

سنتز و خصوصیات فیلم‌های نانوکامپوزیت کopoly ایمید-سیلیکا سولفون شده جدید

محسن اختر کاویان، زهرا رفیعی*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه یاسوج، یاسوج

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۴/۲۲ تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۶/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۷/۱۳

چکیده

مونومر دی آمین حاوی زانتن در چهار مرحله به وسیله تراکم بتا-نفتول و ۴-نیتروبنزالدئید در حضور کاتالیزور پارا-تولون سولفونیک اسید، کاهش ترکیب دی نیترو، واکنش جانشینی نوکلئوفیلی آمین و ۵،۳-دی نیترو بنزوئیل کلرید و متعاقباً کاهش ترکیب دی نیترو سنتز گردید. سپس یک سری نانوکامپوزیت های کopoly ایمید سولفون / سیلیکا جدید با درصدهای مختلف سیلیکا به طور موفقیت آمیزی از طریق تشکیل درجای سیلیکا درون ماتریس پلیمر به روش سل-ژل سنتز شدند. محلول پلی(آمیک اسید) از ۸،۵،۴،۱- نفتالن تتراکربوکسیلیک دی انیدرید، ۴،۳-دی آمینو دی فنیل اتر ۲،۲-دی سولفونیک اسید و دی آمین سولفون نشده ۵،۳-دی آمینو بنزوئیل آمینو فنیل- $14H$ -دی بنزو[*a*]ازانتن در حلال *N*-متیل پیرلیدون تهیه شدند. در نهایت، فیلم های هیبریدی به وسیله هیدرولیز-پلیمر شدن تراکمی پیش ماده های سیلیکا، (۳-آمینوپروپیل)تری اتوکسی سیلان و تترا اتوکسی سیلان در محلول پلی(آمیک-اسید) تهیه گردیدند و سپس جهت تولید نانوکامپوزیت های پلی ایمید سولفون/سیلیکا به طور گرمایی ایمیده شدند. ساختار شیمیایی و مورفولوژی نانوکامپوزیت های هیبریدی حاصل به وسیله طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری، تفرق اشعه *X* و میکروسکوپ الکترونی عبوری (*TEM*) بررسی شدند. هدایت الکتریکی مواد به وسیله پتانسیومتر اندازه گیری شد. نتایج *TEM* نشان داد که ذرات سیلیکا به خوبی با اندازه ذرات بین ۵۰ الی ۷۰ نانومتر در ماتریس پلیمر پخش شده اند. نتایج آنالیز گرماسنجی نشان داد که افزایش سیلیکا درون ماتریس پلی ایمید سولفون، پایداری حرارتی نانوکامپوزیت های تهیه شده را به دلیل افزایش برهمکنش و پخش خوب سیلیکا درون ماتریس پلی ایمید افزایش داد. پایداری حرارتی نانوکامپوزیت های تهیه شده با افزایش درصد سیلیکا افزایش پیدا کرد. نانوکامپوزیت های تهیه شده پایداری خوب در برابر آب و هدایت الکتریکی بالایی را نشان دادند.

کلمات کلیدی: پلی ایمید، نانوکامپوزیت، سیلیکا، فرایند سل-ژل، پلی(آمیک اسید).

۱- مقدمه

نانوکامپوزیت های هیبریدی آلی-معدنی به دلیل کاربرد گسترده شان در مواد با کارایی بالا بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته اند [۷-۱۱]. این مواد خواص فیزیکی و شیمیایی بی نظیری به دلیل ترکیب جزء آلی و معدنی در یک ترکیب دارند [۱۰-۱۸]. گستره وسیعی از مواد آلی و معدنی جهت تولید مواد نانوکامپوزیتی استفاده شده اند [۱۱، ۱۲]. در بین نانوکامپوزیت های هیبریدی پلیمری، نانوکامپوزیت های پلی ایمید/سیلیکا به دلیل پایداری حرارتی بالای سیلیکا، گسترش حرارتی پایین و ضریب شکست کم بسیار حائز اهمیت می باشند [۱۳-۱۵].

پلی‌ایمیدها به عنوان یکی از بهترین و پرکاربردترین پلیمرهای مقاوم در برابر حرارت، نور و مواد شیمیایی شناخته شده‌اند. این پلیمرها کاربردهای بسیار وسیعی در زمینه‌های گوناگون از جمله در ساخت نیمه‌رساناها، روکش سیم‌های الکتریکی، مدارهای الکترونیکی، قطعات وسایل نقلیه و هواپیما، فوم‌ها و کامپوزیت‌ها دارند [۱۶]. پلی‌ایمیدهایی که به صورت فیبر در می‌آیند جایگزین خوبی برای فلزات محسوب می‌شوند و به دلیل پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی بالا در ساخت بدنه هواپیما، روکش تانک‌ها و موشک‌ها استفاده می‌شوند. پلی‌ایمیدهای سولفونه شده آروماتیک به عنوان غشاهای جایگزین نفیون* (غشاء پلیمری) در پیل‌های سوختی به کار می‌روند [۱۷، ۱۸]. پلی‌ایمیدهای سولفونه شده به وسیله پلیمر شدن تراکمی یک دی‌انیدرید و ترکیبی از دی‌آمین‌های سولفونه شده و غیرسولفونه مختلف تهیه می‌شوند [۱۷]. عموماً، پلی‌ایمیدهای سولفونه شده هدایت پروتون زیاد، استحکام مکانیکی خوب و قابلیت متورم شدن در آب خوبی از خود نشان می‌دهند. بزرگترین مشکل در مورد تجاری سازی پلی‌ایمیدهای سولفونه، هیدرولیز شدن آنها در برابر آب می‌باشد. تا کنون روش‌های متعددی جهت مقاوم سازی ساختار پلی‌ایمید در برابر هیدرولیز پیشنهاد شده است که شامل استفاده از دی‌انیدریدهای نفتالیک به جای فتالیک، قرار دادن گروه‌های سولفونه بر روی زنجیره‌های جانبی انعطاف‌پذیر، استفاده از مونومرهای انعطاف‌پذیر در ساختار پلی‌ایمید سولفونه، استفاده از دی‌آمین‌هایی با قدرت بازی بالا و سنتز پلی‌ایمید سولفونه قطعه‌ای می‌باشد [۲۲-۱۹]. به علاوه یکی از راه‌های پیشنهاد شده جهت مقاوم سازی ساختار پلی‌ایمید سولفونه در برابر هیدرولیز و بهبود خواصی چون سد کنندگی در برابر متانول، استفاده از نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد [۲۳]. با توجه به مطالعات انجام گرفته، نانوکامپوزیت پلی‌ایمید/سیلیکا از خواص مناسبی برخوردار است و علاوه بر افزایش مقاومت در برابر هیدرولیز، باعث کاهش عبورپذیری متانول می‌گردد، مطالعات نشان داده است که استفاده از نانو ذرات سیلیکا با عوامل آب دوست، علاوه بر حفظ خواص خوب یاد شده، باعث افزایش هدایت‌پذیری پروتون می‌گردد [۲۴]. بنابراین در این پژوهش برای اولین بار جهت مقاوم سازی زنجیر پلیمر در برابر هیدرولیز از دی‌انیدرید ۱،۴،۵،۸-نفتالن تتراکربوکسیلیک دی‌انیدرید و دی‌آمین آروماتیک ۴،۴-دی‌آمینو دی‌فنیل اتر ۲،۲-دی‌سولفونیک اسید (ODADS) و دی‌آمین سولفونه نشده ۳،۵-دی‌آمینوبنزوئیل آمینوفنیل-H-۱۴-دی‌بنزو[a,j]زانتن حاوی گروه‌های اتری استفاده شد.

۲- تجری

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

در پژوهش حاضر از ترکیب‌های ۴،۴-دی‌آمینو دی‌فنیل اتر، اسید سولفوریک، اسید سولفوریک دود کننده، HCl، NaOH، متانول، ۴-نیترو بنزآلدئید، ۲-نفتول، پاراتولون سولفونیک اسید، پالادیم/کربن ۱۰ درصد، اتانول، تتراهدروفران، دی‌متیل-استامید، ۳،۵-دی‌نیترو بنزوئیل کلراید، تری‌اتیل آمین، هیدرازین مونوهیدرات، ۱،۴،۵،۸-نفتالن تتراکربوکسیلیک دی‌انیدرید،

* Nafion

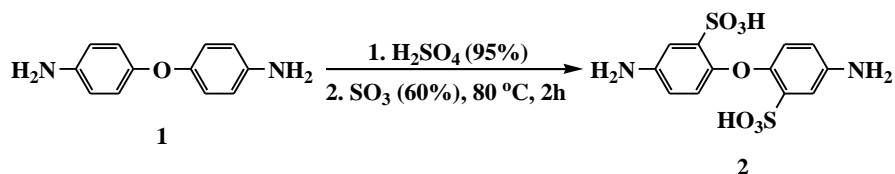
متا-کرزول، تترااتیل اورتوسیلیکات و (۳-آمینو پروپیل) تری اتوکسی سیلان ساخت شرکت Merck استفاده شد. طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ با استفاده از دستگاه $^1\text{H-NMR}$ 500 MHz Bruker Ultrashield ثبت گردید. حلال مورد استفاده برای طیف-گیری DMSO-d_6 بود. طیف IR با استفاده از دستگاه FT-IR-680 ساخت شرکت JASCO ثبت گردید. برای انجام این طیف از قرص KBr استفاده شد. تصویر TEM با استفاده از دستگاه CM120 ساخت شرکت Philips گرفته شد. اندازه گیری پراکندگی اشعه ایکس نانوکامپوزیت‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips X'PERT MPD با $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda=1/54 \text{ \AA}$ در دامنه 2θ ، 5 تا 80 درجه با روبش 0.05° درجه بر دقیقه، تحت شتاب پرتو 40 kV/35mA انجام شد. آنالیز وزن‌سنجی گرمایی پلیمرها به وسیله دستگاه STA503 WinTA 10 تحت اتمسفر نیتروژن با سرعت روبش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ثبت شد. طیف‌های مرئی-بنفش به وسیله دستگاه UV-Vis/Near IR، JASCO، 530-V گرفته شد. میزان هدایت الکتریکی محصولات به وسیله دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل PARSTAT2273 اندازه‌گیری شد.

۲-۲- تهیه ۴،۴-دی‌آمینو دی‌فنیل اتر ۲،۲-دی‌سولفونیک اسید (۲)

به یک بالن ته گرد ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ۰/۱ گرم 10^{-4} ($4/9 \times 10^{-4}$ مول) ۴،۴-دی‌آمینو دی‌فنیل اتر (ODA) (۱) و ۰/۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک اضافه شد و در حمام یخ صفر درجه سانتی‌گراد بهم زده شد. سپس به مخلوط واکنش ۱ میلی‌لیتر اسید سولفوریک دود کننده به آرامی اضافه گردید و به مدت ۲ ساعت در همان شرایط هم زده شد. بعد از آن مخلوط واکنش در حمام روغن ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت هم زده شد. مخلوط واکنش پس از سرد شدن درون بشر حاوی آب و یخ ریخته شد تا رسوب سفید رنگ حاصل شود. پس از آن محتوای بشر صاف شد و رسوب حاصله با محلول بازی سدیم هیدروکسید شستشو داده شد تا رسوب سفید رنگ حل گردد. محلول حاصل به منظور حذف کامل ناخالصی مجدداً صاف شد. محلول بازی حاصل به وسیله HCl غلیظ خنثی و با افزایش مجدد اسید به آن تا تشکیل رسوب سفید رنگ اسیدی شد. رسوب به دست آمده صاف و قبل از خشک شدن با ۵۰ میلی‌لیتر متانول مطلق و سپس با ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر شسته و خشک گردید. در نهایت ۰/۱۳ گرم پودر سفید رنگ با بازده واکنش ۷۰ درصد و نقطه ذوب ۲۶۴ درجه سانتی‌گراد بدست آمد (طرح ۱) [۱۹].

FT-IR (KBr): $\bar{\nu} = 3477, 3102, 1623, 1529, 1473, 1423, 1216, 1147, 650 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7.0, 6.75, 6.40, 4.80 \text{ ppm}$.



طرح ۱: سنتز ۴،۴-دی‌آمینو دی‌فنیل اتر ۲،۲-دی‌سولفونیک اسید.

۲-۳- سنتز مونومر ۵،۳- دی آمینو بنزوئیل آمینو فنیل-۱۴- هیدروژن دی بنزو [a_n] زانتن (۹)۲-۳-۱- تهیه ۱۴- نیترو فنیل-۱۴- هیدروژن دی بنزو [a_n] زانتن (۵)

به یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ۰/۱ گرم (۱۰^{-۴} × ۶/۶ مول) ۴- نیترو بنزالدهید (۳)، ۰/۱۹۰ گرم (۱۰^{-۳} × ۱/۳۲ مول) ۲-نفتول (۴)، ۰/۴ گرم پاراتولون سولفونیک اسید (PTSA) و ۳ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. مخلوط واکنش در حمام روغن ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت هم زده شد. پس از رسیدن مخلوط واکنش به دمای اتاق، مجدداً به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد رفلکس گردید. بعد از آن واکنش در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت هم زده شد. سپس ۳۰ میلی لیتر متانول به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم زده شد و با قیف بوختر صاف گردید. در انتها ۱۴- نیترو فنیل ۱۴- هیدروژن دی بنزو [a_n] زانتن با بازده ۹۲ درصد و نقطه ذوب ۳۲۰ درجه سانتی گراد بدست آمد [۲۵].

FT-IR (KBr): $\bar{\nu} = 3070, 2925, 1592, 1513, 1457, 1432, 1400, 1340, 1240 \text{ cm}^{-1}$.

۲-۳-۲- تهیه ۱۴- آمینو فنیل-۱۴- هیدروژن دی بنزو [a_n] زانتن (۶)

به یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ۰/۱ گرم (۱۰^{-۴} × ۲/۴ مول) ۱۴- نیترو فنیل-۱۴- هیدروژن دی بنزو [a_n] زانتن (۵)، ۰/۰۱ گرم پالادیم/کربن ۱۰ درصد و ۱۵ میلی لیتر اتانول مطلق اضافه شد و به مدت ۱ ساعت در حمام روغن ۶۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. سپس به آن حدود ۳ میلی لیتر هیدرازین مونوهیدرات اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت رفلکس گردید. بعد از آن ۱۰ میلی لیتر THF به مخلوط واکنش اضافه شد و مخلوط واکنش حدود ۹۰ دقیقه رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش به منظور جدا شدن پالادیم/کربن به صورت گرم صاف گردید. زیر صافی کنار گذاشته شد تا بلور سفید رنگ با نقطه ذوب ۲۶۰-۲۶۲ درجه سانتی گراد و بازده واکنش ۸۴ درصد تشکیل شود.

FT-IR (KBr): $\bar{\nu} = 3475, 3384, 2923, 1619, 1592, 1512, 1460, 1249 \text{ cm}^{-1}$.

۲-۳-۳- تهیه ۵،۳- دی نیترو بنزوئیل آمینو فنیل-۱۴- هیدروژن دی بنزو [a_n] زانتن (۸)

درون یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ۰/۲ گرم (۱۰^{-۴} × ۲/۶۷ مول) ۱۴- آمینو فنیل-۱۴- هیدروژن دی بنزو [a_n] زانتن و ۳ میلی لیتر دی متیل استامید (DMAC) اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام یخ صفر درجه سانتی گراد هم زده شد. سپس ۰/۰۶ گرم (۱۰^{-۴} × ۲/۶۷ مول) ۵،۳- دی نیترو بنزوئیل کلرید (۷) به مخلوط واکنش اضافه شد و در همان شرایط به مدت ۳ ساعت هم زده شد، پس از آن ۰/۰۷ میلی لیتر تری اتیل آمین به مخلوط واکنش اضافه گردید، واکنش به مدت ۲ ساعت در حمام یخ صفر درجه سانتی گراد ادامه یافت. سپس از حمام یخ بیرون آورده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. در تمام مراحل سر بالن بسته بود. محتوای بالن به مخلوطی از ۵ میلی لیتر HCl و ۳۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق تحت همزن مغناطیسی به هم زده شد. در انتها رسوب زرد رنگی بدست آمد

که پس از صاف شدن به وسیله کاغذ صافی با متانول داغ شسته شد و خشک گردید. در پایان ۰/۱۳ گرم پودر زرد رنگ با بازده ۸۷ درصد و نقطه ذوب ۳۱۲-۳۰۹ درجه سانتی‌گراد بدست آمد.

FT-IR (KBr): $\bar{\nu} = 3419, 1677, 1594, 1536, 1457, 1402, 1342, 1244 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 10.69, 9.03, 8.68-8.7, 6.72 \text{ ppm}$.

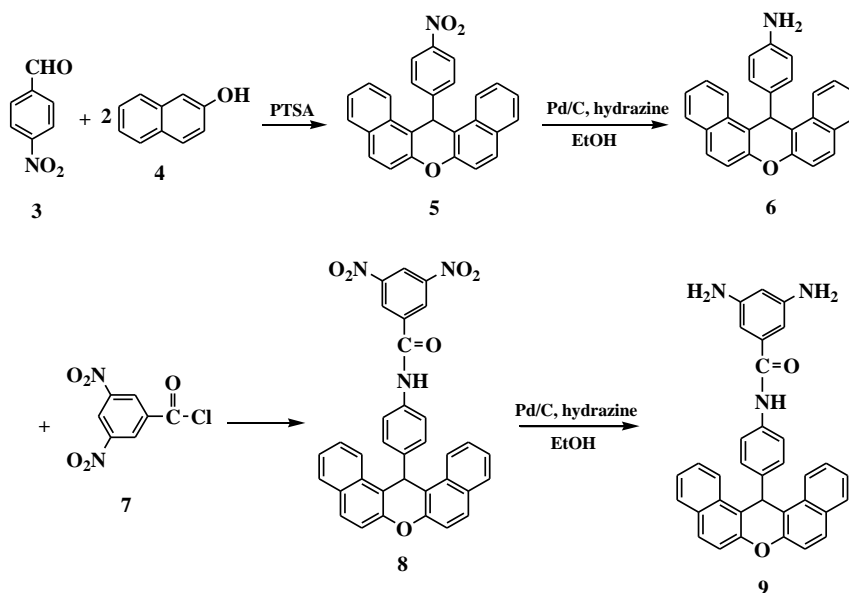
۲-۳-۴- تهیه ۳، ۵- دی‌آمینو بنزوئیل آمینو فنیل-۱۴- هیدروژن دی‌بنزو [a,j] زانتن (۹)

به یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ۰/۱ گرم ($10^{-4} \times 1/76$ مول) ۳، ۵- دی‌نیترو بنزوئیل آمینو فنیل-۱۴- هیدروژن دی‌بنزو [a,j] زانتن، ۰/۱ گرم پالادیوم/کربن ۱۰ درصد و ۱۵ میلی‌لیتر اتانول مطلق اضافه شد و به مدت ۱ ساعت در حمام روغن ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. سپس به آن حدود ۳ میلی‌لیتر هیدرازین مونوهیدرات اضافه گردید و به مدت ۱۲ ساعت رفلاکس شد. بعد از آن ۱۰ میلی‌لیتر THF به مخلوط واکنش اضافه شد. در ادامه مخلوط واکنش حدود ۹۰ دقیقه رفلاکس گردید. سپس مخلوط واکنش به منظور جداسدن پالادیوم/کربن به صورت گرم صاف شد. زیر صافی کنار گذاشته شد تا بلور سفید رنگ با نقطه ذوب ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و بازده واکنش ۷۳ درصد تشکیل شود (طرح ۲).

FT-IR (KBr): $\bar{\nu} = 3331, 1661, 1592, 1512, 1457, 1431, 1407 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 9.95, 8.66-8.68, 7.45-7.95, 5.92, 4.90 \text{ ppm}$.

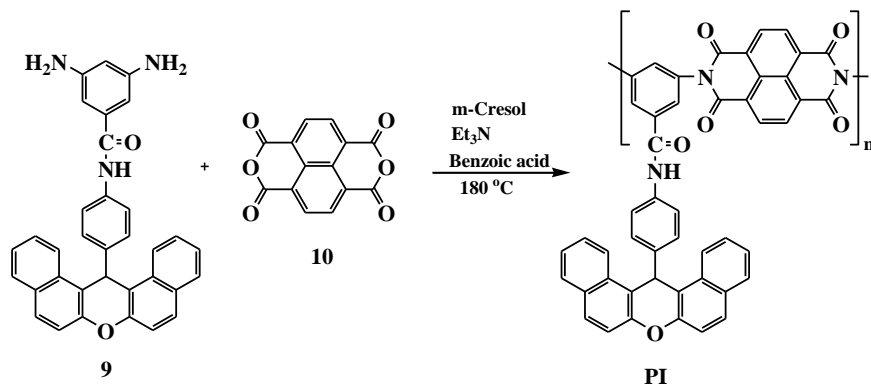
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 167.30, 149.01, 147.80, 140.30, 137.63, 136.64, 130.83, 130.60, 128.89, 127.95, 126.88, 124.48, 123.40, 120.02, 117.64, 117.35, 102.02 \text{ ppm}$.



طرح ۲: سنتز دی‌آمین ۹.

۲-۴- تهیه هموپلی‌ایمید مشتق شده از دی‌آمین آروماتیک ۹ و دی‌انیدرید ۸،۵،۴،۱-نفتالن تتراکربوکسیلیک (NTDA)

به یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ۰/۱ گرم ($10^{-4} \times 1/9$ مول) ۵،۳-دی‌آمینو بنزوئیل آمینو فنیل-۱۴-هیدروژن دی‌بنزو [a,z] زانتن (۹)، ۲ میلی‌لیتر متا-کرزول و ۰/۰۶ میلی‌لیتر تری‌اتیل آمین (به نسبت ۲/۴ برابر مولی با دی‌آمین) اضافه شد و تحت اتمسفر نیتروژن تا انحلال کامل دی‌آمین در دمای اتاق هم زده شد. سپس ۰/۷ گرم (به نسبت مولی برابر با دی‌آمین) ۸،۵،۴،۱-نفتالن تتراکربوکسیلیک دی‌انیدرید و ۰/۰۶ گرم (به نسبت ۲/۱ برابر مولی با دی‌آمین) بنزوئیک اسید به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و پس از آن به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. بعد از رسیدن دمای واکنش به ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۲ میلی‌لیتر متاکرزول به منظور انحلال محلول غلیظ تشکیل شده اضافه شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر استون به محتویات بالن اضافه گردید. رسوبات ایجاد شده صاف و قبل از خشک کردن با استون شسته و در کوره خشک گردید. هموپلی‌ایمید (HPI) به وزن ۰/۱۲ گرم، بازده ۷۱ درصد و گرانیوی ذاتی ۰/۸۳ dL/g بدست آمد (طرح ۳).



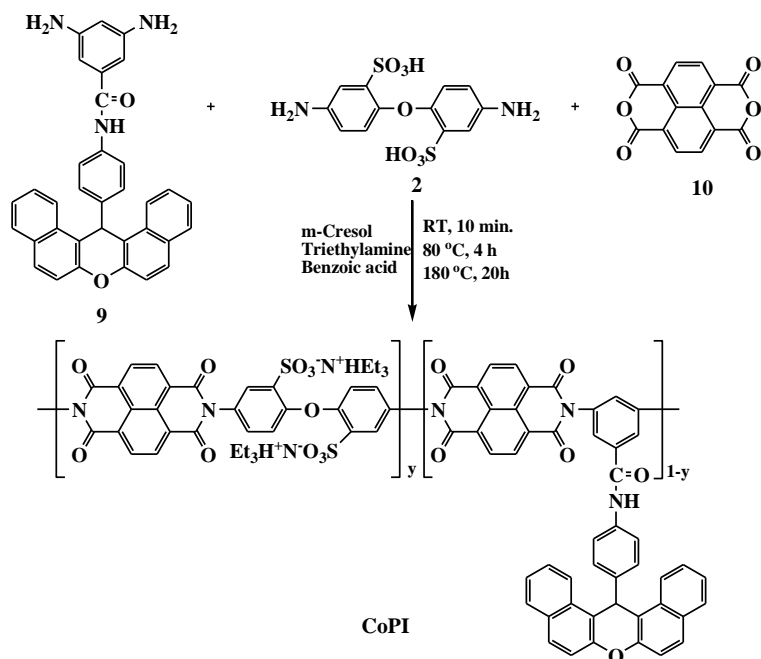
طرح ۳: واکنش ایمیدی شدن تک مرحله‌ای NTDA با دی‌آمین ۹.

۲-۵- تهیه کوبلی‌ایمید (CoPI)

به یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ۰/۱ گرم ($10^{-4} \times 2/7$ مول) ۴،۴-دی‌آمینو دی‌فنیل اتر ۲،۲-دی‌سولفونیک اسید، ۲ میلی‌لیتر متا-کرزول و ۰/۱ میلی‌لیتر تری‌اتیل آمین (به نسبت ۲/۴ برابر مولی با دی‌آمین) اضافه شد. مخلوط واکنش تحت اتمسفر نیتروژن تا انحلال کامل دی‌آمین در دمای اتاق هم زده شد. سپس ۰/۱۴ گرم (به نسبت ۲ برابر مولی برابر مولی با دی‌آمین) ۸،۵،۴،۱-نفتالن تتراکربوکسیلیک دی‌انیدرید، ۰/۱۳ گرم (به نسبت مولی برابر با دی‌آمین) ۵،۳-دی‌آمینو بنزوئیل آمینو فنیل-۱۴-هیدروژن دی‌بنزو [a,z] زانتن و ۰/۱ گرم (به نسبت ۲/۸ مولی با دی‌آمین) بنزوئیک اسید به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و پس از آن به مدت ۲۰ ساعت در حمام روغن ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. بعد از رسیدن دمای واکنش به

۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ۲ میلی‌لیتر متاکرزول به منظور انحلال محلول غلیظ تشکیل شده اضافه شد. در ادامه ۵۰ میلی‌لیتر استون به محتویات بالن اضافه گردید. رسوب بدست آمده صاف و با استون شسته و در آون خشک گردید. کوپلی‌ایمید (CoPI) به وزن ۰/۳۰ گرم، بازده ۶۵ درصد، گرانیوی ذاتی ۰/۱۳ dL/g و به رنگ قهوه‌ای بدست آمد (طرح ۴).

FT-IR (KBr): $\bar{\nu} = 3417, 1714, 1675, 1581, 1471, 1384, 1251 \text{ cm}^{-1}$.



طرح ۴: کوپلیمریزاسیون دی‌آمین ۹، NTDA و ODADS.

۲-۶- تهیه نانوکامپوزیت‌های کوپلی‌ایمید / سیلیکا به روش سل-ژل

به یک بالن ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی ۵۰ میلی‌لیتری، ۰/۰۵ گرم ($10^{-5} \times 9/8$ مول) ۵،۳-دی‌آمینو بنزوئیل آمینو فنیل ۱۴- هیدروژن دی‌بنزو [a_h] زانتن، ۰/۰۵ گرم ($10^{-4} \times 1/4$ مول) ۴،۴-دی‌آمینو دی‌فنیل اتر ۲،۲-دی‌سولفونیک اسید و ۲ میلی‌لیتر N-متیل ۲-پیرولیدون (NMP) اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن هم زده شد. بعد از حل شدن کامل محتویات بالن، ۰/۰۴ گرم ۸،۵،۴،۱-نفتالن تتراکربوکسیلیک دی‌انیدرید (به نسبت ۲ برابر مولی با دی‌آمین) به آن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق تحت اتمسفر نیتروژن هم زده شد تا محلول پلی‌آمیک‌اسید (PAA) مربوطه تولید شود. در یک ظرف کاملاً تمیز و خشک محلولی از تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) و (۳-آمینو پروپیل) تری اتوکسی سیلان (با نام تجاری KH550) به نسبت مولی ۹:۱ تهیه شد و به محلول موجود در بالن اضافه گردید و به مدت ۱۲ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن قرار گرفت. با فرض تبدیل کامل معرف تترااتیل اورتوسیلیکات به دی‌اکسید سیلیسیوم، مقادیر مورد استفاده از این معرف به صورتی محاسبه شد که در نهایت نسبت وزنی دی‌اکسید سیلیسیوم به بستر پلیمری، برابر با ۰/۱۵/، ۰/۲۰٪ و ۰/۲۵٪ باشد. سپس درصدهای مختلف سیلیکا به محلول اضافه گردیده و به مدت یک ساعت بهم زده شد. بعد از آن محلول

حاصل درون پتری دیش ریخته شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت در کوره قرار گرفت. فیلم نانوکامپوزیت حاصله جهت خروج مولکول‌های آب و تهیه پلی‌ایمید مربوطه، به ترتیب در دماهای ۱۴۰، ۲۰۰ و ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد هر کدام به مدت ۳۰ دقیقه در کوره قرار گرفت. دمای فیلم‌های نانوکامپوزیت به تدریج به دمای اتاق رسید و مورد آزمون‌های مختلف قرار گرفت (طرح ۵).

نانوکامپوزیت شامل ۱۵٪ وزنی سیلیکا

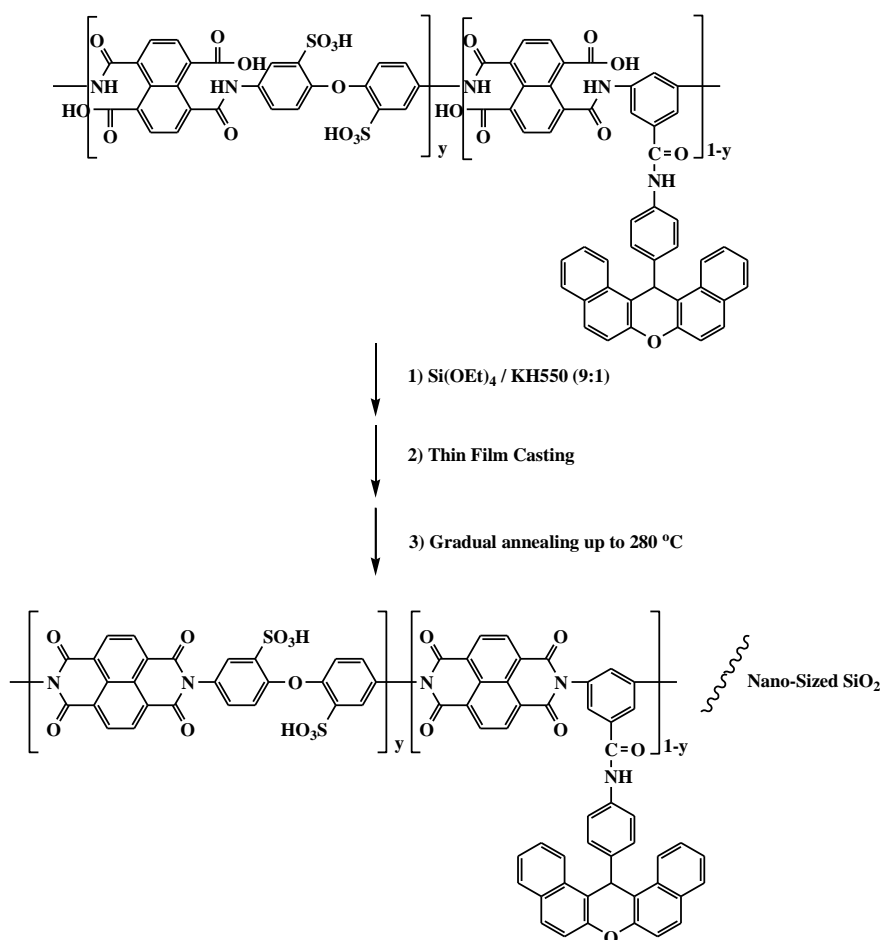
FT-IR (KBr): $\bar{\nu} = 3471, 3077, 2924, 1779, 1716, 1675, 1118, 811 \text{ cm}^{-1}$

نانوکامپوزیت شامل ۲۰٪ وزنی سیلیکا

FT-IR (KBr): $\bar{\nu} = 3478, 3077, 2923, 1779, 1716, 1675, 1118, 817 \text{ cm}^{-1}$

نانوکامپوزیت شامل ۲۵٪ وزنی سیلیکا

FT-IR (KBr): $\bar{\nu} = 3428, 3068, 2923, 1716, 1675, 1024, 825 \text{ cm}^{-1}$.



طرح ۵: تهیه نانوکامپوزیت‌های CoPI/SiO_2 .

۳- بحث و نتیجه گیری

ساختار ترکیب ۴،۴-دی‌آمینو دی‌فنیل اتر ۲،۲-دی‌سولفونیک اسید به کمک روش طیف‌سنجی FT-IR تایید شد. در این طیف، جذب مربوط به N-H گروه آمین در 3477 cm^{-1} و ارتعاشات کششی C-H آروماتیک در 3102 cm^{-1} و نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی C=C در نواحی 1473 و 1623 cm^{-1} ظاهر شدند. همچنین نوار جذبی مربوط به C-O اتری در 1220 cm^{-1} مشاهده گردید. طیف $^1\text{H-NMR}$ برای این ترکیب پیک مربوط به هیدروژن‌های گروه‌های آمینی را در ناحیه ppm ۴/۸ نشان داد. پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک در ppm ۶/۴-۷/۰ مشاهده شدند.

ساختار شیمیایی و خلوص ترکیب ۱۴-نیترو فنیل-۱۴-هیدروژن دی‌بنزو [a,j] زانتن به وسیله روش‌های کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و طیف‌سنجی FT-IR تایید گردید. در طیف جذبی این ترکیب، ارتعاشات کششی مربوط به گروه عاملی نیترو در 1340 و 1513 cm^{-1} و پیک جذبی کششی گروه‌های آلکنی در 1592 cm^{-1} مشاهده گردید. پیک جذبی در ناحیه cm^{-1} ۳۰۶۹ ارتعاشات کششی C-H آروماتیک و پیک موجود در ناحیه 2927 cm^{-1} ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک را نشان داد. همچنین پیک مربوط به ارتعاشات کششی (C-O-C) فنیل آریل اتر در ناحیه 1250 cm^{-1} مشاهده شد. در طیف FT-IR ترکیب ۱۴-آمینو فنیل-۱۴-هیدروژن دی‌بنزو [a,j] زانتن حذف پیک‌های جذبی نیترو و پدیدار شدن پیک‌های آمین نوع اول به وضوح مشاهده شد. نوار جذبی دو شاخه در نواحی 3384 و 3475 cm^{-1} گروه‌های آمین را نشان داد. پیک‌های جذبی کششی گروه‌های آلکنی در حدود نواحی 1592 و 1619 cm^{-1} مشاهده شدند.

در طیف FT-IR مربوط به ترکیب ۵،۳-دی‌نیترو بنزوئیل آمینو فنیل-۱۴-هیدروژن دی‌بنزو [a,j] زانتن، جذب مربوط به N-H آمیدی در 3419 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی C-H حلقه آروماتیک در ناحیه 3095 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک در 2925 cm^{-1} و نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی C=O آمیدی در 1677 cm^{-1} ظاهر شدند. همچنین نوارهای جذبی مربوط به گروه‌های نیترو در نواحی 1342 و 1536 cm^{-1} و نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات خمشی صفحه‌ای و خارج صفحه‌ای مربوط به C-H های حلقه آروماتیک به ترتیب در 748 و 723 cm^{-1} مشاهده شدند. در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب در ناحیه ppm ۱۰/۶۹ هیدروژن گروه NH دیده شد. پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک در گستره ppm ۹/۰۳-۷/۴۰ و پیک مربوط به هیدروژن آلیفاتیک در ناحیه ppm ۶/۷۲ به صورت یکتایی مشاهده شدند. در طیف FT-IR ترکیب ۵،۳-دی‌آمینو بنزوئیل آمینو فنیل-۱۴-هیدروژن دی‌بنزو [a,j] زانتن پیک‌های جذبی موجود در نواحی 3333 و 3374 cm^{-1} به دلیل حضور گروه آمینو در این ترکیب است. نوار جذبی مربوط به گروه NH در ناحیه 3225 cm^{-1} قرار گرفته است. پیک در ناحیه 3035 cm^{-1} ارتعاشات کششی C-H آروماتیک و پیک ناحیه 2976 cm^{-1} ارتعاشات کششی آلیفاتیک C-H را نشان داد. طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب پیک مربوط به هیدروژن‌های گروه‌های آمینی را در ناحیه ppm ۴/۹۰ نشان داد. هیدروژن

NH آمیدی ppm ۹/۷۵ قرار گرفته است. پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک در ppm ۶/۱۴-۸/۶۸ و پیک مربوط به هیدروژن آلیفاتیک در ناحیه ppm ۵/۹۲ مشاهده شدند. ساختار شیمیایی مونومر با استفاده از طیف‌سنجی $^{13}\text{C-NMR}$ نیز مورد تأیید قرار گرفت. وجود ۱۸ نوع کربن موجود در ساختار مونومر قابل تشخیص است.

۳-۱- تهیه‌ی هموپلی‌ایمید (HPI)

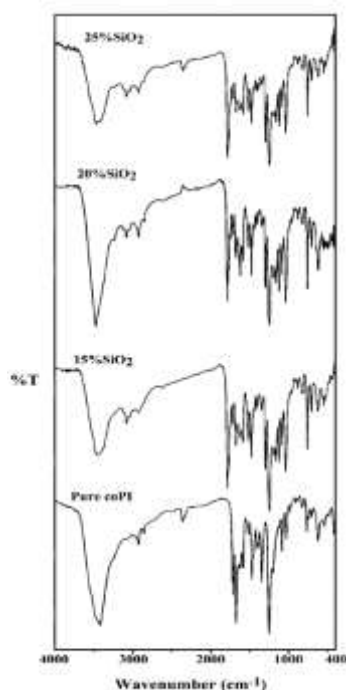
برای شناسایی و تایید ساختار شیمیایی هموپلی‌ایمید سنتز شده از طیف‌سنجی FT-IR بهره گرفته شد. طیف FT-IR هموپلی‌ایمید در شکل ۵ آورده شده است. در طیف FT-IR هموپلی‌ایمید، پیک‌هایی در cm^{-1} ۳۴۱۱ (ارتعاش کششی N-H آمیدی)، cm^{-1} ۱۴۰۵ (ارتعاش کششی C-N)، cm^{-1} ۱۵۸۱ (ارتعاش خمشی N-H)، cm^{-1} ۲۹۲۷ (ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک)، cm^{-1} ۱۶۷۷ (ارتعاش کششی C=O آمیدی)، cm^{-1} ۱۷۱۶ (ارتعاش کششی متقارن C=O) و cm^{-1} ۱۲۴۷ (ارتعاش کششی C-O) مشاهده شدند.

۳-۲- تهیه‌ی کوپلی‌ایمید (CoPI-a)

برای شناسایی و تایید ساختار شیمیایی کوپلی‌ایمید سنتز شده از طیف‌سنجی FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ بهره گرفته شد. طیف FT-IR کوپلی‌ایمید در شکل ۱ آورده شده است. برای نمونه در طیف FT-IR کوپلی‌ایمید (CoPI)، نوارهای جذبی در cm^{-1} ۳۴۱۷ (ارتعاش کششی N-H آمیدی)، cm^{-1} ۱۳۸۴ (ارتعاش کششی C-N)، cm^{-1} ۱۵۸۱ (ارتعاش خمشی N-H)، cm^{-1} ۲۹۲۰ (ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک)، cm^{-1} ۱۶۷۵ (ارتعاش کششی C=O آمیدی)، cm^{-1} ۱۷۱۴ (ارتعاش کششی متقارن C=O) و cm^{-1} ۱۲۵۱ (ارتعاش کششی C-O) مشاهده شدند.

۳-۳- بررسی ساختار نانوکامپوزیت کوپلی‌ایمید / سیلیکا با استفاده از FT-IR

طیف FT-IR نانوکامپوزیت کوپلی‌ایمید خالص و کوپلی‌ایمید / سیلیکا برای هر سه نانوکامپوزیت ۱۵، ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی SiO_2 گرفته شد. طیف نانوکامپوزیت کوپلی‌ایمید با پلیمر خالص تفاوتی نداشت بجز در نواحی ۸۸۱ و cm^{-1} ۱۰۳۳ که نشان دهنده پیوند Si-O-Si در نانوکامپوزیت می‌باشد که در نمونه پلیمری دیده نشد. طیف FT-IR نانوکامپوزیت‌های ۱۵، ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی SiO_2 در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: طیف های مادون قرمز CoPI و فیلم های نانوکامپوزیت های آن با درصدهای مختلف SiO_2 .

۳-۴- بررسی نانوکامپوزیت پلی ایمید / سیلیکا با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۲ الگوی پراش پرتو اشعه ایکس برای سیلیسیوم دی اکسید خالص و نانوکامپوزیت های ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی را نشان می دهد. الگوی XRD نانوکامپوزیت های پلی ایمید / سیلیکا فاقد پیک های تیزی می باشد که می توان تشخیص داد نانوکامپوزیت های تهیه شده ساختار تقریباً آمورفی دارند. اندازه ی متوسط نانوذرات با استفاده از معادله شرر در حدود ۲۸ نانومتر محاسبه گردید.

معادله شرر:

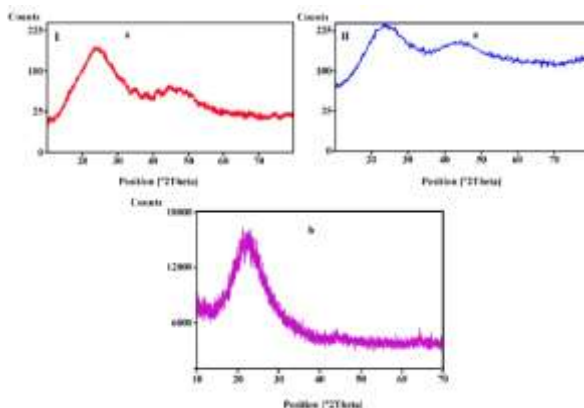
$$D = \frac{0.9l}{\beta \cos \theta}$$

D: اندازه بلور

L: طول موج تابش

θ : زاویه براگ

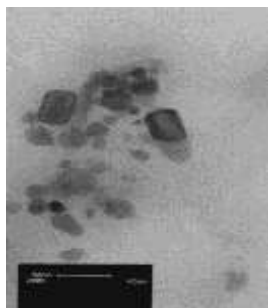
β : پهنای پیک در نصف ارتفاع



شکل ۲: الگوهای پراش پرتو اشعه ایکس (الف) نانوکامپوزیت کوپلی ایمید/سیلیکا ۱۵ درصد وزنی (I)، نانوکامپوزیت کوپلی ایمید/سیلیکا ۲۰ درصد وزنی (II) و (ب) سیلیکا خالص.

۳-۵- بررسی نانوکامپوزیت کوپلی ایمید / سیلیکا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

TEM به عنوان یک ابزار مفید و سودمند، ابعاد نانوذرات و یکنواختی پراکندگی نانوذرات را در شبکه پلیمر نشان می‌دهد. این طبیعی است که پراکندگی یکنواخت نانوذرات در شبکه پلیمر بهترین نتیجه است که می‌توان به آن دست یافت. شکل ۳ تصویر TEM نانوکامپوزیت ۱۵ درصد وزنی را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود نانوذرات به خوبی در ماتریس پلیمر پخش شده‌اند. از آنجا که ذرات به شکل کروی هستند می‌توان گفت برهم‌کنش نسبتاً قوی بین ماتریس پلیمر و نانوذرات سیلیسیم دی‌اکسید مسئول شکل کروی نانوذرات هستند.



شکل ۳: تصویر TEM نانوکامپوزیت ۱۵ درصد وزنی.

۳-۶- آنالیز وزن سنجی (TGA) نانوکامپوزیت کوپلی ایمید / سیلیکا

جهت بررسی پایداری حرارتی نانوکامپوزیت پلی‌ایمید در حضور نانوذرات SiO_2 از آن TGA گرفته شد. نتایج TGA نانوکامپوزیت‌های ۱۵ و ۲۵ درصد وزنی سیلیکا با هم مقایسه شدند. نتایج نشان داد که پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش درصد وزنی نانوذره افزایش یافته است (جدول ۱). همچنین بازده ذغالی شدن نانوکامپوزیت‌های سنتز شده در مقایسه با گونه کوپلی‌ایمید متناظر بیشتر است. شکل ۴ نمودارهای TGA نانوکامپوزیت‌های پلی‌ایمید / سیلیکا ۱۵ و ۲۵ درصد وزنی را نشان می‌دهد.

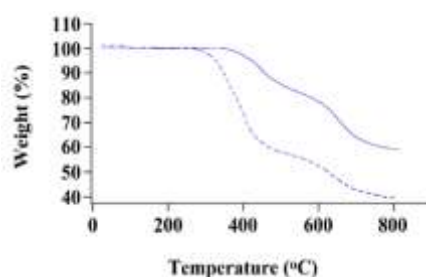
جدول ۱: خصوصیات گرمایی CoPI و نانوکامپوزیت‌های هیبرید CoPI ۱۵ و ۲۵ درصد وزنی.

Polymer	Decomposition Temperature (°C)		Char Yield ³ (%)	T _g (°C) ⁴	LOI ⁵
	T ₅ ¹	T ₁₀ ²			
CoPI	311	348	37.2	141	32.4
CoPI/SiO ₂ 15 wt%	364	373	40.0	154	33.5
CoPI/SiO ₂ 25 wt%	412	429	59.4	168	41.3

^۱ دمایی که در آن ۵٪ افت وزن به وسیله TGA ثبت شده است، ^۲ دمایی که در آن ۱۰٪ افت وزن به وسیله

TGA ثبت شده است، ^۳ باقیمانده وزن در دمای ۸۰۰ °C، ^۴ دمای انتقال شیشه‌ای، ^۵ شاخص محدودیت

اکسیژن محاسبه شده در بازه زغالی در دمای ۸۰۰ °C



شکل ۴: ترموگرامهای TGA نانوکامپوزیت های CoPI ۱۵ درصد وزنی (---) و ۲۵ درصد وزنی (—).

۳-۷- بررسی هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت پلی‌ایمید/سیلیکا

میزان هدایت الکتریکی برای نانوکامپوزیت سنتز شده با روش امپدانس الکتروشیمیایی محاسبه گردید. جدول ۲ مقاومت و هدایت الکتریکی بدست آمده را نشان می‌دهد. با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا مقاومت کاهش یافته و به تبع آن هدایت الکتریکی افزایش یافته است.

جدول ۲: مشخصات هدایت الکتریکی کوپلی ایمید سولفون شده و نانوکامپوزیت‌ها.

Materials	Resistance (Ω)	Electrical conduction (S)
CoPI	6.42	1.6×10^{-1}
CoPI/SiO ₂ 15 wt%	90.38	1.1×10^{-2}
CoPI/SiO ₂ 20 wt%	75.00	1.3×10^{-2}
CoPI/SiO ₂ 25 wt%	69.16	1.4×10^{-2}

۳-۸- نتایج آزمون مقاومت هیدرولیزی

در آزمون مقاومت هیدرولیزی همانگونه معیار سنجش از دست دادن مقاومت ساختار در برابر هیدرولیز، از بین رفتن انعطاف پذیری در مقابل خمش می باشد. برای انجام این آزمون نمونه‌ها در آب بدون یون ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد. در جدول ۳ میزان مقاومت غشاء‌ها در برابر هیدرولیز برحسب ساعت گزارش شده است.

جدول ۳: پایداری در برابر آب کوپلی ایمید سولفونه شده و نانوکامپوزیت‌ها.

Materials	Hydrolysis resistance
CoPI	۴۲
CoPI/SiO ₂ 15 wt%	۵۸
CoPI/SiO ₂ 20 wt%	۶۶
CoPI/SiO ₂ 25 wt%	۷۱

۳-۹- درجه سولفونه شدن

درجه سولفونه شدن در نمونه‌های مختلف به وسیله آنالیز عنصری محاسبه گردید. آنالیز عنصری امکان بدست آوردن اطلاعات کمی در مورد کربن، هیدروژن، نیتروژن و سولفور در نمونه‌ها را فراهم می‌کند. درجه سولفونه شدن در نانوکامپوزیت‌ها از معادله زیر بدست آمد:

$$DS = S_a/S_t \times C_t/C_a$$

که در آن S و C به ترتیب درصدهای گوگرد و کربن بدست آمده از آنالیز (زیروند a) و محاسبه شده (زیروند b) برای نانوکامپوزیت ۱۰۰ درصد سولفونه را نشان می‌دهند. جدول ۴ درصد سولفونه شدن کوپلی‌ایمید و نانوکامپوزیت ۲۰ درصد وزنی را نشان می‌دهد.

جدول ۴: درجه سولفونه شدن کوپلی‌ایمید و نانوکامپوزیت ۲۰ درصد وزنی.

Materials	Degree of sulfonation (%)
CoPI	66.4
CoPI/SiO ₂ 20 wt%	66.8

در مقایسه با کارهای انجام شده قبلی در زمینه تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌ایمید/سیلیکا، در این پژوهش نتایج قابل‌قیاسی از لحاظ پایداری حرارتی، هدایت الکتریکی و مقاومت هیدرولیزی با روش سنتز آسان‌تر بدست آمد [۱۳، ۱۰، ۶].

۴- نتیجه‌گیری

نتیجه‌نهایی این تحقیق سنتز یک سری از نانوکامپوزیت‌های جدید کوپلی‌ایمید/SiO₂ با درصدهای مختلف می‌باشد. بررسی‌های طیف‌سنجی FT-IR، تفاوت میان کوپلی‌ایمید خالص و نانوکامپوزیت آن را با ایجاد پیک‌های جدید در نواحی ۸۱۹ و cm⁻¹ ۱۱۱۸ که مربوط به حضور SiO₂ می‌باشد را نشان داد. توزیع مناسب، شکل تقریباً کروی SiO₂ و اندازه نانوذرات با تصویر

برداری TEM اثبات شد. بررسی پایداری حرارتی کوپلی‌ایمید خالص و نانوکامپوزیت‌های سنتز شده نشان داد که مقاومت حرارتی پلی‌ایمید در حضور نانوذرات SiO₂ افزایش می‌یابد. داده‌های حاصل از روش امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش درصد نانوذره مقاومت الکتریکی نانوکامپوزیت کاهش یافته، لذا هدایت الکتریکی در این مواد افزایش می‌یابد.

۵- مراجع

- [1] D. Ding, X. Yan, X. Zhang, Q. He, B. Qiu, D. Jiang, H. Wei, J. Guo, A. Umar, L. Sun, Q. Wang, M.A. Khan, D. P. Young, X. Zhang, B. Weeks, T. C. Ho, Z. Guo and S. Wei, *Superlattices Microstruct.* **85** (2015) 305.
- [2] M. S. Seyed Dorraji, M. H. Rasoulifard, M. H. Khodabandeloo, M. Rastgouy-Houjaghan and H. Karimi Zarajabad, *Appl. Surf. Sci.* **366** (2016) 210.
- [3] M. Joshi, B. Adak and B. S. Butola, *Prog. Mater. Sci.* **97** (2018) 230.
- [4] F. Faraguna, E. Vidovic and A. Jukic, *Eur. Polym. J.* **84** (2016) 218.
- [5] B. Singh, R. A. Doong, D. S. Chauhan, A. K. Dubey and Anshumali, *Mater. Chem. Phys.* **205** (2018) 462.
- [6] Y. J. Kim, J. H. Kim, S. W. Ha, D. Kwon and J. K. Lee, *RSC Adv.* **4** (2014) 43371.
- [7] F. Nemati and S. Sabaghian, *J. Of Applied Chemistry*, **47** (1397) 119, in Persian.
- [8] J. Qian, G. Cheng, H. Zhang and Y. Xu, *J. Polym. Res.* **18** (2011) 409.
- [9] V. Bounor-Legare and P. Cassagnau, *Prog. Polym. Sci.* **39** (2014) 1473.
- [10] G. Ragosta and P. Musto, *Express Polym. Lett.* **3** (2009) 413.
- [11] S. Khostavan, M. Fazli, A. Omrani, M. Ghorbanzadeh Ahangari and Y. Rostamian, *J. Of Applied Chemistry*, **52** (1398) 35, in Persian.
- [12] Z. Molaee, M. Hamzehlooian, K. Ghasemi and F. Soleimani, *J. Of Applied Chemistry*, **52** (1398) 105, in Persian.
- [13] W. J. Bae, M. K. Kovalev, F. Kalinina, M. Kim and C. Cho, *Polymer* **105** (2016) 124.
- [14] Y. Wang, S. Wang, J. Fang, L. X. Ding and H. Wang, *J. Membr. Sci.* **537** (2017) 248.
- [15] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Beland, L. M. Ilharco and M. Pagliaro, *Chem. Rev.* **113** (2013) 6592.
- [16] C. H. Lee, S. Y. Hwang, J. Y. Sohn, H. B. Park, J. Y. Kim and Y. M. Lee, *J. Power Sources* **163** (2006) 339.
- [17] S. Rafiq, Z. Man, A. Maulud, N. Muhammad and S. Maitra, *Sep. Purif. Technol.* **90** (2012) 162.
- [18] Y. Shiina and A. Morikawa, *React. Funct. Polym.* **71** (2011) 85.
- [19] J. Fang, X. Guo, S. Harada, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, *Macromolecules* **35** (2002) 9022.
- [20] Z. Hu, Y. Yin, K. Okamoto, Y. Moriyama and A. Morikawa, *J. Membr. Sci.* **329** (2009) 146.
- [21] N. Asano, K. Miyatake and M. Watanabe, *Chem. Mater.* **16** (2004) 2841.

- [22] Z. Yao, Z. Zhang, M. Hu, J. Hou, L. Wu and T. Xu, *J. Membr. Sci.* **547** (2018) 43.
- [23] R. P. Pandey and V. K. ShahI, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 14375.
- [24] B. R. Einsla, Y. S. Kim, M. A. Hickner, Y. T. Hong, M. L. Hill, B. S. Pivovar and J. E. McGrath, *J. Polym. Chem. Part A* **42** (2004) 862.
- [25] M. A. Pasha and V. P. Jayashankara, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **17** (2007) 621.