



انجمن مهندسی شیمی ایران

# اولین کنفرانس ملی نانوبیوفناوری

انجمن پژوهشگران جوان دانشگاه شهیدباهنر کرمان، کرمان، ۱۹-۲۱ آبان ۱۳۸۸



دانشگاه شهیدباهنر کرمان

## کواهی مقاله برتر

بدینوسیله کواهی میگرد مقاله

عشاء های نانوکامپوزیتی امید- سیلوکسان / سیلیکا: ساخت و تعیین مشخصات

نویسندگان: مریم الداعی، علی احمدپور، سید مجتبی زبرجد و مجید پاکنیزه

در بخش نانومحور صنایع معدنی و مواد پیشرفته اولین کنفرانس ملی نانوبیوفناوری که توسط انجمن پژوهشگران جوان دانشگاه شهیدباهنر کرمان با همکاری انجمن مهندسی شیمی ایران در تاریخ ۱۹ الی ۲۱ آبان ماه ۱۳۸۸ برگزار گردید، حائز رتبه برتر شد.

دکتر حسین نظام آبادی پور

رئیس و دبیر اجرایی کنفرانس

دکتر محمد رنجبر

مسئول علمی دانشگاه شهیدباهنر کرمان



انجمن مهندسی شیمی ایران

اولین کنفرانس ملی نانوفیوفاوری

انجمن پژوهشگران جوان دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ۱۹-۲۱ آبان ۱۳۸۸



دانشگاه شهید باهنر کرمان

# کواهی ارائه مقاله

بدینوسیله کواهی میگردم مقاله

غشاء های نانوکامپوزیتی امید-سیلوکسان اسیلیکا: ساخت و تعیین مشخصات

توسط مریم الداغی، علی احمدپور، سید مجتبی زبرد، مجید پاکیزه

در اولین کنفرانس ملی نانوفیوفاوری ارائه گردید.

دکتر حسین نظام آبادی پور

رئیس و دبیر علمی کنفرانس

## غشاهای نانوکامپوزیتی ایمید-سیلوکسان/سیلیکا: ساخت و تعیین مشخصات

مریم الداغی<sup>۱\*</sup>، علی احمدپور<sup>۲</sup>، سید مجتبی زبرجد<sup>۳</sup>، مجید پاکیزه<sup>۴</sup>

کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد<sup>۱</sup>

دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد<sup>۲</sup>

دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد<sup>۳</sup>

استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد<sup>۴</sup>

### چکیده

در این تحقیق، غشاهای پایه‌دار نانوکامپوزیتی ایمید-سیلوکسان دارای مقادیر مختلفی از سیلیکا، از طریق واکنش‌های پلیمریزاسیون تراکمی، ایمیدی کردن و سل-ژل ساخته شدند. از روش پوشش‌دهی چرخشی برای پوشش دادن فیلم‌ها بر روی پایه‌ها استفاده شد. ساختار مولکولی و کارایی حرارتی این مواد به وسیله طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و آنالیز تجزیه گرمایی (TGA) تعیین گردید. وجود نواحی کریستالی در فیلم‌های هیبرید با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی کیفیت پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج، وجود پیوندهای ایمید و Si-O-Si در طیف نمونه‌ها را تأیید کردند. مواد هیبرید در مقایسه با پلی‌ایمید خالص کاهش وزن کمتری داشتند. این مواد آمورف بودند. ضخامت فیلم‌ها برابر با ۱-۳ μm بود.

کلمات کلیدی: پلی‌ایمید-سیلیکا، سل-ژل، نانوکامپوزیت

### Abstract

In this work, supported polyimide-siloxane nanocomposite membranes containing different percentages of silica were prepared via polycondensation, imidization and sol-gel reaction. Films were coated on supports by spin coating method. The molecular structure and thermal performance of these materials were characterized by using Fourier transform-infrared spectrometry (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA). The existence of crystalline domains within the hybrid films was investigated with X-ray diffraction (XRD). Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the quality of coatings. The results indicated the presence of imide and Si-O-Si bonds in the samples spectra. Weight loss of the hybrid materials were reduced compared to the pure polyimide. These materials were amorphous. The films thicknesses were 1-3 μm.

**Key words:** Polyimide-silica, Sol-gel, Nanocomposite

مختلفی از مواد که ترکیبی از سیلوکسان و پلی‌ایمید می‌باشند، در مقالات ارائه شده‌اند [۳].

مطالعات بر روی مواد پلی‌ایمید-سیلیکا را می‌توان از سال ۱۹۹۰ دنبال نمود. تاکنون پیشرفت‌های بسیاری در زمینه‌های مختلفی مانند فرآیند ساخت، اتصال‌دهنده‌ها و خواص حرارتی صورت پذیرفته است [۴].

در این رابطه، ساخت مواد هیبرید آلی-غیرآلی با استفاده از فرآیند سل-ژل بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با استفاده از فرآیند سل-ژل امکان ایجاد فاز غیرآلی با پراکندگی بسیار ریز از این فاز حتی در مقیاس مولکولی، در یک زمینه پلیمری آلی وجود دارد [۵].

پارک و همکارانش [۶] بر روی غشاهای هیبرید ساخته شده از کوپلیمر ایمید-سیلوکسان دارای سیلیکا تحقیق نمودند. آن‌ها دریافتند که در هیبریدها با افزایش فاز پلی‌دی‌متیل-سیلوکسان، تراوش‌پذیری گازهایی مانند  $O_2$ ،  $CO_2$  و  $N_2$  افزایش می‌یابد.

ژانگ و همکارانش [۴] با استفاده از پلی‌آمیک اسید و منابع مختلف سیلیسیم، دو نوع غشاء پایه‌دار پلی‌ایمید-سیلیکا را به وسیله روش سل-ژل تهیه نمودند. در این نمونه‌ها دمای گذار شیشه‌ای مواد غشاء هیبریدی، با افزایش مقدار سیلیکا افزایش یافت.

کرنلیس و همکارانش [۷] با استفاده از آلکوکسی‌سیلان‌های مختلف و به‌کارگیری فرآیند سل-ژل موفق به ساخت انواع مختلفی از غشاهای آلی-غیرآلی شدند. آن‌ها در زمینه تأثیر نوع آلکوکسی‌سیلان و وجود پیوندهای کووالانسی اضافی در زمینه پلیمر با فاز غیرآلی بر روی خواص غشاء، بررسی‌های مختلفی انجام دادند.

اسمایه‌ی و همکارانش [۳] بر روی دو نوع ماده پلی‌ایمید-سیلوکسان) ساخته شده همراه با دو عامل اتصال‌دهنده

## ۱- مقدمه

جداسازی مواد از یکدیگر، یکی از فرآیندهای بسیار مهم در صنایع مختلف است. بدین منظور تاکنون روش‌های گوناگونی مانند سردسازی، تقطیر و جذب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. استفاده از غشاء در مقایسه با فناوری‌های تقطیر و جذب برای جداسازی و خالص‌سازی گازها و مایعات، فرآیند نسبتاً جدیدی است. تکنولوژی‌های غشایی ضمن داشتن راندمان بالا، کم هزینه بوده، به انرژی کمی نیاز داشته و از نظر زیست محیطی مناسب‌تر می‌باشند.

در راستای توسعه این فناوری اخیراً ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ساختمان نانوکامپوزیت‌ها متشکل از موادی با خواص متفاوت می‌باشد، که حداقل یکی از اجزاء تشکیل‌دهنده در مقیاس ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. ساخت این گروه جدید از مواد منجر به دستیابی به خواص منحصر به فرد و بهبود مشخصه‌های مواد مورد استفاده در گذشته شده است [۱].

مواد نانوکامپوزیت در مقایسه با مواد پلیمری اصلاح نشده دارای خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی بهبود یافته‌ای می‌باشند [۲].

در غشاهای نانوکامپوزیت امکان ترکیب امتیازات هر دو نوع ماده وجود دارد: برای مثال این مواد می‌توانند، انعطاف‌پذیری و فرآیندپذیری پلیمرها، و انتخاب‌گری و پایداری حرارتی مواد معدنی را به صورت هم‌زمان دارا باشند [۱].

پلی‌ایمیدها که دارای ضرایب تراوش‌پذیری پایین، انتخاب-گری بالا، قابلیت خوب شکل‌پذیری به صورت فیلم و پایداری حرارتی بالا می‌باشند، برای جداسازی گازها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از سوی دیگر پلیمرهای سیلوکسان به عنوان موادی با ضرایب تراوش‌پذیری بالا، انتخاب‌گری پایین و قابلیت کم شکل‌پذیری به صورت فیلم شناخته شده‌اند. انواع

که پس از تمیز شدن در حمام اولتراسونیک و خشک شدن مورد استفاده قرار گرفتند.

برای هر نمونه، در ابتدا با استفاده از واکنش  $5\text{mmol}$  از PMDA و  $10\text{mmol}$  از APrTMOS در  $12/5\text{cm}^3$  حلال DMAC، محلول آمیک اسید به رنگ زرد کمرنگ تهیه شد.

در مرحله بعد مقادیر مختلفی از TMOS (به صورتی که نسبت مولی تترامتوکسی سیلان به آمیک اسید برای سه نمونه مختلف برابر با ۴، ۸ و ۱۰ بود) و آب یون زدایی شده (به نسبت  $4\text{mol}$  آب به  $1\text{mol}$  تترامتوکسی سیلان) به محلول اضافه گردید و محلول مدتی در دمای اتاق هم زده شد.

سپس محلول تهیه شده با استفاده از روش پوشش دهی چرخشی بر روی پایه‌ای از جنس  $\alpha$ -آلومینا پوشش داده شد. در این مرحله از مقدار محلول مشخص و سرعت و زمان پوشش دهی معینی استفاده گردید، به گونه‌ای که محلول به صورت یکنواخت پایه را پوشش دهد.

در مرحله بعد، نمونه به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $40^\circ\text{C}$ ، ۶ ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$ ، ۲ ساعت در دمای  $100^\circ\text{C}$ ، ۱۰ دقیقه در دمای  $230^\circ\text{C}$  و ۳ ساعت در دمای  $300^\circ\text{C}$  قرار گرفت.

### ۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

تصاویر گرفته شده از مقطع عرضی نمونه‌ها در شکل ۱ با دو بزرگنمایی متفاوت آورده شده است. اندازه ضخامت لایه‌ها بین  $1-3\mu\text{m}$  می‌باشد.

نمودار آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل پیداست پیوندهای ایمید در نقاط  $1720\text{cm}^{-1}$  (مربوط به حلقه ایمید)،  $1380\text{cm}^{-1}$  (مربوط به پیوند CNC)،  $1172\text{cm}^{-1}$  و  $1177\text{cm}^{-1}$  (مربوط به پیوند CO) و پیوندهای Si-O-Si در محدوده  $1100-1000\text{cm}^{-1}$  در طیف‌های نمونه وجود دارند، که نشان‌دهنده تشکیل ماده

مختلف و استفاده از تترامتوکسی سیلان به عنوان سازنده شبکه سیلیکا، تحقیق نمودند. آن‌ها نشان دادند که تراوش-پذیری گازها با افزایش سیلوکسان به زمینه پلیمری افزایش یافته و به دلیل تفاوت در شبکه‌بندی پلیمر، برای اتصال-دهنده آمینوپروپیل‌متیل‌دی‌توکسی سیلان شارهای بزرگتری نسبت به اتصال‌دهنده آمینوپروپیل‌تری‌متوکسی سیلان مشاهده می‌گردد.

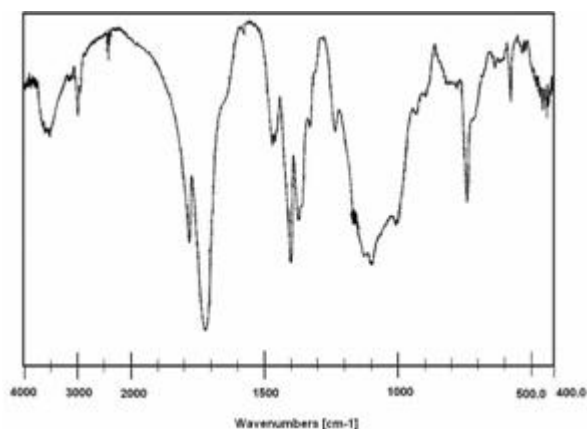
در این تحقیق، ساخت غشاهای نانوکامپوزیت زمینه پلیمری تقویت شده با سیلیکا مورد بررسی قرار گرفت. کوپلیمرهای هیبرید پلی‌ایمید-سیلوکسان دارای مقادیر مختلفی از سیلیکا با استفاده از واکنش‌های پلیمریزاسیون تراکمی، ایمیدی کردن و سل-ژل مواد پیروملیتیک‌دی‌انیدرید، آمینو-آلکوکسی سیلان و تترامتوکسی سیلان تهیه شدند. برای ساخت نمونه‌ها از روشی مشابه با روش به کار گرفته شده توسط اسمایی [۳] و همکارانش استفاده گردید، با این تفاوت که پایه‌ها به جای قالب‌ریزی با روش پوشش‌دهی چرخشی پوشش داده شدند. خواص نمونه‌های تهیه شده با به‌کارگیری روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز، آنالیز تجزیه گرمائزنی، پراش پرتو X و میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین گردید.

### ۲- مواد و روش تحقیق

برای ساخت نمونه‌ها، مواد پیروملیتیک‌دی‌انیدرید (PMDA) به عنوان پیش‌ماده ایمید، آمینوپروپیل‌تری‌متوکسی سیلان (APrTMOS) به عنوان عامل اتصال‌دهنده و تترامتوکسی-سیلان (TMOS) به عنوان سازنده شبکه نانوسیلیکا همگی با مارک تجاری مرک خریداری شده و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. دی‌متیل‌استامید (DMAc) با مارک تجاری شارلو خریداری شده و به عنوان حلال به کار گرفته شد. در مرحله هیدرولیز از آب یون‌زدایی شده استفاده گردید. پایه‌های به کار گرفته شده از جنس  $\alpha$ -آلومینا بودند

مورد نظر می‌باشند. باند جذب در محدوده  $3700-3200\text{cm}^{-1}$  نمایانگر پیوند OH در ماده است، که در طی هیدرولیز گروه های آلکوکسی تشکیل می‌گردد.

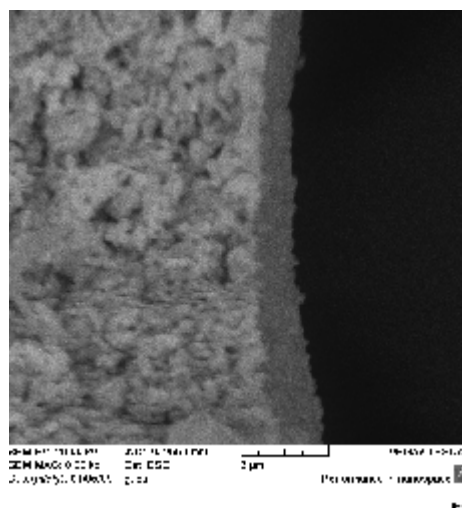
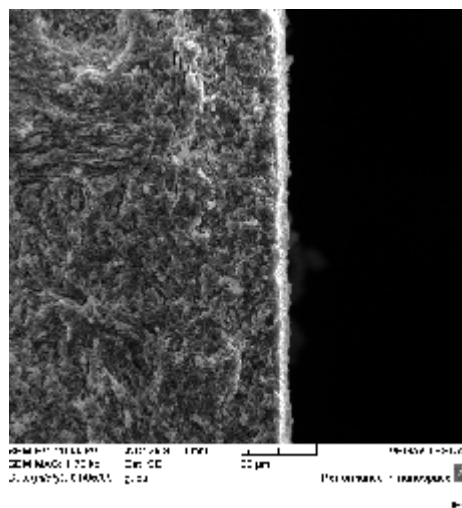
شکل ۲. طیف‌های FTIR پلی‌ایمید-سیلوکسان



شکل ۲. طیف‌های FTIR پلی‌ایمید-سیلوکسان

شکل ۳ نمودار حاصل از پراش پرتو ایکس ماده پلی‌ایمید-سیلوکسان را نشان داده و آمورف بودن آن را تأیید می‌کند.

شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب نتایج حاصل از تجزیه گرمایی پلی‌ایمید خالص [۷] و پلی‌ایمید-سیلوکسان با مقادیر مختلف سیلیکا را نشان می‌دهند. مقایسه این نمودارها بیانگر این مطلب است که با ورود پیوندهای سیلوکسان کاهش وزن ماده هیبرید در مقایسه با پلی‌ایمید خالص ۲۹٪ و با افزایش مقدار سیلیکا ۶۰٪ کاهش می‌یابد.

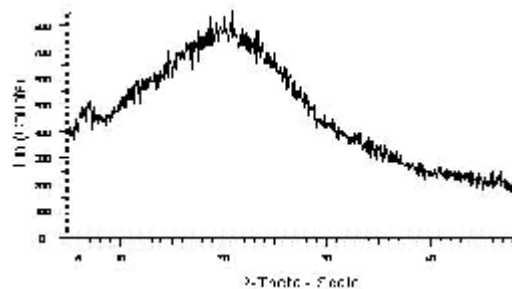


شکل ۱. تصاویر SEM از مقطع عرضی لایه‌ها

اعداد موج مشخص‌کننده ایمید در این ماده ( $1720\text{cm}^{-1}$  و  $1774\text{cm}^{-1}$ ) کمتر از حلقه ایمید پنج عضوی ( $1724\text{cm}^{-1}$ )

#### ۴- جمع بندی

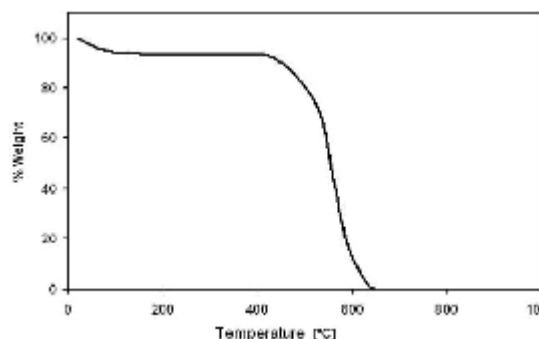
در این تحقیق با استفاده از واکنش‌های پلیمریزاسیون تراکمی، ایمیدی کردن و سل-ژل و با به‌کارگیری روش پوشش‌دهی چرخشی، غشاهای نانوکامپوزیت پلی‌ایمید-سیلوکسان/سیلیکا ساخته شدند. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز پیوندهای مورد نظر و نتایج پراش پرتو X بیانگر آمورف بودن این مواد بودند. نتایج حاصل از تجزیه گرمائزنی نشان دادند که با افزایش مقدار سیلیکا در ماده، کاهش وزن کمتر می‌شود.



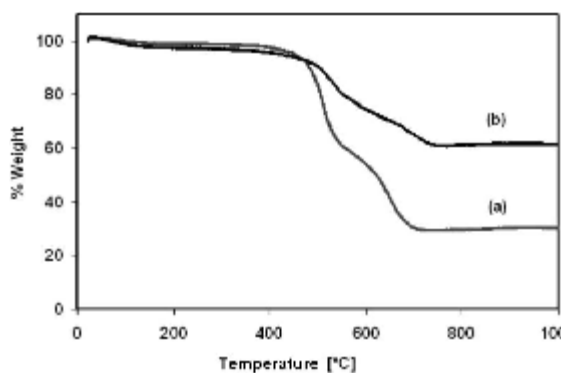
شکل ۳. الگوی XRD الگوی پلی‌ایمید-سیلوکسان

#### ۵- منابع

- [1] H. Cong; M. Radosz; B. F. Towler; Y. Shen, "Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation", Separation and Purification Technology, 55, (2007), 281-291.
- [2] S. J. Savage, "Defence applications of nanocomposite materials", FOI-Swedish Defence Research Agency, user report NO. FOI-R-1456-SE, (2004).
- [3] M. Smahi; J. C. Schrotter; C. Lesimple; I. Prevost; C. Guizard; "Gas separation properties of hybrid imide-siloxane copolymers with various silica contents", Membrane Science, 161, (1999), 157-170.
- [4] S. H. Zhong; C. F. Li; X. F. Xiao, "Preparation and characterization of polyimide-silica hybrid membranes on kieselguhr-mullite supports", Membrane Science, 199, (2002), 53-58.
- [5] R. A. Zoppi; S. das Neves; S. P. Nunes, "Hybrid films of poly(ethylene oxide-*b*-amide-6) containing sol-gel silicon or titanium oxide as inorganic fillers: effect of morphology and mechanical properties on gas permeability", Polymer, 41, (2000), 5461-5470.
- [6] H. B. Park; J. K. Kim; S. Y. Nam; Y. M. Lee, "Imide-siloxane block copolymer/silica hybrid membranes: preparation, characterization and gas separation properties", Membrane Science, 220, (2003), 59-73.



شکل ۴. نمودار TGA مربوط به پلی‌ایمید خالص [۳]



شکل ۵. نمودار TGA (a) پلی‌ایمید-سیلوکسان (b) پلی‌ایمید-سیلوکسان/سیلیکا با نسبت مولی ۸ برای تترا-متوکسی‌سیلان به آمیک اسید



انجمن مهندسی شیمی ایران

اولین کنفرانس ملی نانو و بیو فناوری

انجمن پژوهشگران جوان دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ۱۹-۲۱ آبان ۱۳۸۸



دانشگاه شهید باهنر کرمان

---

Purification Technology, 25, (2001), 181-193.

[7] C. Cornelius; C. Hibshman; E. Marand, "Hybrid organic-inorganic membranes", Separation and