۵۱.....	۳-۹-۳- بررسی مورفولوژی
۵۱.....	۳-۹-۳-الف- بررسی مشاهدات FE-SEM
۵۲.....	۳-۹-۳-ب- بررسی مشاهدات TEM
۵۳.....	۳-۹-۳-ج- بررسی مشاهدات SEM-EDX
۵۴.....	۳-۹-۴- بررسی خواص نوری
۵۵.....	۳-۹-۵- بررسی خواص حرارتی نانو کامپوزیت PBA _{۴a} /Ni
۵۷.....	۳-۱۰- بررسی فعالیت کاتالیستی نانو کامپوزیت PBA _{۴a} /Ni
۶۰.....	۳-۱۱- تهیه نانو کامپوزیت PBA _{۴a} /Co
۶۰.....	۳-۱۱-۱- تهیه کمپلکس PBA _{۴a} /Co ²⁺
۶۰.....	۳-۱۱-۲- شناسایی کمپلکس PBA _{۴a} /Co ²⁺ (va)
۶۰.....	۳-۱۱-۳- تهیه نانو کامپوزیت PBA _{۴a} /Co (۸a)
۶۲.....	۳-۱۲- شناسایی نانو کامپوزیت PBA _{۴a} /Co
۶۲.....	۳-۱۲-۱- بررسی طیف سنجی FT-IR
۶۳.....	۳-۱۲-۲- بررسی طیف سنجی پراش پرتو- ایکس
۶۴.....	۳-۱۲-۳- بررسی مورفولوژی
۶۴.....	۳-۱۲-۳-الف- بررسی مشاهدات FE-SEM
۶۵.....	۳-۱۲-۳-ب- بررسی مشاهدات TEM
۶۶.....	۳-۱۲-۳-ج- بررسی مشاهدات SEM-EDX
۶۷.....	۳-۱۲-۴- بررسی خواص نوری
۶۹.....	۳-۱۲-۵- بررسی خواص حرارتی نانو کامپوزیت PBA _{۴a} /Ni
۷۰.....	۳-۱۳- بررسی فعالیت کاتالیستی نانو کامپوزیت PBA _{۴a} /Co
۷۳.....	۳-۱۴- نتیجه گیری
۷۴.....	۳-۱۵- آینده نگری
۷۶.....	مراجع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۲۵.....	جدول (۱-۲): آنالیز عنصری دی آمین (۳) با فرمول ($C_{19}H_{15}N_7$)
۲۷.....	جدول (۲-۲): آنالیز عنصری پلی (بنزایمیدازول-آمید) های (۴a-۴d) ($PBA_{4a}-PBA_{4d}$)
۳۸.....	جدول (۱-۳): بهینه سازی شرایط واکنش تهیه پلی (بنزایمیدازول-آمید) ۴a
۳۹.....	جدول (۲-۳): نتایج و خواص فیزیکی پلی (بنزایمیدازول-آمید) های (۴a-۴d)
۴۵.....	جدول (۳-۳): نتایج آنالیز حرارتی پلی (بنزایمیدازول-آمید) های (۴a-۴d)
۵۴.....	جدول (۴-۳): نتایج آنالیز SEM-EDX مربوط به نانو کامپوزیت PBA_{4a}/Ni
۵۶.....	جدول (۵-۳): نتایج آنالیز حرارتی نانو کامپوزیت PBA_{4a}/Ni
۵۹.....	جدول (۶-۳): مقایسه عملکرد کاتالیست های مختلف و اثر حلال بر واکنش احیا استایرن
۶۷.....	جدول (۷-۳): نتایج آنالیز SEM-EDX مربوط به نانو کامپوزیت PBA_{4a}/Co
۶۹.....	جدول (۸-۳): نتایج آنالیز حرارتی نانو کامپوزیت PBA_{4a}/Co
۷۲.....	جدول (۹-۳): مقایسه عملکرد کاتالیست های مختلف در واکنش اکسایش اتیل بنزن

فهرست طرح‌ها و شکل‌ها

صفحه	عنوان
۴	طرح (۱-۱): ساختار کلی پلی(بنزایمیدازول).....
۵	طرح (۲-۱): سنتز پلی(بنزایمیدازول) تمام آروماتیک توسط مارول.....
۵	طرح (۳-۱): سنتز پلی(بنزایمیدازول) در دمای پایین.....
۶	طرح (۴-۱): سنتز پلی(بنزایمیدازول) توسط هیگینز و مارول.....
۷	طرح (۵-۱): تشکیل حد واسط ایمن.....
۸	طرح (۶-۱): برهمکنش فلزات با مشتقات بنزایمیدازولها.....
۹	طرح (۷-۱): سنتز نایلون ۶ و نایلون ۶۶.....
۹	طرح (۸-۱): گروه عاملی آمیدی.....
۱۰	طرح (۹-۱): سنتز تجاری نومکس.....
۱۲	طرح (۱۰-۱): سنتز پلی(بنزایمیدازول-آمید) حاوی گروه آویزان فتالیمید.....
۱۳	طرح (۱۱-۱): سنتز پلی(بنزایمیدازول-آمید)های جدید.....
۳۲	طرح (۱-۳): تهیه ترکیب ۶،۲-بیس(۲-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۱).....
۳۳	طرح (۲-۳): تهیه ۶،۲-بیس(۵-نیترو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۲).....
۳۴	طرح (۳-۳): تهیه ۶،۲-بیس(۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۳).....
	طرح (۴-۳): تهیه پلی(بنزایمیدازول-آمید)های (۴a-۴d) از دی آمین ۶،۲-بیس(۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۳) و دی اسیدهای مختلف از طریق پلیمر شدن تراکمی مستقیم.....
۳۷	
۴۹	طرح (۵-۳): تهیه نانو کامپوزیت PBA ₄ a/Ni.....
۵۷	طرح (۶-۳): شمای واکنش احیاء استایرن.....
۵۸	طرح (۷-۳): مکانیسم پیشنهادی جهت واکنش احیاء استایرن.....
۶۱	طرح (۸-۳): تهیه نانو کامپوزیت PBA ₄ a/Co.....
۷۰	طرح (۹-۳): شمای واکنش اکسایش اتیل بنزن.....
۷۱	طرح (۱۰-۳): مکانیسم پیشنهادی واکنش اکسایش اتیل بنزن.....
۱۵	شکل (۱-۱): انواع نانو پرکننده‌ها.....
۱۶	شکل (۲-۱): ساختارهای زیگزاکی اتم‌های سزیم در حفره‌های زئولیت.....
۱۷	شکل (۳-۱): تصویر ساده شده اجزای سازنده‌ی نانو کامپوزیت‌های پلیمری.....
۳۲	شکل (۱-۳): طیف FT-IR ترکیب ۶،۲-بیس(۲-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۱).....
۳۳	شکل (۲-۳): طیف FT-IR ترکیب ۶،۲-بیس(۵-نیترو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۲).....

- شکل (۳-۳): طیف FT-IR ترکیب ۶،۲-بیس(۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۳)..... ۳۴
- شکل (۳-۴): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۶،۲-بیس(۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۳)..... ۳۵
- شکل (۳-۵): طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۶،۲-بیس(۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-ایل) پیریدین (۳)..... ۳۶
- شکل (۳-۶): بررسی اثر زمان بر ویسکوزیته ذاتی و بازده پلیمر ۴a..... ۳۸
- شکل (۳-۷): طیف FT-IR ترکیب PBA۴a..... ۴۰
- شکل (۳-۸): طیف FT-IR ترکیب PBA۴b..... ۴۰
- شکل (۳-۹): طیف FT-IR ترکیب PBA۴c..... ۴۱
- شکل (۳-۱۰): طیف FT-IR ترکیب PBA۴d..... ۴۱
- شکل (۳-۱۱): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب PBA۴a..... ۴۲
- شکل (۳-۱۲): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب PBA۴b..... ۴۲
- شکل (۳-۱۳): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب PBA۴c..... ۴۳
- شکل (۳-۱۴): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب PBA۴d..... ۴۳
- شکل (۳-۱۵): نمودار TGA پلی(بنزایمیدازول-آمید)های (۴a-۴d) تحت اتمسفر ازت با سرعت حرارت دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ۴۵
- شکل (۳-۱۶): نمودار DSC ترکیب PBA۴a تحت اتمسفر ازت با سرعت حرارت دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ۴۶
- شکل (۳-۱۷): الگوی پراش پرتو- ایکس PBA۴a..... ۴۷
- شکل (۳-۱۸): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه (FE-SEM) ترکیب PBA۴a..... ۴۷
- شکل (۳-۱۹): طیف‌های FT-IR مربوط به پلیمر PBA۴a خالص (a)، کمپلکس $\text{PBA}_{4a}/\text{Ni}^{2+}$ (b)، نانوکامپوزیت $\text{PBA}_{4a}/\text{Ni}$ (c)..... ۵۰
- شکل (۳-۲۰): الگوی پراش پرتو- ایکس نانوکامپوزیت $\text{PBA}_{4a}/\text{Ni}$ مربوط به پلیمر PBA ۴a خالص (a)، کمپلکس $\text{PBA}_{4a}/\text{Co}^{2+}$ (b)، نانوکامپوزیت $\text{PBA}_{4a}/\text{Co}$ (c)..... ۵۱
- شکل (۳-۲۱): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه (FE-SEM) PBA۴a (a) و نانوکامپوزیت $\text{PBA}_{4a}/\text{Ni}$ (b-d)..... ۵۲
- شکل (۳-۲۲): تصاویر (TEM) نانوکامپوزیت $\text{PBA}_{4a}/\text{Ni}$ ۵۳
- شکل (۳-۲۳): آنالیز SEM-EDX مربوط به نانوکامپوزیت $\text{PBA}_{4a}/\text{Ni}$ ۵۴
- شکل (۳-۲۴): طیف‌های UV/vis مربوط به PBA۴a خالص (a)، کمپلکس $\text{PBA}_{4a}/\text{Ni}^{2+}$ (b) و نانوکامپوزیت $\text{PBA}_{4a}/\text{Ni}$ (c)..... ۵۵
- شکل (۳-۲۵): نمودار TGA نانوکامپوزیت $\text{PBA}_{4a}/\text{Ni}$ تحت اتمسفر ازت با سرعت حرارت دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ۵۶
- شکل (۳-۲۶): بررسی اثر زمان بر بازده واکنش احیا استایرن..... ۵۹

- شکل (۳-۲۷): طیف‌های FT-IR مربوط به پلیمر PBA ۴a خالص (a)، کمپلکس PBA_{4a}/Co^{2+} (b)، نانو کامپوزیت PBA_{4a}/Co (c)..... ۶۳
- شکل (۳-۲۸): الگوی پراش پرتو- ایکس مربوط به پلیمر PBA ۴a خالص (a)، کمپلکس PBA_{4a}/Co^{2+} (b)، نانو کامپوزیت PBA_{4a}/Co (c)..... ۶۴
- شکل (۳-۲۹): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه (FE-SEM) مربوط به PBA ۴a (a) و نانو کامپوزیت PBA_{4a}/Co (b-d)..... ۶۵
- شکل (۳-۳۰): تصاویر (TEM) نانو کامپوزیت PBA_{4a}/Co ۶۶
- شکل (۳-۳۱): آنالیز SEM-EDX مربوط به نانو کامپوزیت PBA_{4a}/Co ۶۷
- شکل (۳-۳۲): طیف‌های UV/vis مربوط به PBA ۴a خالص (a)، کمپلکس PBA_{4a}/Co^{2+} (b) و نانو کامپوزیت PBA_{4a}/Co (c)..... ۶۸
- شکل (۳-۳۳): نمودار TGA نانو کامپوزیت PBA_{4a}/Co تحت اتمسفر ازت با سرعت حرارت دهی $10^{\circ}C/min$ ۷۰
- شکل (۳-۳۴): بررسی اثر زمان بر بازده واکنش اکسایش اتیل بنزن..... ۷۲
- شکل (۳-۳۵): طیف GC واکنش اکسایش اتیل بنزن در زمان ۱۸ ساعت..... ۷۳

چکیده

در قسمت اول این پروژه‌ی تحقیقاتی دی‌آمین جدید ۶،۲-بیس(۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-یل) پیریدین، از واکنش بین پیریدین ۶،۲-دی‌کربوکسیلیک اسید و ۲،۱-فنیلن دی‌آمین، نیره کردن ترکیب حاصل و سپس احیاء توسط هیدرازین تهیه شد و با روش های طیف سنجی FT-IR، ¹H-NMR و ¹³C-NMR شناسایی شد. سپس یکسری پلی(بنزایمیدازول-آمید)های جدید حاوی گروه-های بنزایمیدازول طی پلیمر شدن تراکمی منومر جدید ۶،۲-بیس(۵-آمینو-۱-هیدروژن-بنزایمیدازول-۲-یل) پیریدین و دی‌اسیدهای تجاری مختلف سنتز شد. تأثیر عوامل مختلف از قبیل زمان و مقدار تری فنیل فسفیت (عامل متراکم کننده) روی واکنش پلیمر شدن بررسی گردید و بهترین شرایط مورد استفاده قرار گرفت. ساختار شیمیایی پلیمرهای سنتز شده با روش های شناسایی از قبیل FT-IR، ¹H-NMR، آنالیز عنصری، آنالیز حرارتی (TGA)، XRD و FE-SEM شناسایی گردید. پلیمرهای سنتز شده دارای بازده و ویسکوزیته خوبی بوده و همچنین مقاومت حرارتی بالایی از خود نشان دادند. این پلیمرها حلالیت خوبی در حلال‌های آلی قطبی بدون پروتون مانند *N,N*-دی‌متیل استامید، *N*-متیل پیرولیدون و دی‌متیل سولفو کسید نشان دادند. این پلیمرها به دلیل وجود گروه‌های بیس(بنزایمیدازول) حاوی پیریدین توانایی تشکیل کمپلکس با فلزات مختلف را دارند. با توجه به این ویژگی در بخش دوم این پروژه یکی از پلیمرهایی که حلالیت بهتری را نسبت به سایر پلیمرها نشان داده بود انتخاب شد و کمپلکس آن با فلزات کبالت و نیکل تهیه شد. سپس فلزات کمپلکس شده، در ساختار پلیمر احیا شد و نانو کامپوزیت‌های مربوطه تهیه شد. نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با روش های شناسایی از قبیل FT-IR، TGA، XRD، FE-SEM، TEM، EDX و UV-Vis شناسایی شدند. نتایج مربوط به بررسی مورفولوژی نانو کامپوزیت‌ها تایید کردند که ذرات فلز با اندازه نانومتری و بدون هیچگونه تجمع در بستر پلیمر توزیع شده اند. این توزیع متناسب نانوذرات در بستر پلیمر باعث افزایش مساحت سطح فلز می‌شود که ویژگی بسیار مهمی در زمینه کاتالیست‌ها محسوب می‌شود و انتظار می‌رود که نانو کامپوزیت‌های تهیه شده توانایی کاتالیستی مناسبی داشته باشد. در بخش سوم این پروژه با توجه به این توزیع مناسب نانوذرات در بستر پلیمر فعالیت کاتالیستی این نانو کامپوزیت‌ها بررسی شد. نانو کامپوزیت نیکل به عنوان کاتالیست در واکنش احیا استایرن در حضور هیدرازین استفاده شد و پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج حاصل از این واکنش با کارهای مشابه مقایسه شد و این مقایسه تایید کرد که نانو کامپوزیت مربوطه فعالیت کاتالیستی بسیار خوبی را نشان داد. نانو کامپوزیت کبالت نیز در واکنش اکسایش اتیل بنزن در حضور ترشیو بوتیل هیدرو پروکسید به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی گازی بررسی شد و نتایج حاصل با نتایج کارهای مشابه مقایسه شد که این مقایسه عملکرد مناسب این نانو کامپوزیت را تایید کرد.

کلمات کلیدی:

پلی(بنزایمیدازول-آمید)، نانو کامپوزیت، کاتالیست، نیکل، کبالت

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پلیمرهای مقاوم حرارتی

مقاومت حرارتی اساساً تابع انرژی پیوند است. هرگاه دما به نقطه‌ای برسد که انرژی ارتعاشی باعث شکست پیوندها شود، پلیمر تخریب می‌شود. در مورد پلیمرهای با واحدهای تکرارشونده حلقوی، شکست یک پیوند در حلقه نمی‌تواند باعث کاهش وزن مولکولی شود و احتمال شکستن دو پیوند در یک حلقه هم کم است. به همین خاطر انتظار می‌رود پلیمرهای نردبانی^۱ و نیمه نردبانی^۲ مقاومت حرارتی بالاتری نسبت به پلیمرهای زنجیر باز داشته باشند [۱]. پلیمری را می‌توان مقاوم حرارتی در نظر گرفت که تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد تخریب نشود، همچنین تا نزدیکی دمای تخریب خصوصیات خود را حفظ کند.

¹ Ladder polymers

² Semi-ladder polymers

بعلاوه این پلیمرها باید دمای انتقال شیشه^۳ (T_g) یا دمای ذوب بلور بالایی داشته باشند. مارول^۴ به عنوان پیشگام در زمینه پلیمرهای مقاوم حرارتی شناخته می شود و به حق او پدر پلیمرهای با دمای بالا^۵ نامیده شده است. کارهای او منجر به توسعه تجاری پلی (بنزایمیدازول)ها^۶ شد [۲،۳].

اغلب پلیمرهای مقاوم حرارتی به دلیل ساختار صلب در زنجیره اصلی، حلالیت پایین و در نتیجه فرآیند پذیری کمی دارند. به منظور افزایش فرآیند پذیری این پلیمرها راه کارهای مختلفی وجود دارد [۴]. اولین روش استفاده از گروه های انعطاف پذیر مانند اتر^۷ و سولفون^۸ در زنجیره اصلی است [۵]. دومین راهکار قرار دادن گروه های آویزان در ساختار پلیمر است [۶،۷]. یکی دیگر از روش هایی که می توان استفاده کرد، قرار دادن گروه های آروماتیک حلقوی در ساختار پلیمر است به طوری که عمود بر زنجیره مسطح پلیمر باشد. پلیمرهای حاوی این گروه ها معمولاً حلالیت خوبی از خود نشان می دهند [۸-۱۰]. اما مهم ترین روش از دیدگاه اقتصادی، سنتز الیگومرها^۹ یا پیش پلیمرهای آروماتیک حاوی گروه های انتهایی فعال است، این الیگومرها در دمای نسبتاً پایین ذوب می شوند و در اکثر حلال های آلی حل می شوند؛ سپس توسط حرارت به پلیمرهای شبکه ای^{۱۰} مقاوم حرارتی تبدیل می شوند [۱۱].

برخی از پلیمرهای مقاوم حرارتی عبارت اند از:

۱. پلی (پارا-فنیلن)^{۱۱}؛
۲. پلی (بنزایمیدازول)؛
۳. پلی (کوئین اکسازولین)^{۱۲}؛
۴. پلی ایمید؛
۵. پلی (فنیلن اکسید)^{۱۳}؛
۶. پلی تiazول^{۱۴}؛
۷. پلی (اکسادیازول)^{۱۵}؛
۸. پلی آمید؛
۹. پلی اکسازول^{۱۶} [۱۲]؛

³ Glass transition temperature

⁴ Marvel

⁵ High temperature polymers

⁶ Poly(benzimidazole)s

⁷ Ether

⁸ Sulfone

⁹ Oligomer

¹⁰ Network polymers

¹¹ Poly(*p*-phenylene)

¹² Poly(quinoxaline)

¹³ Poly(phenylene oxide)

¹⁴ Polythiazole

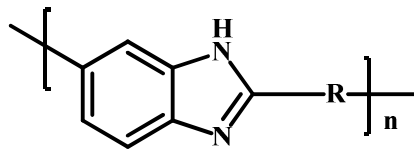
¹⁵ Poly(oxadiazole)

¹⁶ Polyoxazole

۱-۱-۱- پلی(بنزایمیدازول)

پلی(بنزایمیدازول)ها گروهی از پلیمرهای مقاوم حرارتی هستند که در ساختار خود حاوی حلقه بنزایمیدازول^{۱۷} به عنوان واحد تکرارشونده هستند. این پلیمرها مقاومت حرارتی بالایی دارند و خواص مکانیکی خود را تا دمای بالا حفظ می کنند. آنها معمولاً به رنگ زرد تا قهوه‌ای هستند و تا دمای بالای ۴۰۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد ذوب نمی شوند [۱۳]. پلی(بنزایمیدازول)ها قابلیت جذب آب را دارند و تا دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد رطوبت را در خود نگه می دارند. وجود حلقه‌های بنزایمیدازول در پلی(بنزایمیدازول)ها مقاومت حرارتی قابل ملاحظه‌ای به آن می دهد. پلی(بنزایمیدازول)ها در مدت زمان کوتاه در دمای ۶۵۰-۶۰۰ درجه سانتیگراد تمام ساختار خود را حفظ می کنند؛ و در مدت زمان طولانی مانند اندازه گیری‌های گرموزنسنجی^{۱۸} تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد خصوصیات خود را حفظ می کنند [۱۴-۱۶].

این پلیمرها به دلیل مقاومت حرارتی بالا گزینه مناسبی برای ساخت الیاف مقاوم در برابر شعله هستند. همچنین در صنایع مختلفی مانند صنایع هوافضا، الکترونیک و تجهیزات ایمنی کاربرد دارند. از این پلیمرها می توان در ساخت رزین‌ها و الیاف مقاوم حرارتی، جداکننده باتری‌ها و فوم‌ها استفاده کرد [۱۷-۲۳]. در طرح (۱-۱) ساختار یک پلی(بنزایمیدازول) نمایش داده شده است که R می تواند گروه‌های آروماتیک یا آلیفاتیک باشد [۲۴].



طرح (۱-۱): ساختار کلی پلی(بنزایمیدازول)

۱-۱-۱- الف- سنتز پلی(بنزایمیدازول)ها

در سال ۱۹۶۰، مارول اولین پلی(بنزایمیدازول) تمام آروماتیک را از دی اسید^{۱۹} و تتراآمین^{۲۰} به روش پلیمر شدن مذاب^{۲۱} سنتز کرد. در این سنتز با به کارگیری شرایط سخت، دو مرحله پلیمر شدن^{۲۲} و بسته شدن حلقه در یک مرحله انجام شده است. این سنتز در طرح (۲-۱) نشان داده شده است [۲۵].

¹⁷ Benzimidazole

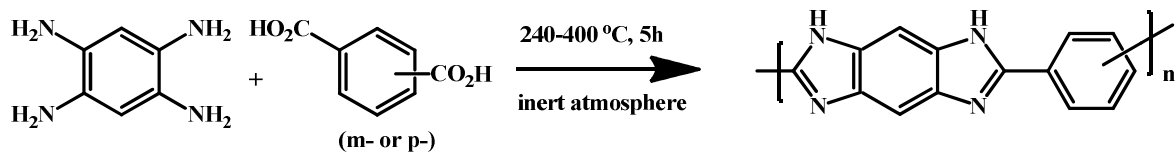
¹⁸ Thermo gravimetry

¹⁹ Diacid

²⁰ Tetraamine

²¹ Melt polymerization

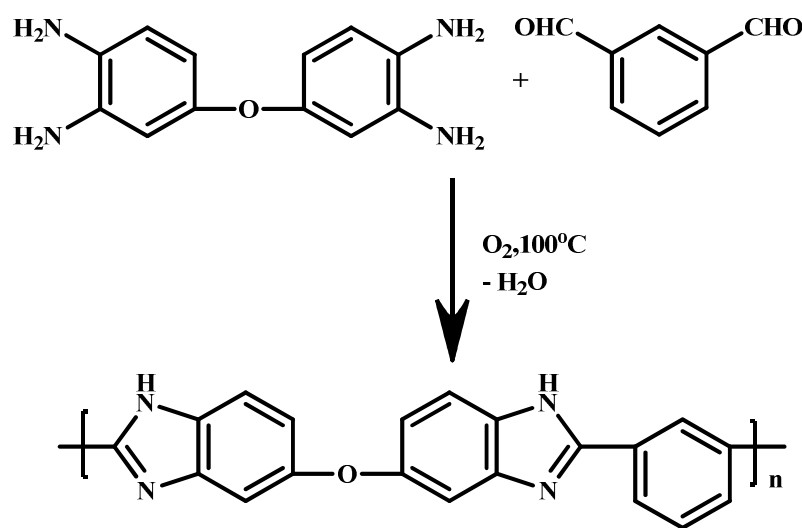
²² Polymerization



طرح (۲-۱): سنتز پلی(بنزایمیدازول) تمام آروماتیک توسط مارول [۲۵]

در اوایل دهه ۱۹۶۰، برای اولین بار از پلی فسفریک اسید^{۲۳} به عنوان حلال و آب گیر در سنتز پلی(بنزایمیدازول)ها استفاده شد. این روش در محیط‌های اسیدی دیگر مانند پنتاکسید فسفر^{۲۴}/متان سولفونیک اسید^{۲۵} نیز موفقیت آمیز بود. در این شرایط دما کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد بود، اما تعداد زیادی از مونومرها در محیط شدیداً اسیدی نمی‌توانستند دوام بیاورند. دیگر عامل مزاحم در این روش تراکم خود تترآمین است [۲۶].

در سال ۱۹۶۳، یک روش پلیمر شدن برای تهیه پلی(بنزایمیدازول) در دمای پایین توسط دی آلیو^{۲۶} گزارش شد که از تترآمین و دی آلدئید^{۲۷} در حلال *N,N*-دی متیل استامید^{۲۸} و حلال‌های مشابه (قطبی آپروتیک) استفاده شده است. این روش که در طرح (۳-۱) نمایش داده شده است برای سنتز پلیمرهایی مناسب است که مونومرهای مربوطه از نظر حرارتی و شیمیایی ناپایدارند و نمی‌توان از روش‌های پلیمر شدن مذاب یا پلیمر شدن در محیط اسیدی استفاده کرد [۱۳].



طرح (۳-۱): سنتز پلی(بنزایمیدازول) در دمای پایین [۱۳]

²³ Poly(phosphoric acid)

²⁴ Phosphorus pentoxide

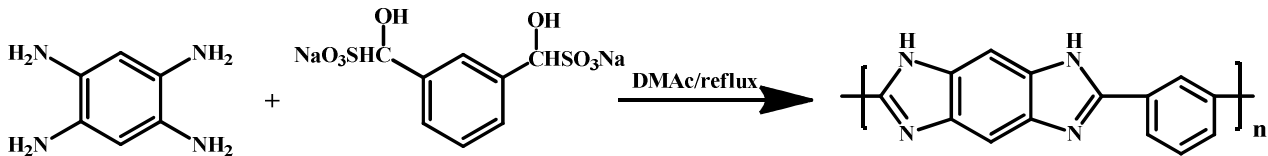
²⁵ Methane sulfonic acid

²⁶ D' Alelio

²⁷ Dialdehyde

²⁸ *N,N*-Dimethyl acetamide

در سال ۱۹۷۰، هیگینز^{۲۹} و مارول یک روش پلیمر شدن محلول^{۳۰} را منتشر کردند. بر اساس این روش واکنش تتراآمین و دی‌آلدهید در حضور بی‌سولفیت^{۳۱} در یک حلال قطبی آپروتیک و در دمای رفلکس آن (۲۰۰-۱۶۵ درجه سانتیگراد) انجام می‌شود. این واکنش در طرح (۴-۱) نشان داده شده است.



طرح (۴-۱): سنتز پلی‌بنزایمیدازول توسط هیگینز و مارول [۱۳]

در این روش عدم کنترل اتصالات عرضی^{۳۲} مهم‌ترین عامل مزاحم در واکنش است. به طوری که اغلب محصول کاملاً نامحلول و غیرقابل استفاده می‌شود. ایجاد اتصالات عرضی به خاطر تشکیل حد واسط ایمین^{۳۳} است که در طرح (۵-۱) نشان داده شده است. در اثر ایجاد این اتصالات عرضی هیچ گروه آمین^{۳۴} آزادی وجود ندارد که حلقه بنزایمیدازول بسته شود بنابراین محصول به صورت پلی‌ایمین^{۳۵} باقی می‌ماند [۱۳].

²⁹ Higgins

³⁰ Solution polymerization

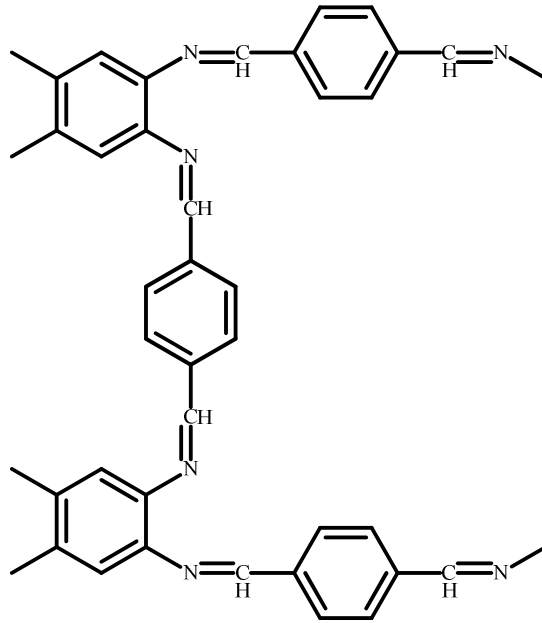
³¹ Bisulfite

³² Crosslinking

³³ Imine

³⁴ Amine

³⁵ Polyimine



طرح (۱-۵): تشکیل حد واسط ایمین [۱۳]

۱-۱-۱-ب- کاربرد پلی(بنزایمیدازول)ها

در سال‌های اخیر پلی(بنزایمیدازول)ها و مشتقات آن به خاطر پایداری حرارتی بالا، مقاومت شیمیایی خوب و خواص مکانیکی مناسب به صورت گسترده به عنوان غشاء انتقال پروتون در پیل‌های سوختی مورد استفاده قرار گرفته گرفته اند [۲۷-۳۰].

مشتقات ایمیدازول و بیس(بنزایمیدازول)، لیگاندهای چنددندانه‌ی مفیدی برای تشکیل کمپلکس‌های آلی فلزی هستند که توانایی تولید کمپلکس‌های فلز-پلیمر را دارند. این ترکیبات به دلیل دارا بودن حلقه بنزایمیدازول که دارای نیتروژن کوئوردینه کننده sp^2 با یک جفت الکترون تنها و گروه NH است به راحتی با اسیدهای لوئیس و یون‌های فلزی کوئوردینه می‌شود. برخی از این برهمکنش‌ها در طرح (۱-۶) نمایش داده شده است [۳۱، ۳۲].