

دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده علوم

گروه شیمی کاربردی  
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی  
آلی

عنوان:

تهیه و مطالعه نانوکامپوزیت‌های پلی‌ایمید  
/ POBD-BTDA

مونت‌موریلونیت ۲۰A

استاد راهنما:

دکتر یعقوب منصور

استاد مشاور:

دکتر محمدرضا زمانلو

توسط:

سمیه شاه‌سنایی

دانشگاه محقق اردبیلی

آذر ۱۳۸۷

نام خانوادگی دانشجو: شاه سنایی	
نام: سمیه	
عنوان پایان نامه: تهیه و مطالعه نانوکامپوزیت‌های پلی‌ایمید POBD-BTDA / مونت-موریلونیت ۲۰A	
استاد(استاید) راهنما: دکتر یعقوب منصوری استاد(استاید) مشاور: دکتر محمدرضا زمانلو	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: آلی- پلیمر	تاریخ فارغ التحصیلی: ۸۷/۹/۶
دانشگاه: محقق اردبیلی	تعداد صفحه: ۱۰۷
دانشکده: علوم- گروه شیمی کاربردی	
کلید واژه: پلی‌ایمید، نانوکامپوزیت، مونت موریلونیت، کلویزیت (۲۰A)	
<p><b>چکیده</b></p> <p>در کار حاضر، ابتدا دی‌آمین آروماتیک POBD حاوی حلقه‌های پیریدین و ۴،۳،۱-اگزادiazول سنتز شد. دی‌آمین POBD به دست آمده با دی‌انیدرید BTDA در حلال DMAc به منظور تشکیل محلول پلی‌آمی‌کاسید واکنش داده شد. مرحله ای‌میدی شدن و تشکیل پلی‌ایمید، به دو روش شیمیایی و حرارتی انجام شد. سنتز و بررسی ترکیب مدل توسط واکنش POBD و تری-ملیتیک انیدرید در استیک‌اسید گلاسیال انجام شد و دی‌ایمید- دی‌اسید جدید سنتز شد. ویسکوزیته ذاتی پلی‌ایمیدهای تهیه شده بر روش حرارتی و شیمیایی، اندازه-گیری و با یکدیگر مقایسه شدند. پلیمر به دست آمده از روش حرارتی، ویسکوزیته بالاتری داشت. بررسی تست حلالیت پلی‌آمی‌کاسید و پلی‌ایمید تهیه شده نشان داد که این پلیمرها فقط در حلال‌های آپروتیک قطبی محلولند. در مرحله بعد، نانوکامپوزیت‌های پلی‌ایمید جدید با درصدهای وزنی متفاوت با روش درج شدن محلول تهیه شدند و با طیف‌سنجی IR و پراش پرتو ایکس بررسی شدند. تغییر فضای بین‌لایه-ای خاکرس توسط XRD مطالعه شد. جذب حلال نانوکامپوزیت‌های پلی‌ایمید با محتوای کلویزیت ۲۰A متنوع بررسی شد. حلال‌های آپروتیک قطبی، بیشترین جذب را نشان دادند. میزان جذب حلال با افزایش مقدار خاکرس در این حلال‌ها کاهش چشمگیری را نشان می‌دهد. رفتار حرارتی نمونه‌ها با DSC مورد مطالعه قرار گرفت و مشاهده شد که با افزایش مقدار خاکرس، دمای تبدیل شیشه‌ای افزایش می‌یابد. مرفولوژی سطح نانوکامپوزیت ۱ درصد نسبت به پلی‌ایمید خالص، توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی شد.</p>	

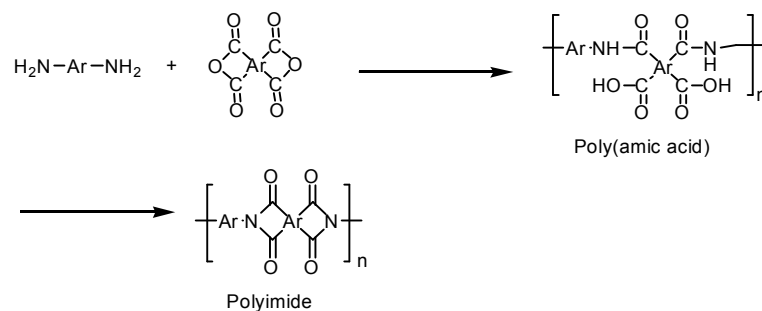
## فصل اول

### ۱- مقدمه

#### ۱-۱ خصوصیات عمومی پلی‌ایمیدها

پلی‌ایمیدها پایداري حرارتي و خواص الکتريکي و مکانیکی فوق‌العاده‌اي دارند. پلی‌ایمیدهاي آروماتیک پایداري حرارتي بهتري نسبت به پلی‌ایمیدهاي آلیفاتیک دارند و در برابر پیرولیز خودبخودي و تخریب اکسایشی مقاوم هستند (بهنیافر<sup>۱</sup> و همکاران، ۲۰۰۶؛ لیاء<sup>۲</sup> و همکاران، ۲۰۰۳).

این پلیمرها عمدتاً از واکنش دي آمین‌ها با دي-انیدریدها تهیه می‌شوند. در مرحله اول پلی‌آمیک‌اسید به-دست می‌آید. سپس به پلی‌آمیک‌اسید حاصله استیک‌انیدرید و پیریدین اضافه می‌شود و این پلی‌آمیک‌اسید، در اثر حرارت به پلی‌ایمید تبدیل می‌شود. شمای کلی این واکنش در طرح ۱-۱ آورده شده است.



طرح (۱-۱): روش عمومی تهیه پلی‌ایمیدها

پلی‌ایمیدها کاربردهای بسیاری در صنایع الکترونیکی و نوری دارند، همچنین در صنعت هوافضا نیز به‌کار می‌روند. این کاربردها بدلیل پایداری حرارتی فوق‌العاده، کارایی مکانیکی بالا و خصوصیات الکتریکی برجسته‌ای است که این مواد دارا می‌باشند (ژانگ<sup>۳</sup> و همکاران، ۲۰۰۳). پلی‌ایمیدهای آروماتیک پلیمرهای پایداری حرارتی هستند که استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی بسیار خوبی را نشان می‌دهند (یو<sup>۴</sup> و همکاران، ۲۰۰۴). این پلیمرها بطور وسیعی به‌عنوان پلاستیک‌های فوق مهندسی<sup>۵</sup> شناخته شده‌اند و در بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اخیراً، تلاش‌های قابل توجهی برای اصلاح ساختارهای شیمیایی پلی‌ایمیدها با توجه به خواص منحصر به فرد و کاربردهای ویژه آنها انجام شده است. یکی از کارهایی که برای اصلاح ساختار شیمیایی پلی‌ایمیدها انجام شده، سنتز پلی‌ایمیدهای آروماتیک جدید، از ۴،۴ - دی آمینو - ۳،۳ - دی هیدروکسی بای فنیل می‌باشد. به‌دلیل اینکه دی آمین مزبور به اکسیداسیون توسط هوا بسیار حساس است، نیتروژن‌های دی آمین را سایلبله کردند، که به‌طور موفقیت آمیزی برای سنتز پلی‌ایمیدهای جدید به‌کار برده شد. پلی‌ایمیدهای با گروه آویزان هیدروکسیل، مقادیر دمای تبدیل شیشه‌ای<sup>۶</sup> بالایی (بالتر از ۳۷۰°C) به‌دلیل وجود ساختار میله‌ای و صلب بای فنیل - ۴،۴ - دی ایل دارند (طرح ۱ - ۲) (ایمای<sup>۷</sup> و همکاران، ۲۰۰۲). در طیف مادون قرمز این پلیمرها چند نوار اصلی مشاهده می‌شود (شکل ۱ - ۱). در

Zhang 1.

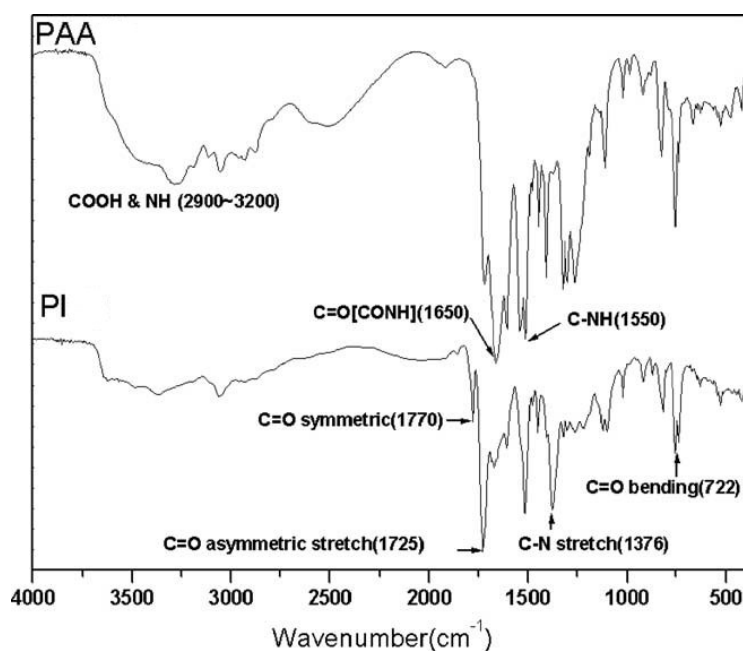
2. Yu

3. Superengineering plastics

4. Glass transition temprature

5. Imai

طیف مربوط به پلی آمیک اسید نوار جذبی  $1550 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{C-NH}$ ، نوار جذبی  $1650 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه کربونیل آمیدی و نوار جذبی پهنی که از  $2900$  تا  $3200 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود مربوط به  $\text{NH}$  آمیدی و  $\text{OH}$  اسیدی می باشد. در طیف مربوط به پلی ایمید، نوار جذبی  $722 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی گروه کربونیل ایمیدی، نوار جذبی  $1376 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{C-N}$ ، نوار جذبی  $1725 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن گروه کربونیل ایمیدی و نوار جذبی  $1770 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن گروه کربونیل ایمید (ناه<sup>۱</sup> و همکاران، ۲۰۰۴).



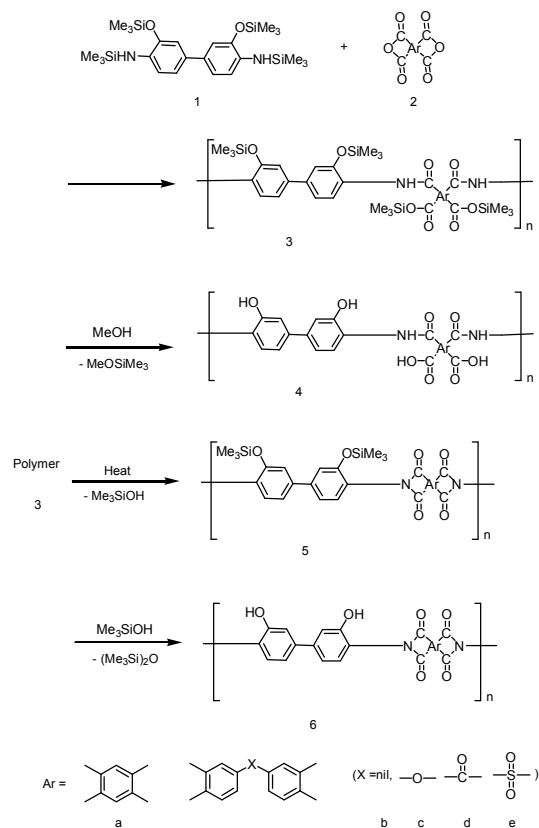
شکل (۱-۱): طیف مادون قرمز پلی آمیک اسید و پلی ایمید (ناه و همکاران، ۲۰۰۴)

## ۱-۲ حلالیت پلی ایمیدها در حلالهای آلی

پلی‌ایمیدها در حلال‌های آلی متداول نامحلولند، و دمای ذوب و دمای تبدیل شیشه‌ای بسیار بالایی دارند. به همین خاطر، تلاش‌های زیادی برای افزایش حلالیت این پلیمرها انجام شده است. چندین روش برای تهیه پلی‌ایمیدهای محلول وجود دارد. این روش‌ها شامل ادغام اتصالات پل انعطاف-پذیر، استخلاف‌های حجیم، واحدهای ترکیبی غیرهم‌صفحه و گروه‌های آویزان به استخوان‌بندی پلیمر می‌باشند که منجر به افزایش قابل توجهی در حلالیت پلی‌ایمید می‌شوند (یو و همکاران، ۲۰۰۴). یکی از موفقیت‌آمیزترین تلاش‌ها در این راستا وارد کردن استخلاف‌های حجیم یا گروه‌های آویزان در اسکلت پلیمر می‌باشد. مؤثرترین روش برای به دست آوردن پلی‌ایمیدهای محلول در حلال‌های آلی، ادغام اتصالات متیلن، از قبیل گروه‌های ایزوپروپیلیدن و هگزا فلورو ایزوپروپیلیدن می‌باشد، که منجر به پیچ خوردن ساختار پلیمر و در نتیجه افزایش حلالیت پلیمر می‌شوند (ایم‌ای و همکاران، ۲۰۰۲).

از دیگر استراتژی‌های به کار برده شده برای افزایش حلالیت پلی‌ایمیدها در حلال‌های آلی، ادغام گروه‌های فنیل آویزان به استخوان‌بندی پلیمر می‌باشد. از جمله کارهایی که گزارش شده، سنتز چندین سری از پلی‌ایمیدهای محلول، از دی‌آمین‌های حاوی هتروسیکل‌های با چهار حلقه فنیل، که شامل دی‌آمینو تترافنیل تیوفن<sup>۹</sup>، دی‌آمینو تترافنیل فوران<sup>۱۰</sup>، و دی‌آمینو تترافنیل پیرول<sup>۱۱</sup> هستند، می‌باشد. این پلیمرها در حلال‌های آمیدی محلول هستند و دمای تبدیل شیشه‌ای بالایی حدود  $300^{\circ}\text{C}$ ، بدون از دست دادن پایداری حرارتی، دارند (پارک<sup>۱۲</sup> و همکاران، ۱۹۹۸) (طرح ۱-۳).

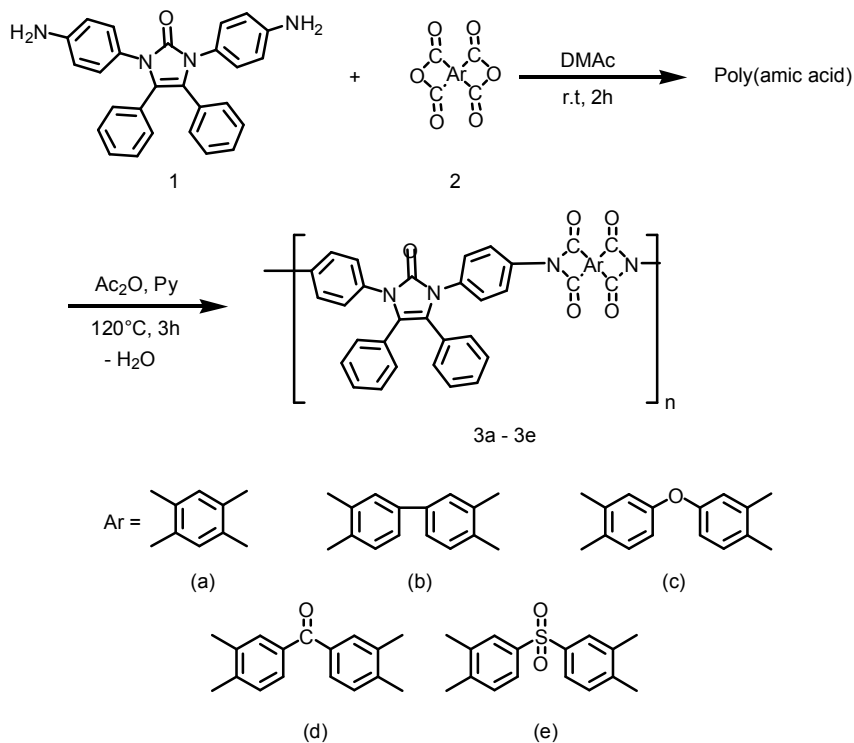
1. Diaminotetraphenylthiophene (TPTDA)
2. Diaminotetraphenylfuran (TPFDA)
3. Diaminotetraphenylpyrrole (TPPDA)
4. Park



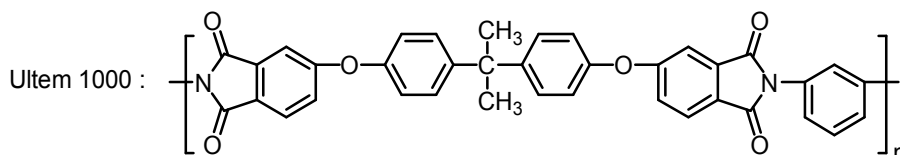
## طرح (۱-۲): سنتز پلی‌ایمیدها از طریق سایلیله کردن

نیترورژن‌های دی‌آمین (ایمی و همکاران، ۲۰۰۲).

یکی دیگر از روش‌های موفقیت آمیز برای افزایش حلالیت پلی‌ایمیدها، وارد کردن گروه‌های قابل انعطاف به استخوان-بندی پلیمر می‌باشد. یک مثال مهم، پلی‌ایمیدهای شامل گروه‌های اتر قابل انعطاف و همچنین گروه‌های ایزوپروپیلین است. این پلیمر دارای پایداری حرارتی بالا و خواص مکانیکی خوبی می‌باشد (طرح ۱-۴) (لیا و همکاران، ۱۹۹۸).



طرح (۱ - ۳): سنتز پلی‌ایمیدهای محلول آروماتیک با استفاده از دی‌انیدریدهای مختلف (پارک و همکاران، ۱۹۹۸).



طرح (۱ - ۴): پلی‌ایمید حاوی گروه‌های اتر و ایزوپروپیلیدن (لیا و همکاران، ۱۹۹۸).

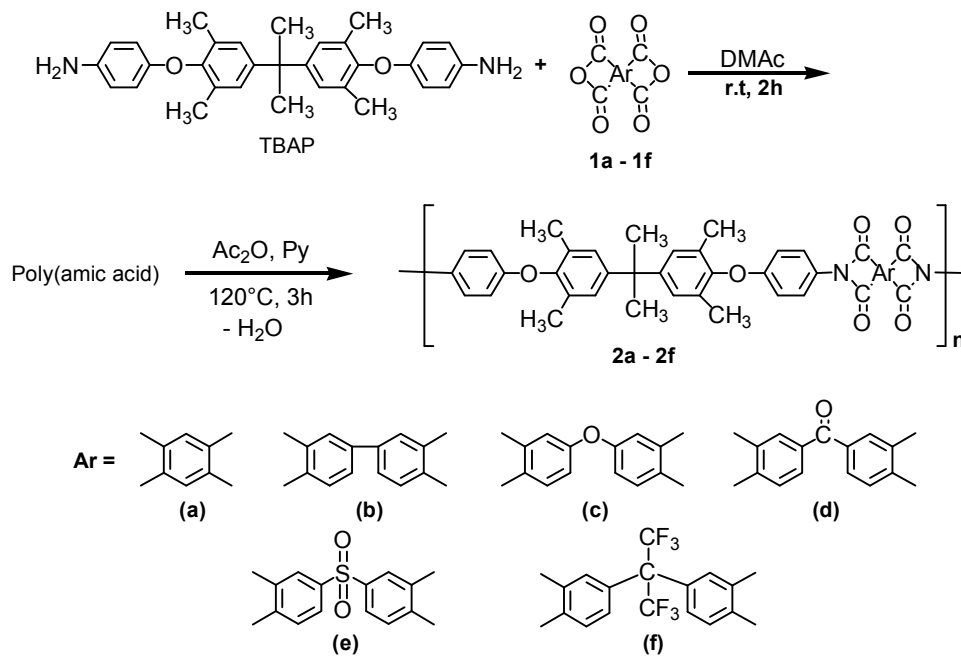
درگزارشی دی‌آمین ۲،۲ - بیس [۳،۵ - دی‌متیل - ۴ - دی‌متیل - ۴ - (آمینو فنوکسی) فنیل] پروپان<sup>۱۳</sup> (TBAP)، حاوی گروه‌های اتر قابل انعطاف و ایزوپروپیلیدن و واحدهای استخلافی تترافنیل سنتز شده و برای تهیه یک سری از پلی‌ایمیدهای

1,2,2-bis[3,5-dimethyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane (TBAPP)



پایدار حرارتی استفاده شد. به علت وجود بخش‌های قابل انعطاف در استخوان‌بندی پلی‌ایمید، کاهش قابل ملاحظه‌ای در صلبیت زنجیر پلیمر ایجاد شد و قابلیت حل شدن پلیمر بیشتر شد.

علاوه بر این، موهان‌تی و همکارانش گزارش کردند که استخلاف‌های تترا متیل در واحد فنیلن، پارامتر حلالیت پلیمرها را کاهش می‌دهند که دلیل آن کم شدن قطبیت پلیمر حاصله می‌باشد. بنابراین، دی‌آمین (TBAP)، یک مونومر برای تهیه پلی‌ایمید محلول بوده است (موهان‌تی<sup>۱</sup> و همکاران، ۱۹۸۴) (طرح ۱ - ۵).

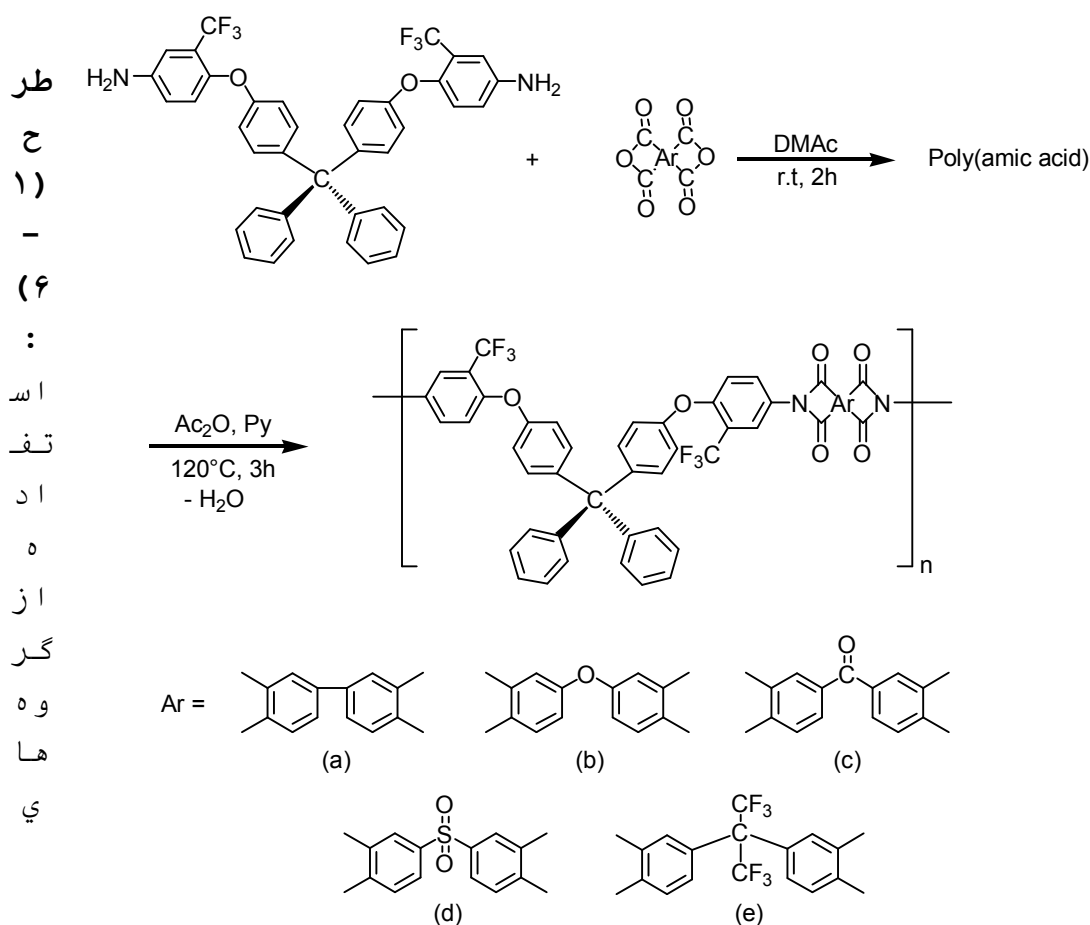


**طرح (۱ - ۵):** پلی‌ایمیدهای حاوی استخلاف‌های تترا متیل در واحد فنیلن (موهان‌تی و همکاران، ۱۹۸۴).

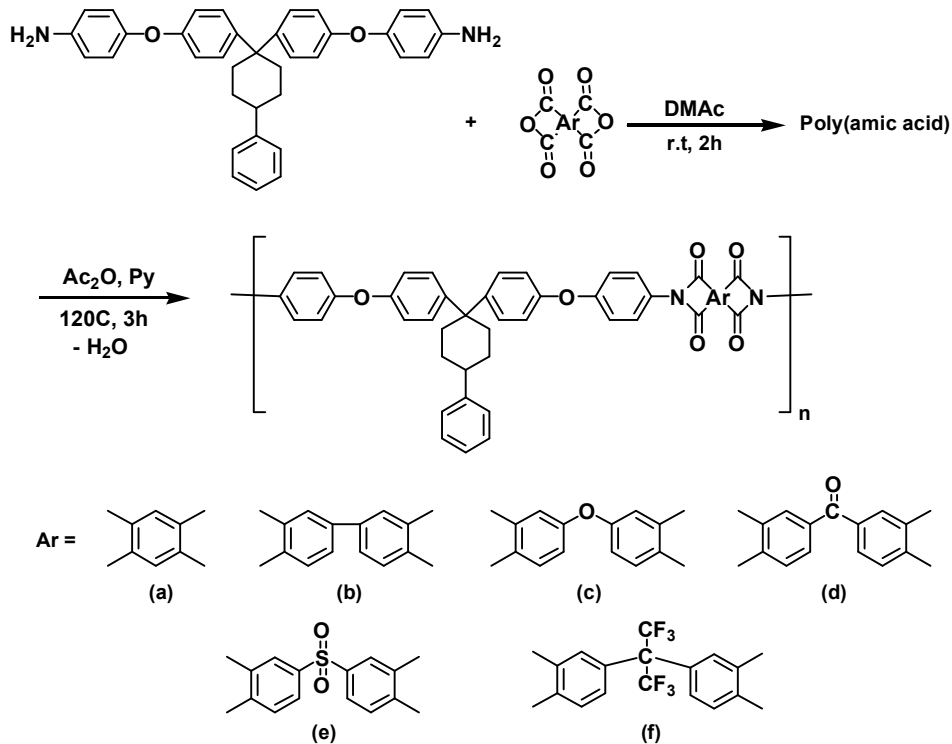
در کل قابلیت حل شدن پلی‌ایمیدها بوسیله گروه‌های آویزان حجیم یا قابل انعطاف مثل فنیل، کاربو<sup>۱</sup> و گروه-

هاي حاوي فلوئور بر روي استخوان بندي پليمر افزايش مي-  
 يابد. تري فلوئورو متيل يك استخلاف مؤثري است كه مي-  
 تواند قابليت حل شدن پلي ايميدها را بدون از بين بردن  
 خواص حرارتي، مكانيكي و دي الكتريكي، بالا ببرد. به دليل  
 قطبش پذيري كم و الكترونگاتيويته بالاي فلوئور، واكنش-  
 پذيري دي آمين آروماتيكي، بستگي زيادي به موقعيت استخلاف-  
 هاي حاوي فلوئور دارد (ليا و همكاران، ۱۹۹۹؛ ليا و  
 همكاران، ۲۰۰۳) (طرح ۱ - ۶).

علاوه بر اين نتايج، يك واحد ۴- فنيل سيكلو هگزيلين  
 به عنوان گروه كاردوي محكم و حجيم گزارش شده است.  
 ادغام اين گروه كاردو به استخوان بندي پليمر باعث اصلاح  
 ساختار پليمرهاي صلب گرديده است و به اين ترتيب صلبيت  
 پليمرها كمتر و حلاليت آنها بيشتر ميشود (ليا و  
 همكاران، ۲۰۰۱) (طرح ۱ - ۷).



کار دو در ساختار پلی‌ایمید (لیا و همکاران، ۱۹۹۹)



طرح (۷-۱): وارد کردن گروه کاردوی ۴- فنیل‌سیکلو‌هگزیلیدن- در زنجیره پلی‌ایمید (لیا و همکاران، ۲۰۰۱).

### ۱-۳ کامپوزیت‌ها

#### ۱-۳-۱ تعریف میکروکامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت-ها

یک کامپوزیت پلیمری معمولی، ترکیبی از یک پلیمر و یک پرکننده<sup>۱۶</sup> است، اگر پرکننده دارای ابعاد میکرون باشد، ترکیب حاصله یک میکروکامپوزیت<sup>۱۷</sup> خواهد بود و اگر پرکننده‌ها دارای ابعاد نانو باشند، ترکیب حاصل یک نانوکامپوزیت<sup>۱۸</sup> نامیده می‌شود. در این حالت تقویت‌کننده‌ها یا پرکننده‌ها به خوبی در ماتریس پلیمر پراکنده شده و

1. Filler
2. Microcomposite
3. Nanocomposite

به طور مؤثري باعث بهبود بسياري از خواص پليمرها ميشوند. ماتريس پليمر و پرکننده توسط نيروهاي بين ملکولي ضعيف و يا به ندرت توسط پيوندهاي شيميايي به يکديگر متصل ميشوند. به طور کلي امروزه تلاشهاي جهاني به سمت استفاده از تمام انواع ماتريسهاي پليمري در ساخت نانوکامپوزيتها هدايت مي شود. نانوکامپوزيتهاي پليمري به صورت ترکيبي از يک ماتريس پليمري و عامل تقويتکننده معدني با ابعاد نانو تعريف ميشوند.

## ۱- ۳- ۲ تهيه نانوکامپوزيتها براساس سيليكاتهاي لايه اي

يک لايه خاکرس معدني حدود يک نانومتر ضخامت دارد و داراي صفحاتي با پهناي حدود صد نانومتر مي باشد. در نتيجه سطح قابل دسترس در اين ترکيبات فوق العاده بالاست و همين عامل باعث برتري خصوصيات اين ماتريسهاي پليمري نسبت به ساير ماتريسهاي غير نانو ميشود. سيليكاتهاي لايه اي پراکنده شده در شبکه يک پليمر مهندسي به عنوان فاز تقويتکننده، يکي از مهمترين فرمهاي نانوکامپوزيتهاي هيبريدي آلي - معدني هستند (اکادا<sup>۱۹</sup> و يوسوکی<sup>۲۰</sup>، ۱۹۹۵؛ جيانيليز<sup>۲۱</sup>، ۱۹۹۶؛ اگاوا<sup>۲۲</sup> و کورودا<sup>۲۳</sup>، ۱۹۹۷). هکتوريت<sup>۲۴</sup>، مونت موريلونيت<sup>۲۵</sup> و ساپونيت<sup>۲۶</sup> از جمله متداولترين سيليكاتهاي لايه اي استفاده شده براي تهيه نانوکامپوزيتها هستند. اين ترکيبات از مواد معدني با ارزش براي کاربردهاي صنعتي ميشوند و دليل آن ظرفيتهاي بالاي تبادل کاتيون، سطح مقطع بالا، واکنش پذيري سطح، خواص

1. Okada
2. Usuki
3. Giannelis
4. Ogawa
5. Kuroda
6. Hectorite
7. Montmorillonite (MMT)
8. Saponite

جذبی و در مورد هکتوریت ویسکوزیته و شفافیت در محلول است.

هکتوریت و مونتموریلونیت به دلیل طبیعت آبدوستشان، ممکن است به سختی در ماتریس پلیمر پراکنده شوند. راه متداول برای برطرف کردن این مشکل، جایگزینی کاتیون‌های درون لایه‌ای با کاتیون‌های فسفونیم یا آمونیوم چهارتایی و ترجیحاً با زنجیرهای آلکیل بلند است.

استفاده از ارگانوکلی‌ها<sup>۲۷</sup> در تشکیل نانو کامپوزیت‌ها در سیستم‌های پلیمری متنوعی شامل سیستم‌های اپوکسی، پلی-اورتانها، پلی‌ایمیدها، لاستیک نیتریل، پلی‌استرها، پلی-پروپیلن، پلی‌استایرن، پلی‌سیلوکسانها و... توسعه داده شده است. برای تشکیل نانو کامپوزیت، لایه‌های نانو از خاک رس باید به جای اینکه بصورت تجمع یافته مثل تاکتوئید<sup>۲۸</sup> یا بصورت ساده در ماتریس پلیمر جا داده شوند، به طور یکنواخت در ماتریس پلیمر پراکنده شوند.

## ۱-۶ انواع نانوکامپوزیت‌های سیلیکات لایه‌ای-پلیمر

به طور کلی، کامپوزیت‌های سیلیکات لایه‌ای به چهار نوع متفاوت تقسیم می‌شوند:

**الف) کامپوزیت معمولی<sup>۲۹</sup> :** هنگامی‌که پلیمر توانایی وارد شدن به درون لایه‌های سیلیکات را نداشته باشد، یک کامپوزیت با فازهای جداگانه تشکیل می‌شود که خواص آن در حد همان پلیمر اولیه است. این کامپوزیت‌ها میکروکامپوزیت یا تاکتوئید نامیده می‌شوند.

## ب) نانوکامپوزیت‌های درج‌شده (نفوذی)<sup>۳۰</sup> : هنگامی

که یک (یا در بعضی مواقع بیش از یک) زنجیر پلیمری وارد

9. Organoclay

1. Tactoid

2. Conventional Composites

3. Intercalated Nanocomposites

فضاي بين لايه اي شود و در نتيجه آن، يك ساختار بلوري منظم حاصل شود، نانوكامپوزيتهاي درج شده بوجود مي آيند.

### **ج) نانوكامپوزيتهاي توده (لخته) شده<sup>۳۱</sup> : از نظر**

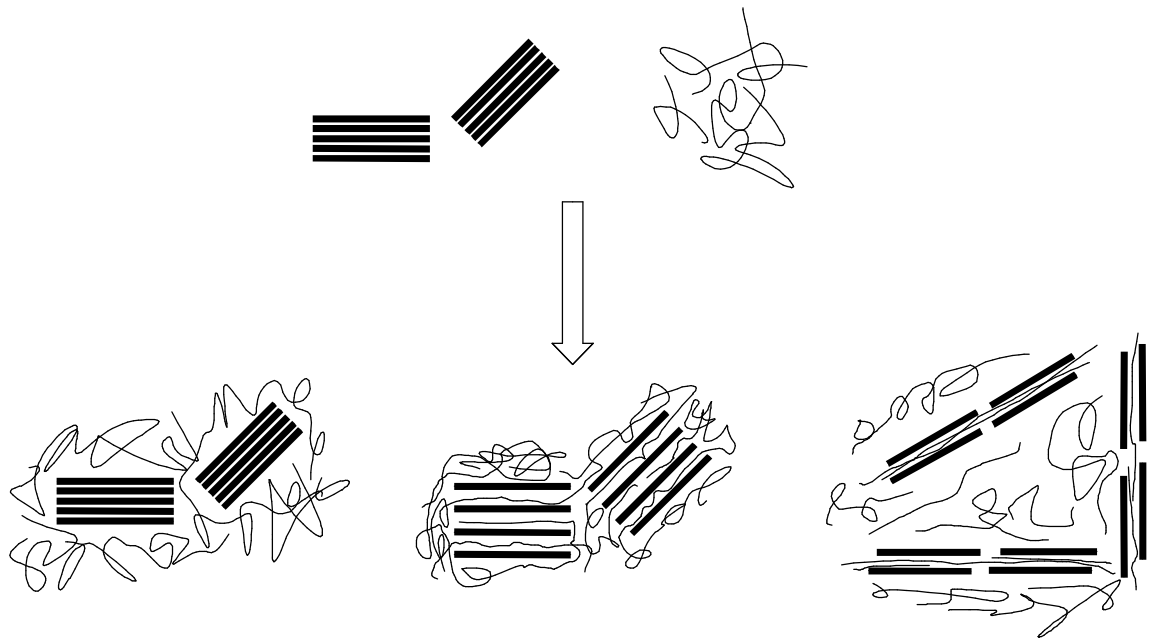
تصوري، همان نانوكامپوزيتهاي درج شده هستند اما گاهي اوقات لبه هاي سيليكاتي به علت اتصالات لبه به لبه گروه-هاي هيدروكسيل به هم متصل مي شوند و نانوكامپوزيتهاي لخته شده را بوجود مي آورند.

### **د) نانوكامپوزيتهاي ورقه ورقه شده<sup>۳۲</sup> : در اين**

نانوكامپوزيتها لايه هاي خاك رس توسط ماتريس پليمري كاملا از يكديگر جدا مي شوند و ميانگين فاصله بين لايه ها به مقدار درج شدن پليمر وابسته است. معمولا مقدار خاك رس در يك نانوكامپوزيت ورقه ورقه شده خيلي كمتر از يك نانوكامپوزيت درج شده است. نانوكامپوزيتهاي ورقه ورقه شده خود به دو دسته منظم و غيرمنظم تقسيم مي شوند. در شكل ۱- ۲ انواع نانوكامپوزيتهاي سيليكات لايه اي- پليمر نشان داده شده است.

سيليكات لايه اي

پليمر



نانوکامپوزیت درج

کامپوزیت مرسوم (متداول)

نانوکامپوزیت لخته شده

شده (نفوذی)



نانوکامپوزیت ورقه ورقه شده منظم

نانوکامپوزیت ورقه ورقه شده نامنظم

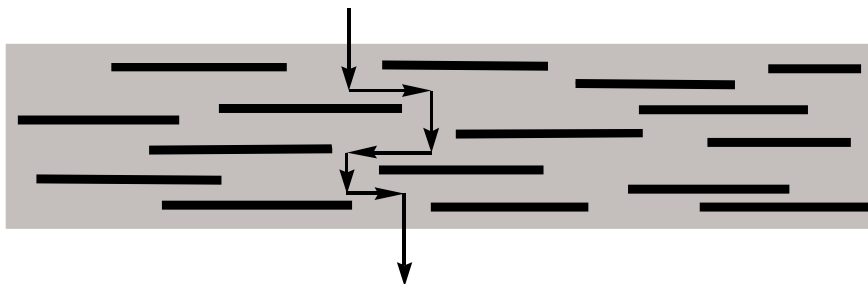
شکل (۱-۲): انواع نانوکامپوزیتهای سیلیکات لایه ای-

پلیمر

۱- ۵ خصوصیات نانوکامپوزیتهای ورقه ورقه شده

باید دانست که ورقه ورقه شدن نانو لایه‌ها، بهبودهایی را در خواص آنها ایجاد می‌کند که می‌توان افزایش در خواص کششی، پایداری حرارتی و خواص تأخیر اندازی شعله<sup>۳۳</sup> را مطرح کرد. به هر حال، نانو کامپوزیت‌های خاک رس ورقه ورقه شده، از قبیل آن‌هایی که برای نایلون ۶ و سیستم‌های اپوکسی به‌کار می‌روند، بهبودهایی را در خواص آن‌ها نشان می‌دهند.

همان‌طور که در شکل ۱-۳ مشاهده می‌شود، لایه‌های خاک رس یک مسیر غیر مستقیم را برای نفوذ گاز به نانوکامپوزیت فراهم می‌کنند و به این ترتیب نفوذ پذیری گازی در نانوکامپوزیت‌ها کاهش می‌یابد.



**شکل (۱-۳):** مدل پیشنهاد شده برای مسیر نفوذی زیگزاگ مانند در نانوکامپوزیت‌های خاک رس - پلیمر ورقه ورقه شده (یانو<sup>۳۴</sup> و همکاران، ۱۹۹۳).

اعتقاد بر این است که افزایش خصوصیات سدی در خاک‌رس، به دلیل ایجاد مسیر غیرمستقیم یا مارپیچ، که در عبور ملکول‌های گاز از ماتریس پلیمری اختلال ایجاد می‌کند، می‌باشد. سودمندی تشکیل این مسیرها به‌طور واضح در نانوکامپوزیت‌های پلی‌ایمید- نانوذرات خاک‌رس مشاهده شد که باعث کاهش در ضریب انبساط حرارتی می‌شود (یانو و همکاران، ۱۹۹۳). این نانوکامپوزیت‌های پلی‌ایمید- سیلیکات لایه‌ای که با داشتن کسر کمی از سیلیکات‌های لایه-



ای اصلاح شدند، کاهش را در نفوذپذیری گازی گازهای کوچکی مثل اکسیژن، آب، هلیوم، دی‌اکسیدکربن و بخارهای اتیل استات نشان دادند. برای مثال افزایش ۲ درصدوزنی از نانوذرات خاکرس، ضریب نفوذپذیری گازی بخار آب در نانوکامپوزیت میکای سنتزی نسبت به پلی‌ایمید اولیه را ۱۰ برابر کاهش داد. بوسیله مقایسه نانوکامپوزیت‌های ساخته شده با درصد‌های نانو ذرات خاکرس مختلف، به‌نظر می‌رسید که نفوذپذیری با افزایش نسبت آن‌ها کاهش می‌یافت. در سال‌های اخیر نانوکامپوزیت‌های پلیمر- سیلیکات‌لایه-ای<sup>۳۰</sup> توجه زیادی را به خود معطوف داشته‌اند و این به‌خاطر بهبود قابل توجهی است که در خصوصیات مواد در حالت نانوکامپوزیت در مقایسه با پلیمر دست‌نخورده حاصل می‌شود. این بهبودها شامل افزایش مدول، افزایش قدرت و مقاومت گرمایی، کاهش نفوذپذیری گازی و قابلیت اشتعال می‌باشند. اگرچه شیمی درج شدن پلیمرها، بطور مناسب با لایه‌های سیلیکات و انواع اصلاح شده آن‌ها مدت‌ها است که شناخته شده، با این وجود شاخه نانوکامپوزیت‌های پلیمر-سیلیکات لایه‌ای اخیراً رشد فزاینده‌ای داشته‌است.

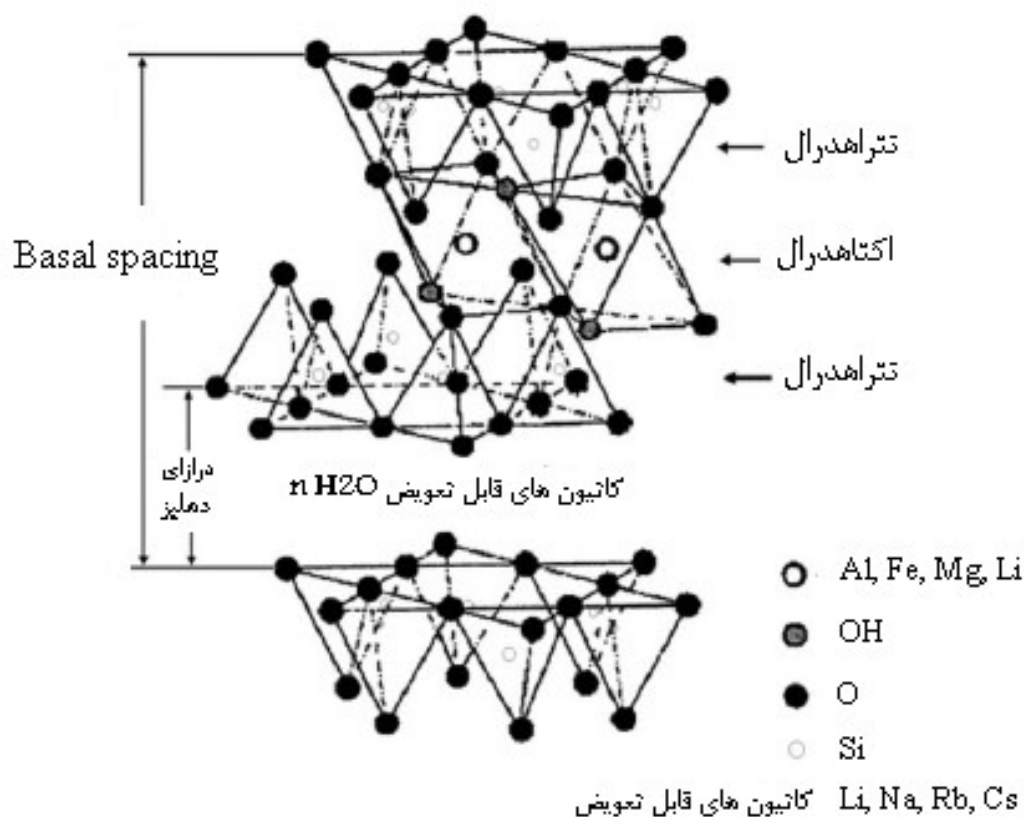
## ۱-۶ ساختار سیلیکات‌های لایه‌ای

معمول‌ترین سیلیکات‌های لایه‌ای استفاده شده برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر-سیلیکات لایه‌ای متعلق به خانواده‌ای از نسبت دو به یک سیلیکات‌های لایه‌ای یا فیلوسیلیکات‌ها<sup>۳۶</sup> هستند. این نسبت دو به یک مربوط به دو لایه تتراهدرال و یک لایه اکتاهدرال در ساختار فیلوسیلیکات لایه‌ای می‌باشد.

ساختار کریستالین سیلیکات‌های لایه‌ای، شامل لایه‌هایی است که از سه قسمت تشکیل شده‌اند، به این صورت که دولایه از آن‌ها ساختار تتراهدرال با اتم‌های سیلیسیم در مرکز

1. Polymer Layered Silicate Nanocomposites
2. Phyllosilicates

دارند و در بین این دو لایه یک لایه اکتاهدراالی قرار گرفته و در مرکز آن هم، مولکولهای هیدروکسید منیزیم یا آلومینیوم قرار گرفته است. ضخامت لایه حدود یک نانومتر است و اندازه افقی این لایه ها از سی نانومتر تا چندین میکرومتر یا بیشتر متغیر است، که وابسته به نوع سیلیکات های لایه ای می باشد (شکل ۱- ۴).



شکل (۱- ۴) : ساختار یک سیلیکات لایه ای ۲:۱ (سینهارای و همکاران، ۲۰۰۳).

قرار گرفتن پشت سر هم لایه ها باعث ایجاد یک فاصله واندروالسی منظمی بین لایه ها می شود که فضای بین لایه ای<sup>۳۷</sup> یا دهلیز<sup>۳۸</sup> نامیده می شود. جانشینی هم ریخت<sup>۳۹</sup> درون لایه ها

1. Interlayer Spaces
2. Gallery
3. Isomorphic substitution

<b>Surname:</b> Shahsanaei	<b>Name:</b> Somayeh
<b>Title of thesis:</b> Preparation and study of POBD-BTDA polyimides / montmorillonite 20A nanocomposites	
<b>Supervisor(s):</b> Dr. Yagoub Mansoori <b>Advisor(s):</b> Dr. Mohamadreza Zamanloo	
<b>Graduate Degree:</b> Master of Science (M.SC.) <b>major:</b> Chemistry <b>specialty:</b> Organic-Polymer <b>University:</b> Mohaghegh Ardabili <b>Faculty :</b> Department of Applied Chemistry	
<b>graduation date:</b> 30-11-2008	<b>Number of pages:</b> 107
<b>Keywords:</b> Polyimide, Nanocomposite, Montmorillonite, Cloisite 20A	
<b>Abstract</b>	
<p>In this work, new aromatic diamine (POBD) containing pyridine ring and 1,3,4-oxadiazole moiety has been synthesized. Poly(amic acid) was obtained upon the reaction of POBD with BTDA in DMAc and then converted into corresponding polyimide through a thermal and a chemical treatment. The synthesis and characterization of the related model compound were also carried out by the reaction of POBD and trimellitic anhydride in glacial acetic acid, which lead to the formation of new dimide-diacide. The inherent viscosity of prepared polyimides obtained from thermal and chemical imidization were measured in concentrated sulfuric acid. Polyimide obtained from thermal method showed higher inherent viscosity. Solubility test results of the poly(amic acid) and the polyimide showed that the polymers are soluble in polar aprotic solvents. In the next part, polyimide nanocomposites were prepared by solution intercalation method with different amount of Cloisited 20A. The obtained Nanocomposites were studied by IR spectroscopy and Changing of interlayer <i>d</i>-spacing of the clay in the nanocomposite was investigated by X-ray diffraction pattern (XRD). Solvent uptake of the polyimide nanocomposites was also investigated. The maximum solvent adsorption was observed for DMSO and solvent uptake capacity was decreased by increasing the clay content. Differential Scanning Calorimetry (DSC) study shows that the <math>T_g</math> increases with increasing of clay content. Surface morphology of the %1 nanocomposite and pure polyimide was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM).</p>	



**Department of Applied Chemistry**

**Preparation and study of POBD-BTDA polyimides /  
montmorillonite 20A Nanocomposites**

**By:**

**Somayeh Shahsanaei**

**Supervisor:**

**Dr. Yagoub Mansoori**

**Advisor:**

**Dr. Mohammadreza Zamanloo**

**University of Mohaghegh Ardabili**

**November 2008**