

به نام خداوند جان و خرد



سومین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژي ايران

و انجمن علمي ريخته گري ايران

۲۷، ۲۶ آبان ۱۳۸۸ دانشگاه شهید باهنر کرمان

سرکار خانم مریم الداعی

ارائه مقاله ارزنده توسط جنابعالی در این همایش تحت عنوان

ساخت عشاء نانو کامپوزیت پایه پلیمری تقویت شده با سیلیکا

نمودی از حرکت راستین شاد جهت ارتقای دانش متالورژی در کشورمان است بی شک

پیشروی مرزهای دانش، گامی مهم در جهت اعتلای صنایع کشور، از جمله صنعت متالورژی

و ریخته گری می باشد. چنین تلاشی را ارج نهاده و شایسته تقدیر میدانیم.

دکتر مرتضی زندرجی

دبیر علمی سومین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژي ايران

و انجمن علمي ريخته گري ايران

سید علی حسینی

دکتر جمال مجازی

رئیس هیئت مدیره انجمن مهندسين متالورژي ايران

و انجمن علمي ريخته گري ايران

سید علی حسینی

## ساخت غشاء نانوکامپوزيت پایه پلیمری تقويت شده با سيلیکا

مریم الداغی<sup>1</sup>، علی احمدپور<sup>2</sup>، سيد مجتبی زبرجد<sup>3</sup>، مجید پاکیزه<sup>4</sup>

### چکیده

در این تحقیق ساخت و تعیین مشخصات غشاهای نانوکامپوزیت پلی ایمید- سیلوکسان دارای مقادیر مختلف سيلیکا مورد بررسی قرار گرفت. نمونه ها با استفاده از مواد پیرولیتیک دی انیدرید، آمینو آلکوکسی سیلان و تترا متوکسی سیلان از طریق واکنش های پلیمریزاسیون تراکمی، ایمیدی کردن و سل-ژل ساخته شدند. از روش های پوشش دهی چرخشی و فروبری برای پوشش دادن غشاها بر روی پایه ها استفاده شد. خواص مولکولی و حرارتی این مواد به وسیله طیف سنجی مادون قرمز و آنالیز تجزیه گرمائزنی تعیین گردید. وجود نواحی کریستالی درون فیلم های هیبرید با استفاده از پراش پرتو X مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین کیفیت پوشش ها و تعیین اندازه ذرات سيلیکا از میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. نتایج طیف سنجی مادون قرمز، وجود پیوندهای ایمید و Si-O-Si در طیف این مواد را تأیید کردند. کاهش وزن نمونه های هیبرید کمتر از نمونه های پلیمری خالص بوده و با افزایش مقدار سيلیکا پایداری حرارتی افزایش یافت. این مواد آمورف بودند. ضخامت فیلم ها در روش پوشش دهی چرخشی 1-3 $\mu\text{m}$  و در روش فروبری 5-7 $\mu\text{m}$  بود. ذرات سيلیکا در مقیاس نانومتری در زمینه پلیمر پراکنده شده بودند.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی ایمید- سيلیکا، سل-ژل، پوشش دهی.

<sup>1</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>2</sup> دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>3</sup> دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>4</sup> استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

## مقدمه

غشاهای ساخته شده از پلیمرهای آلی مانند پلی آمیدها و همچنین غشاهای ساخته شده از مواد غیرآلی مانند آلومینا در بسیاری از فرآیندهای جداسازی غشایی به کار می روند [۱]. با این که در مقایسه با برخی از غشاهای معدنی، غشاهای پلیمری از نظر جداسازی کارآیی نسبتاً کمتری دارند، اما فرآیند پذیری و قیمت کم غشاهای پلیمری در مقایسه با غشاهای معدنی، سبب می شود که استفاده از مواد پلیمری برای بسیاری از کاربردهای صنعتی در زمینه جداسازی گازها مورد توجه قرار گیرد. بهبود کارآیی غشاها این امکان را به وجود می آورد که از آن ها به جای دیگر تکنولوژی های جداسازی مانند تقطیر و جذب برای جداسازی و خالص سازی گازها و مایعات، استفاده نمود [۲]. تکنولوژی های غشایی به انرژی کمی نیاز داشته و از نظر زیست محیطی مناسب تر می باشند.

در سال های اخیر، تحقیقات بسیاری به منظور کسب دانش بیشتر در این زمینه و بهبود کارآیی غشاهای پلیمری صورت گرفته است. در این راستا، اخیراً به ساخت غشاهای نانو کامپوزیتی توجه بسیاری شده است. بسیاری از غشاهای نانو کامپوزیتی پلیمری - معدنی، تراوش پذیری بهتر و همچنین انتخاب پذیری مشابه و حتی بهبود یافته ای برای گازها در مقایسه با غشاهای پلیمری داشته اند. در مواد نانو کامپوزیت این امکان وجود دارد که امتیازات هر دو نوع ماده با یکدیگر ترکیب گردد؛ برای مثال این مواد می توانند انعطاف پذیری و فرآیند پذیری پلیمرها، و انتخاب پذیری و پایداری حرارتی پرکن های معدنی را به صورت هم زمان دارا باشند. در میان غشاهای نانو کامپوزیت مواد پلی ایمید - سیلیکا بیشتر مورد بررسی قرار گرفته اند [۳]. همچنین در مقالات به منظور بهبود خواص غشاها، انواع مختلفی از مواد که ترکیبی از سیلوکسان و پلی ایمید می باشند، ارائه شده اند [۴].

یکی از روش های ساخت غشاهای نانو کامپوزیت که دارای مزایای بسیاری می باشد، روش سل - ژل است. با استفاده از فرآیند سل - ژل امکان ایجاد فاز غیرآلی با پراکندگی بسیار ریز حتی در مقیاس مولکولی، در یک زمینه پلیمری آلی وجود دارد [۱]. خصوصیات مواد ساخته شده با این روش تابع عواملی همچون ساختار آلکوکسید، نسبت آب به آلکوکسید، اسیدی یا بازی بودن محیط واکنش و غیره است [۵].

ژولی و همکارانش [۶] با استفاده از فرآیند سل - ژل موفق به ساخت غشاهای کامپوزیتی پلی ایمید - سیلیکا شدند. این غشاها تراوش پذیری بیشتری نسبت به پلی ایمید خالص داشته و افزایش اندکی در انتخاب پذیری نیز در مقایسه با پلیمر خالص از خود نشان دادند [۶].

کرنلیس و همکارانش [۵] با استفاده از آلکوکسی سیلان های مختلف و به کارگیری فرآیند سل - ژل موفق به ساخت غشاهای پلی ایمید - سیلیکا با خواص مختلف شدند. آن ها در زمینه تأثیر نوع آلکوکسی سیلان و وجود پیوندهای کولوانسی میان زمینه پلیمری و فاز غیرآلی بر روی خواص غشاء، بررسی های مختلفی انجام دادند [۵].

اسمایهی و همکارانش [۴] بر روی دو نوع ماده پلی (ایمید - سیلوکسان) ساخته شده با دو نوع عامل اتصال دهنده و استفاده از تترامتوکسی سیلان به عنوان سازنده شبکه سیلیکا، تحقیق نمودند. آن ها نشان دادند که تراوش پذیری گاز با افزایش سیلوکسان به زمینه پلیمری افزایش می یابد و خواص غشاهای به دست آمده به نوع عامل اتصال دهنده و مقدار سیلیکای موجود در آن ها بستگی دارد [۴].

با توجه به اهمیت دستیابی به دانش فنی و توسعه کاربرد تکنولوژی غشایی در فرآیندهای جداسازی، در این تحقیق نانو کامپوزیت های پلی ایمید - سیلوکسان با مقادیر مختلف سیلیکا ساخته شدند. بدین منظور از واکنش های پلیمریزاسیون تراکمی، ایمیدی کردن و سل - ژل استفاده گردید. روش مورد استفاده مشابه با روش به کار گرفته شده توسط اسمایهی و

همکارانش می باشد با این تفاوت که برای پوشش دهی پایه به جای روش قالب ریزی از روش های پوشش دهی چرخشی و فروری استفاده شده است. همچنین در این تحقیق، خواص نانوکامپوزیت های ساخته شده با مقادیر مختلفی از سیلیکا به وسیله روش های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش تحقیق

برای ساخت نمونه ها، مواد پیرولیتیک دی انیدرید (PMDA) به عنوان پیش ماده ایمید، آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (APrTMOS) به عنوان عامل اتصال دهنده و تترامتوکسی سیلان (TMOS) به عنوان سازنده شبکه سیلیکا با مارک Merck خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. دی متیل استامید (DMAc) با مارک Scharlu به عنوان حلال به کار گرفته شد. برای مرحله هیدرولیز از آب یون زدایی شده استفاده گردید. پایه ها از جنس  $\alpha$ -آلومینا بودند که قبل از استفاده در حمام اولتراسونیک شسته شدند.

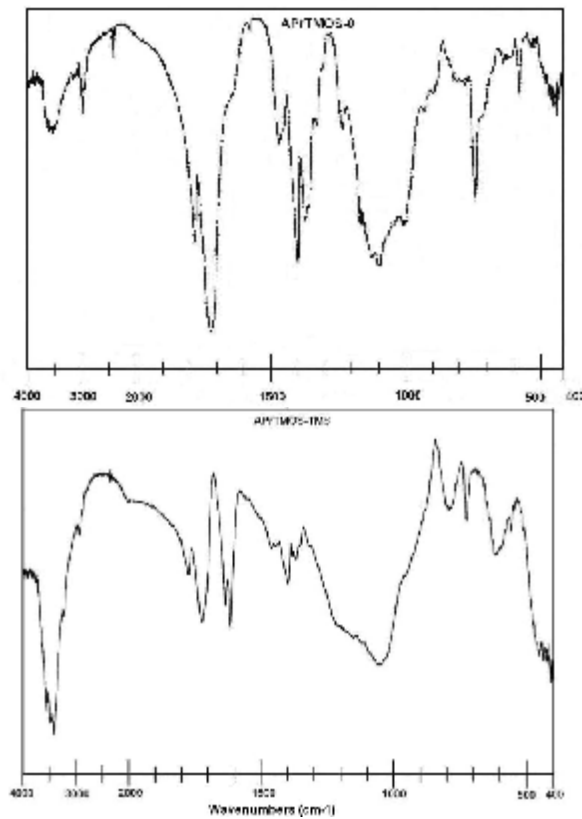
برای هر نمونه در ابتدا با استفاده از واکنش 5mmol از PMDA و 10mmol از APrTMOS در  $12/5\text{cm}^3$  حلال DMAc، محلول آمیک اسید به رنگ زرد کمرنگ تهیه شد. در مرحله بعد مقادیر مختلفی از TMOS (به صورتی که نسبت مولی تترامتوکسی سیلان به آمیک اسید برای سه نمونه مختلف برابر با 0، 4 و 8 بود) و آب یون زدایی شده (به نسبت 4mol آب به 1mol تترامتوکسی سیلان) به محلول آمیک اسید اضافه گردید و مدتی در دمای اتاق هم زده شد. سپس هریک از محلول های تهیه شده با استفاده از دو روش مختلف پوشش دهی چرخشی و فروری بر روی پایه هایی از جنس  $\alpha$ -آلومینا پوشش داده شدند.

در مرحله بعد، نمونه ها به مدت 12 ساعت در دمای  $40^\circ\text{C}$ ، 6 ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$ ، 2 ساعت در دمای  $100^\circ\text{C}$ ، 10 دقیقه در دمای  $230^\circ\text{C}$  و 3 ساعت در دمای  $300^\circ\text{C}$  قرار گرفتند. لازم به ذکر است که عددی که در انتهای نام نمونه ها آورده شده است، بیانگر نسبت مولی TMOS به آمیک اسید می باشد.

نمونه های ساخته شده با استفاده از روش های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) به وسیله یک طیف سنج مدل FTIR 4300 (SHIMADZU, Japan) در محدوده  $400-4000\text{cm}^{-1}$  انجام گرفت. پایداری حرارتی مواد هیبرید با استفاده از آنالیز تجزیه گرماوژنی (TGA) و به وسیله دستگاه مدل TGA-50 (SHIMADZU, Japan) با نرخ حرارت دهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  در معرض هوا بررسی شد. الگوی پراش پرتو X (XRD) پلی ایمید-سیلوکسان با استفاده از دستگاه مدل X'Pert (Philips, Netherland) تهیه گردید. برای تعیین ضخامت فیلم های ایجاد شده بر روی پایه ها با به کارگیری دو روش مختلف پوشش دهی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGAII (TESCAN, USA) استفاده گردید. اندازه ذرات سیلیکا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM120 (Philips, Netherland) تعیین شد.

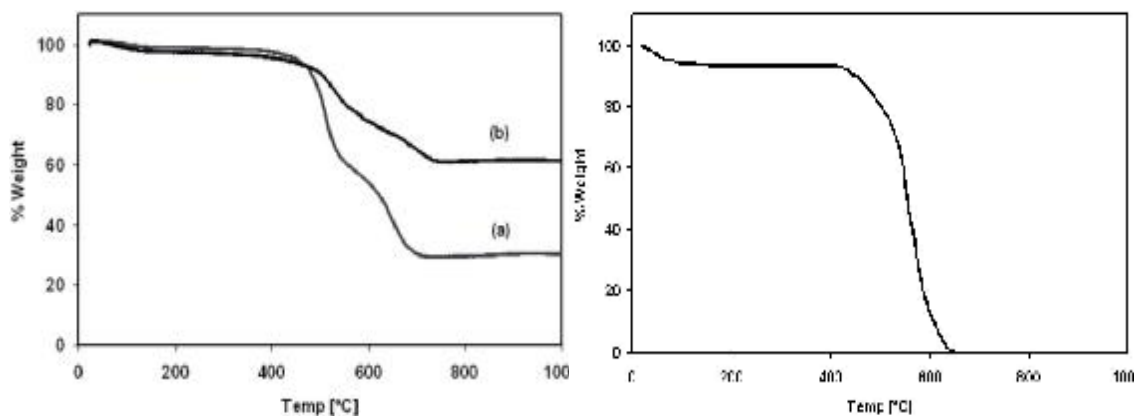
## نتایج و بحث

نتایج حاصل از FTIR در شکل 1 برای دو نمونه APrTMOS-0 و APrTMOS-TM8 نشان داده شده است. همان طور که پیداست طیف های مربوط به پیوندهای ایمید در نقاط  $720\text{cm}^{-1}$  (مربوط به حلقه ایمید)،  $1380\text{cm}^{-1}$  (مربوط به پیوند CNC)،  $1720\text{cm}^{-1}$  و  $1778\text{cm}^{-1}$  (مربوط به پیوند CO) و پیوندهای Si-O-Si در محدوده  $1000-1100\text{cm}^{-1}$  در نتایج نمونه ها وجود دارند، که نشان دهنده تشکیل مواد مورد نظر می باشند.



شکل 1. طیف های FTIR نمونه های APrTMOS-0 و APrTMOS-TM8

باند جذب در محدوده  $3200-3700\text{cm}^{-1}$  نمایانگر پیوند OH در ماده است، که در طی هیدرولیز گروه های آلکوکسی تشکیل می گردد. همان طور که از مقایسه باند جذب دو شکل، در این محدوده پیداست با افزودن TMOS به APrTMOS-0، OH موجود در ماده افزایش می یابد. اعداد موج مشخص کننده امید در این ماده ( $1720\text{cm}^{-1}$  و  $1778\text{cm}^{-1}$ ) کمتر از حلقه ایمید پنج عضوی ( $1724\text{cm}^{-1}$  و  $1782\text{cm}^{-1}$ ) است، که نشان دهنده تشکیل پیوند هیدروژنی میان گروه سیلانول و CO امید می باشد.

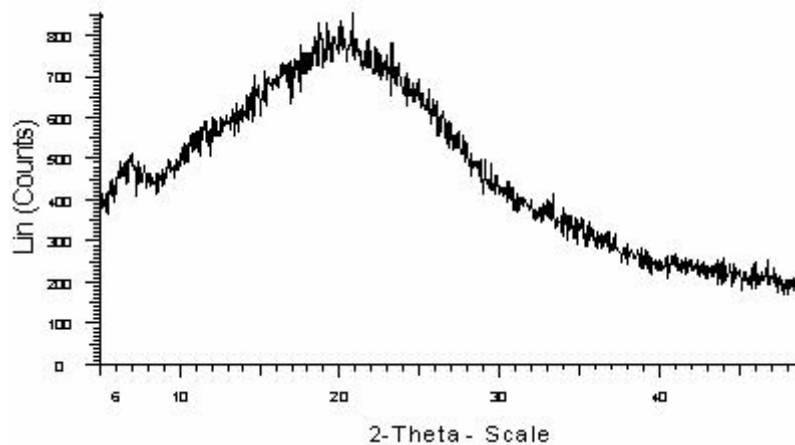


شکل 3. نمودار TGA مربوط به

APrTMOS-TM8 (b) و APrTMOS-0 (a)

شکل 2. نمودار TGA مربوط به

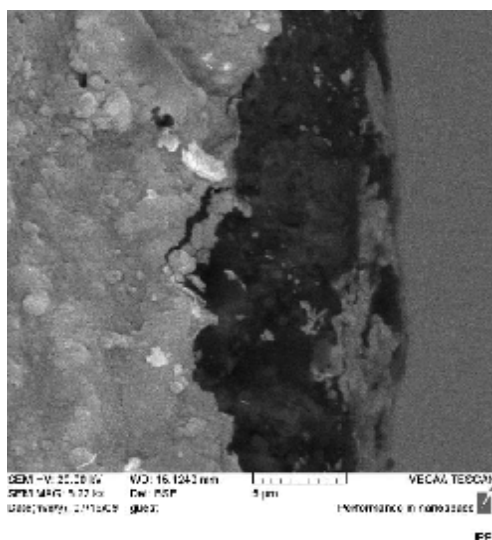
[\*] polyimide



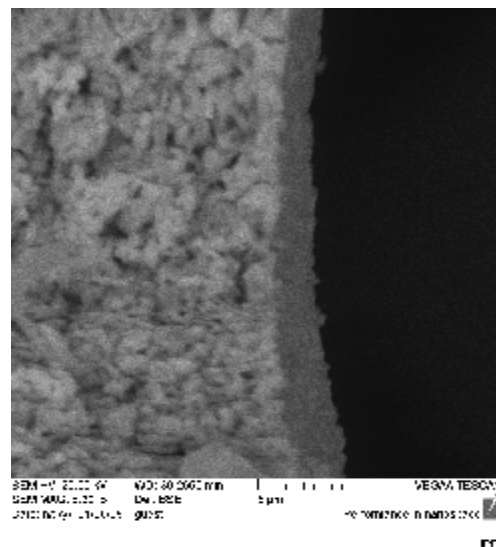
شکل 4. الگوی پراش پرتو X نمونه APPrTMOS-0

برای بررسی کارآیی حرارتی این مواد از TGA استفاده شد. شکل های 2 و 3 به ترتیب نتایج به دست آمده برای پلی ایمید خالص [4] و پلی ایمید-سیلوکسان با مقادیر مختلف سیلیکا را نشان می دهند. مقایسه این نمودارها بیانگر این مطلب است که با ورود پیوندهای سیلوکسان، کاهش وزن ماده هیبرید در مقایسه با پلی ایمید خالص 29% و با افزایش مقدار سیلیکا 60% کاهش می یابد. همچنین با افزایش مقدار سیلیکا، مراحل اصلی فروپاشی در مواد هیبرید در دمای بیشتری آغاز می گردد. این نتایج نشان می دهند که پایداری حرارتی مواد هیبرید با بیشتر شدن مقدار سیلیکا افزایش می یابد. به منظور بررسی وجود نواحی کریستالی در فیلم های هیبرید از XRD استفاده گردید. شکل 4 نتیجه به دست آمده را نشان می دهد، و آمورف بودن این مواد را تأیید می کند.

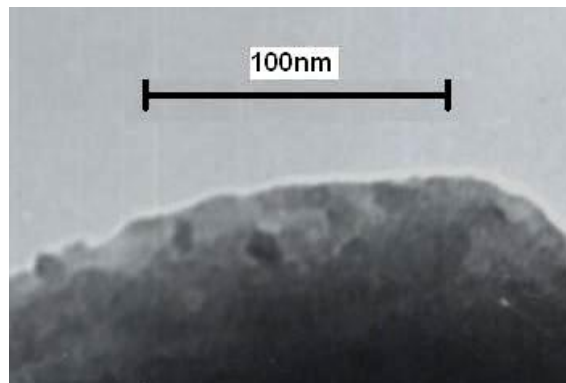
تصاویر گرفته شده از مقطع عرضی غشاهای نانوکامپوزیت در شکل های 5 و 6 آورده شده است. همان طور که از این اشکال پیداست، اندازه ضخامت لایه ها در غشاهای حاصل از روش پوشش دهی چرخشی بین 1-3 $\mu\text{m}$  و در غشاهای حاصل از روش فروری بین 5-7 $\mu\text{m}$  است.



شکل 6. تصویر SEM از مقطع عرضی غشاء ساخته شده به روش پوشش دهی فروری



شکل 5. تصویر SEM از مقطع عرضی غشاء ساخته شده به روش پوشش دهی چرخشی



شکل 7. تصویر TEM از نمونه APPrTMOS-TM8

برای بررسی اندازه ذرات سیلیکای تشکیل شده در زمینه پلیمر از TEM استفاده شد. شکل 7 تصویر به دست آمده برای نمونه APPrTMOS-TM8 را نشان می دهد. همان طور که از شکل پیداست ذرات سیلیکای تشکیل شده با اندازه های بسیار کوچک در محدوده 10-15nm در زمینه پلیمر پراکنده شده اند.

### نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از واکنش های پلیمریزاسیون تراکمی، ایمیدی کردن و سل-ژل و با به کارگیری دو روش مختلف پوشش دهی چرخشی و فروری، غشاهای نانو کامپوزیت پلی ایمید-سیلوکسان/سیلیکا ساخته شدند. نتایج به دست آمده از طیف سنجی مادون قرمز نشان دهنده تشکیل موفقیت آمیز پیوندهای مورد نظر در نمونه ها بودند. نتایج حاصل از تجزیه گرمائزنی نشان دادند که با افزایش مقدار سیلیکا در ماده، کاهش وزن کمتر و پایداری حرارتی بیشتر می شود. نتایج به دست آمده از پراش پرتو X آمورف بودن این مواد را نشان دادند. تصاویر SEM نمایانگر تشکیل لایه های مورد نظر بر روی پایه ها با ضخامت های مختلف برای دو روش پوشش دهی به کار گرفته شده بودند. تصاویر TEM نشان دادند، که ذرات سیلیکا در مقیاس نانومتری در زمینه پلی ایمید پراکنده شده اند.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می دانند که از پرسنل محترم آزمایشگاه تحقیقاتی مهندسی شیمی، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد، آزمایشگاه نانو دانشگاه فردوسی مشهد، آزمایشگاه شیمی- فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد، آزمایشگاه SEM پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، مؤسسه تحقیقاتی پرتاووس و شرکت کانساران بینالود به خاطر راهنمایی ها و همکاری هایشان قدردانی و تشکر نمایند.

### مراجع

1. R. A. Zoppi, S. das Neves and 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.

2. C. J. Cornelius, C. Hibshman and E. Marand, "Hybrid organic-inorganic membranes", Separation and Purification Technology, 25, 2001, 181-193.
3. H. Cong, M. Radosz, B. F. Towler and Y. Shen, "Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation", Separation and Purification Technology, 55, 2007, 281-291.
4. M. Smahia, J. C. Schrotter, C. Lesimple, I. Prevost and C. Guizard, "Gas separation properties of hybrid imide-siloxane copolymers with various silica contents", Membrane Science, 161, 1999, 157-170.
5. C. J. Cornelius and E. Marand, "Hybrid organic-inorganic materials based on a 6FDA-6FpDA-DABA polyimide and silica: physical characterization studies", Polymer, 43, 2002, 2385-2400.
6. C. Joly, S. Goizet, J.C. Schrotter, J. Sanchez and M. Escoubes, "Sol- gel polyimide-silica composite membrane: gas transport properties", Membrane Science, 130, 1997, 63-74.