



قوه قضائیه

سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

# گواهی نامه ثبت اختراع



۰۲۷۱۹۸ الف/۸۹

## شخصات مالک:

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

## شخصات مخترع:

زهرا طباطبائی یزدی به شماره ملی ۰۹۴۴۷۷۲۳۹۰ به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران  
شهرام مهدی پورعطائی به شماره ملی ۰۰۴۵۹۱۷۱۶۷ به نشانی کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

عنوان اختراع: تهیه فیلم و بودر پلی (اتر امید) گرما-مقاوم با انحلال پذیری بهبود یافته

## طبقه بندی بین المللی:

## حق تقدم:

شماره و تاریخ اظهار نامه اصلی:

عمل ثبت:

مدت حمایت: ۲۰ سال از تاریخ ۱۳۹۲/۱۰/۲۵ تا ۱۴۱۲/۱۰/۲۵  
شماره و تاریخ ثبت اظهار نامه: ۱۳۹۲۵۰۱۴۰۰۰۳۰۴۸۶ - ۱۳۹۲/۱۰/۲۵  
شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۲/۱۲/۱۴ - ۸۴۳۱۶

اداره کل مالکیت صنعتی  
رئیس اداره ثبت اختراعات

مهرداد الیاسی

تایخ: ۹۳۰۷

امضاء:

۹۳۰۷

\* تمام گواهی نامه، توصیف اوفا، خلاصه توصیف و نشر

\* در صورت تعدد مخترمین، مالکین و یا تغییرات، مراتب شرح مندرج در دفتر گواهی نامه می باشد.



پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

عنوان:

تهیه فیلم و پودر پلی (اتر ایمید) گرما- مقاوم

با انحلال پذیری بهبود یافته

اسامی پدیدآوردگان:

شهرام مهدی پور عطایی

زهرا طباطبایی یزدی

و پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

محل کار:

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

## توصیف اختراع:

### ۱- زمینه فنی اختراع:

امروزه پلیمرهای مهندسی با کارایی بالا در گستره‌ی وسیعی از صنایع جایگاه بسیار مهمی را به خود اختصاص داده‌اند و در موارد متعددی نیز جایگزین انواع فلزات، شیشه و سرامیک شده‌اند. استفاده از مواد پلیمری در برخی موارد با مشکلاتی از جمله مقاومت حرارتی کم، پایداری شیمیایی و ابعادی نامناسب، و استحکام مکانیکی پایین در برابر تنش‌ها و فشارهای اعمالی در حین سرویس دهی همراه است. در نتیجه استفاده از مواد پلیمری در برخی صنایع، علی‌رغم مزیت‌هایی نسبی ممکن است آن‌ها را با مشکلات و محدودیت‌هایی مواجه سازد. یکی از انواع پلیمرهای مهندسی با کارایی بالا، پلی‌ایمیدها هستند که جزو پلیمرهای مقاوم حرارتی دسته‌بندی می‌شوند. در واقع پلی‌ایمیدها به دلیل برخورداری از ترکیب جالب توجهی از خواص حرارتی، فیزیکی- مکانیکی و شیمیایی کاربردهای بسیار متنوع و روزافزونی در صنایع یافته‌اند. برخی از کاربردهای آن‌ها عبارتند از صنایع الکترونیک و میکروالکترونیک، صنایع پتروشیمیایی، صنایع خودروسازی و هوافضا، صنایع عایق‌سازی و غیره.

یکی از انواع پلی‌ایمیدها، کوپلیمرهای پلی‌(اترایمید)ی هستند که به دلیل داشتن برخی از ویژگی‌های منحصر بفرد از جمله انحلال پذیری بهتر و فراورش آسان‌تر در کنار سایر خصوصیات ذاتی و بسیار مطلوب پلی‌ایمیدها، در چند دهه‌ی اخیر مورد استقبال بسیاری از محققان، پژوهشگران و صنعت‌گران قرار گرفته‌اند.

### ۲- مشکلات فنی و اهداف مورد نظر:

با وجود مزیت‌های فراوان پلی‌ایمیدها نظیر مقاومت حرارتی بسیار خوب، استحکام مکانیکی زیاد و پایداری شیمیایی و ابعادی و طول عمر مناسب، تحقیقات گسترده‌ای به منظور مرتفع کردن برخی

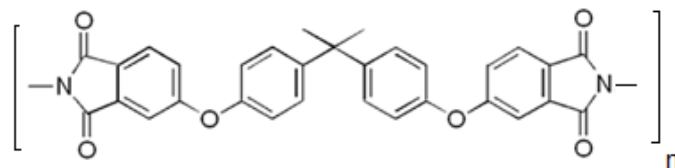
از محدودیت‌های استفاده از آنها از جمله دمای انتقال شیشه ای بسیار بالا، انحلال پذیری خیلی کم و فرایند پذیری نامناسب، انجام گرفته است. یکی از راه حل های پیشنهاد شده برای کم کردن این محدودیت وارد کردن گروه های انعطاف پذیر و یا حجیم در ساختار شیمیایی آن ها و تهیه کopolymerهای آن می باشد که این کار اغلب با طراحی ملکولی و سنتز مونومرهای سازندهی آن ها انجام می‌گیرد.

پلی ایمیدهایی که به عنوان جایگزین برای فلزها و آلیاژهای فلزی و یا انواع دیگر مواد پلیمری در صنایع گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرند باید از ویژگی‌های خاصی با توجه به نوع کاربردها برخوردار باشند. برای مثال پلی ایمیدهایی که در صنایع الکترونیک و میکروالکترونیک برای ساخت مدار چاپی، روکش سیم و کابل، لایه‌های عایق الکتریکی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند باید دارای ویژگی‌هایی از جمله مقاومت حرارتی و اکسیداسیونی بسیار بالا، هدایت الکتریکی و ثابت دی الکتریک پایین، استحکام مکانیکی و در عین حال چقرمگی و انعطاف پذیری بسیار مناسب، و همچنین ضریب انبساط حرارتی کم باشند. برای سایر کاربردهای متداول پلی ایمیدها نیز اغلب چنین ویژگی‌هایی مورد نیاز است که استفاده از چنین ویژگی‌های مطلوبی نیازمند انحلال پذیری و فرایند پذیری مناسب پلی ایمیدها به منظور استفادهی ممکن و آسان از آنها در صنایع یاد شده می باشد.

هدف از اصلاح شیمیایی انجام شده در این اختراع بر روی ساختار ملکولی پلی ایمیدها، افزایش انحلال پذیری و فرایند پذیری آنها به منظور امکان تبدیل آسان آنها به انواع قطعات، فیلم ها و صفحات با شکل و ابعاد مورد نظر در کاربردهای مختلف است. خلاقیت و نوآوری انجام شده در این اختراع طراحی مونومر دی آمین با وارد کردن گروه های عاملی به منظور بهبود انحلال‌پذیری و فرایند‌پذیری و در عین حال حفظ پایداری حرارتی و استحکام مکانیکی پلیمر نهایی می‌باشد که این کار با وارد کردن متوالی گروه‌های اتری و حلقه‌های فنیلی به صورت متقارن در موقعیت‌های پاراسبست به اتم نیتروژن در حلقه‌ی پیریدین در ساختمان شیمیایی مونومر دی‌آمین می‌باشد.

### ۳- وضعیت دانش پیشین:

پلی ایمیدها اغلب به دلیل برهم‌کنش‌های بسیار قوی درون و برون ملکولی مربوط به گروه‌های ایمیدی قابلیت انحلال پذیری و فراورش مطلوبی ندارند که همین امر موجب محدودیت برخی از کاربردهای بالقوه‌ی آن‌ها می‌گردد. بنابراین می‌توان از انواع کوپلیمرهای ایمیدی به عنوان جایگزینی برای پلی ایمیدهای خالص استفاده کرد. یکی از انواع این پلیمرها، پلی (اتر ایمید) ها هستند. پلی اتر ایمیدها ترموپلاستیک‌هایی چقرمه و انعطاف پذیر هستند با ساختار کلی زیر:



این پلیمرها نخستین بار در سال ۱۹۸۲ در شرکت جنرال الکتریک با نام تجاری اولتم (Ultem) تولید شدند. حضور گروه‌های اتر در ساختمان پلی ایمیدها موجب شد که در کنار حفظ ویژگی‌های کلیدی آن‌ها، فراورش آنها به روش مذاب امکان پذیر گردد. به همین دلیل پلی اتر ایمیدها توانستند وارد عرصه‌ی رقابت با بسیاری دیگر از ترموپلاستیک‌های مهندسی پایدار حرارتی متداول از جمله پلی سولفون‌ها، پلی فنیلن سولفیدها و پلی کتون‌ها شوند. دلایل رشد سریع تولید و کاربرد آن‌ها در صنایع مختلف استحکام کششی بسیار خوب بدون استفاده از تقویت کننده‌ها، پایداری در برابر هیدرولیز، مقاومت در برابر شعله و شدن و آزادسازی بسیار کم ترکیبات آلی فرار همراه با بسیاری دیگر از ویژگی‌های یاد شده‌ی پلی ایمیدها می‌باشد. انحلال پذیری بهتر و دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر پلی (اتر-ایمید)ها به دلیل انرژی چرخشی پایین حول پیوند اتری می‌باشد که این امر موجب کاهش انرژی لازم برای شروع حرکت‌های سگمندی زنجیرهای پلیمری می‌شود. پلی (اتر-ایمید)ها اغلب دارای ساختار آمورف بوده و مواد شفاف هستند که نسبت به نور فرابنفش و پرتوهای یونیزه کننده مقاوم هستند و علاوه بر صنایع الکترونیک و میکروالکترونیک، در صنایع خودروسازی، صنایع هوافضا، و بسیاری از کاربردهای دیگر از جمله در ساخت غشاها جداسازی گاز،

عایق‌های الکتریکی، چسب‌ها و رزین‌های مقاوم حرارتی، تجهیزات پزشکی و دارویی، میکروویو و تجهیزات آشپزخانه مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر این از الیاف پلی(اترایمید)ی در ساخت لباس آتش‌نشان‌ها و رانندگان اتومبیل‌های مسابقه، لوازم داخلی هواپیما و غیره استفاده می‌شود.

به طور کلی می‌توان گفت گروه‌های اتری سهم زیادی در بهبود فرایندپذیری و جریان مذاب پلی(اترایمید)ها دارند. پلیمرهای شامل گروه‌های اتری، دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر و انعطاف‌پذیری بیشتری نسبت به پلیمرهای فاقد این گروه‌ها دارند که ترکیب این دو ویژگی با یکدیگر نقش بسیار مهمی در فرایندپذیری مطلوب آن‌ها ایفا می‌کند.

برای تهیه‌ی پلی(اترایمید) دو روش کلی وجود دارد که عبارتند از: الف) وارد کردن گروه‌های اتری در ساختار شیمیایی مونومرهای اولیه و ب) استفاده از مونومرهای حاوی گروه‌های اتری همراه با مونومرهای معمول در سنتز پلی‌ایمیدها و یا به اصطلاح کوپلیمریزاسیون.

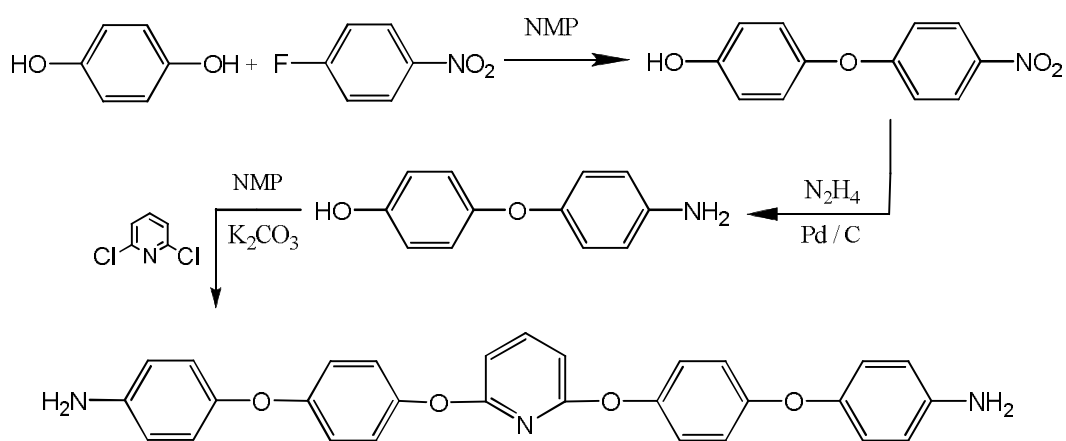
وارد کردن گروه‌های اتری در ساختمان مونومرهای اولیه نسبت به روش کوپلیمریزاسیون مزیت‌هایی دارد که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به طراحی مطلوب و مورد نظر ساختار مونومرها و در نتیجه پلیمر نهایی، کنترل دقیق‌تر بر روی میزان گروه‌های اتری و مکان قرارگیری آن‌ها در زنجیرهای ایمیدی و نظم بیشتر در قرارگیری گروه‌های اتری در واحدهای تکرار شونده‌ی زنجیرهای پلیمری اشاره کرد.

در این اختراع از روش اول یعنی وارد کردن گروه‌های اتری در ساختمان ملکولی مونومر دی‌آمین استفاده شد. در مرحله‌ی بعد با استفاده از مونومر دی‌آمین تهیه شده و دی‌انیدرید تجاری پلی(اترایمید) مربوطه با ساختار کاملاً جدید که قبلاً در مقالات و متون گزارش نشده تهیه گردید.

#### ۴- ارائه راه حل :

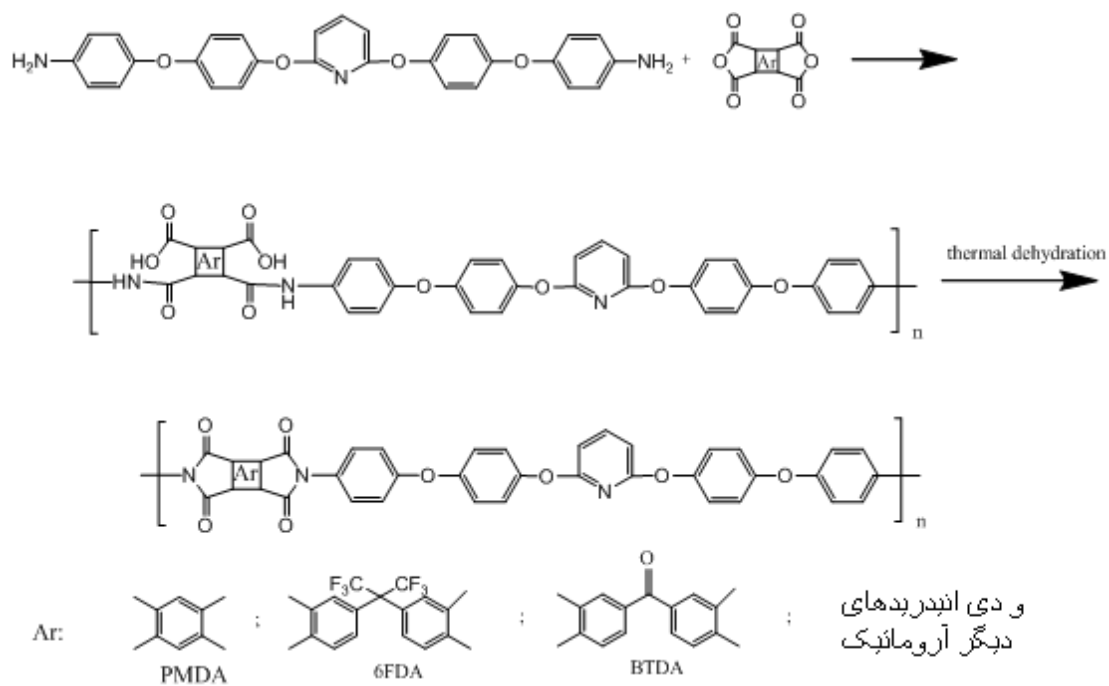
برای تهیه‌ی پلی(اترایمید) انحلال‌پذیر و قابل فراورش مورد نظر، در ابتدا مونومر دی‌آمین به شرح زیر سنتز شد: در مرحله اول از واکنش میان ۱-فلوئورو-۴-نیتروبنزن هیدروکینون ترکیب ۴-

(۴-آنیتروفنوکسی) فنول تهیه شد. از واکنش احیای این ترکیب با استفاده از هیدرازین هیدرات در حضور کاتالیزور پالادیم، با تبدیل گروه‌های نیترو به آمین، ترکیب ۴-(۴-آمینوفنوکسی) فنول سنتز شد. در مرحله‌ی بعد، از واکنش ترکیب ۴-(۴-آمینوفنوکسی) فنول با ۲-دی‌کلرو پیریدین مونومر دی‌آمین مورد نظر تهیه شد. تکنیک‌های طیف‌سنجی FTIR و HNMR برای اطمینان از سنتز ترکیبات واسطه و دی‌آمین نهایی مورد استفاده قرار گرفت و نتایج حاصل از آن‌ها سنتز موفق ترکیبات ذکر شده را تأیید کرد.



از واکنش پلیمریزاسیون تراکمی دی‌آمین سنتز شده با مونومر دی‌انیدرید تجاری هگزا فلئوئوروایزوپروپیلیدین دی‌فتالیک انیدرید (۶FDA)، و سایر دی‌انیدریدهای آروماتیک در حلال N,N-دی‌متیل استامید (DMAC)، محلول پلی‌(آمیک اسید) تهیه شد. این محلول به بشر حاوی آب مقطر انتقال یافت و رسوب‌های پلی‌(آمیک اسید) با استفاده از قیف بوختر صاف و با آب مقطر گرم شستشو داده شد. برای انجام واکنش ایمیدی شدن به روش حرارتی، پس از خشک شدن کامل رسوب‌های پلی‌(آمیک اسید) در آون خلا در دمای ۵۰°C، محلول‌های ۱۰ تا ۱۵ درصد وزنی از آن‌ها در حلال DMAC تهیه شد و پس از اینکه به وسیله صافی‌های سرسرنگی کاملاً صاف شدند بر روی قطعات شیشه‌ای مناسب قالب‌ریزی شد و چرخه‌ی پخت حرارتی زمان‌بندی شده بر روی آن‌ها انجام شد. به این صورت که: حدود ۴ ساعت در دمای ۶۰°C، یک ساعت در دمای ۱۲۰°C، یک ساعت در دمای ۱۶۰°C و ۱/۵ ساعت در دمای ۳۰۰°C در آون حرارتی در اتمسفر هوا قرار گرفتند. پس از اتمام چرخه‌ی پخت حرارتی، ظروف شیشه‌ای درون حمام آب غوطه‌ور شدند و فیلم

پلی(اترایمید)ی به راحتی از سطح آن‌ها جدا شد. برای تهیه‌ی پودر پلی‌ایمیدی از واکنش ایمیدی شدن شیمیایی با استفاده از معرف آب‌گیر استیک انیدرید و کاتالیزور پیریدین استفاده شد. به این منظور ابتدا محلول‌های ۱۵-۱۰٪ پلی(آمیک اسید) در حلال DMAC تهیه شد و سپس استیک انیدرید و پیریدین با نسبت حجمی ۱:۲ به آن اضافه شد و محلول‌های حاصل به مدت ۶ ساعت در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  در شرایط رفلکس قرار گرفت. پس از اتمام زمان واکنش محلول حاصل به یک بشر حاوی متانول و آب مقطر با نسبت حجمی ۱:۲ اضافه شد و پودرهای پلی(اترایمید) با استفاده از قیف بوختر صاف شد و در آون خلا با دمای  $120^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود.



پلی(اترایمید)های تهیه شده دارای ویژگی‌های بسیار مطلوب حرارتی، مکانیکی، فیزیکی، نوری و غیره می‌باشد که در ادامه به ذکر برخی از آن‌ها پرداخته می‌شود.

در جدول زیر فرمولاسیون مورد استفاده و دمای انتقال شیشه‌ای و گرانشی درونی پلی‌ایمید تهیه شده گردآوری شده است.



دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	گرانروی درونی (dL/gr)	دی‌انیدرید (gr)	دی آمین (gr)	فرمولاسیون
۲۵۸	۰/۶۶	۰.۷۴	۰.۸	۱

## ۵- مزایای اختراع

پلی (اتر ایمید)های تهیه شده دارای مزایای بسیار مطلوبی نسبت به انواع تجاری موجود دارند. از جمله این ویژگی‌های جالب توجه می‌توان به انعطاف پذیری بسیار عالی، حلالیت و فرآیندپذیری بهبود یافته و دمای انتقال شیشه‌ای و نرم‌شدگی پایین‌تر اشاره کرد. وجود ترکیبی از این ویژگی‌های مناسب پلی(اتر ایمید)های تهیه شده را به گزینه‌ای مناسب جهت استفاده در کاربردهای صنعتی متداول پلی‌ایمیدها تبدیل می‌کند.

## ۶- روش اجرایی بکارگیری اختراع:

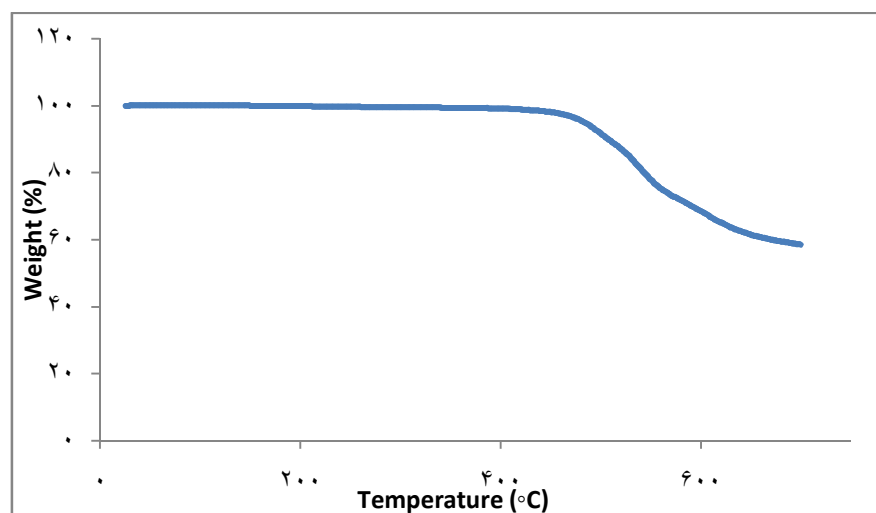
برای استفاده از پلی‌ایمید تهیه شده در صنایع الکترونیک به عنوان مدار چاپی و یا به عنوان غشاهای جداسازی گاز در صنایع پتروشیمیایی باید ابتدا آن را در حلال‌های مناسب با درصد وزنی مشخص حل کرده و سپس به روش قالب‌ریزی بر روی صفحات کاملاً تخت و مناسب فیلم‌هایی با ضخامت و ابعاد مورد نظر تهیه کرد. برای استفاده از آن به عنوان قطعات ساختاری در صنایع خودروسازی و هوافضا می‌توان آن‌ها را به صورت محلولی و یا به روش مذاب فرآوری کرد. علاوه بر این می‌توان از روش قالب‌گیری پودری نیز برای تهیه‌ی برخی قطعات صنعتی استفاده کرد.

## ۷- کار برد صنعتی:

همانطور که پیشتر ذکر شد پلی‌ایمیدها به دلیل داشتن ترکیبی از خواص بسیار مطلوب به عنوان یکی از پلیمرهای مهندسی و با کارایی بالا در کاربردهای بسیار وسیعی از صنایع گوناگون جایگاه بسیار مهمی را به خود اختصاص داده‌اند. پلی‌اترایمید) سنتز شده با توجه به پایداری حرارتی و خواص مکانیکی بسیار عالی، شفافیت نوری مطلوب و انعطاف‌پذیری و انحلال‌پذیری بسیار مناسب قابلیت استفاده در صنایعی که به مقاومت حرارتی بسیار زیاد و در عین حال استحکام مکانیکی بالا نیازمندند، از جمله در صنایع الکترونیک و میکروالکترونیک، خودروسازی و هوافضا و همچنین پتانسیل استفاده به عنوان غشاهای جداسازی گاز را دارد.

## ۸- توضیح اشکال، نقشه‌ها و نمودارها

۱- از مزایای پلی‌ایمید تهیه شده در این اختراع پایداری حرارتی بسیار مطلوب آن در اتمسفر هوا است به نحوی که تا دمای  $430^{\circ}\text{C}$  "کاملاً" پایدار بوده و افت وزنی محسوسی نداشت.



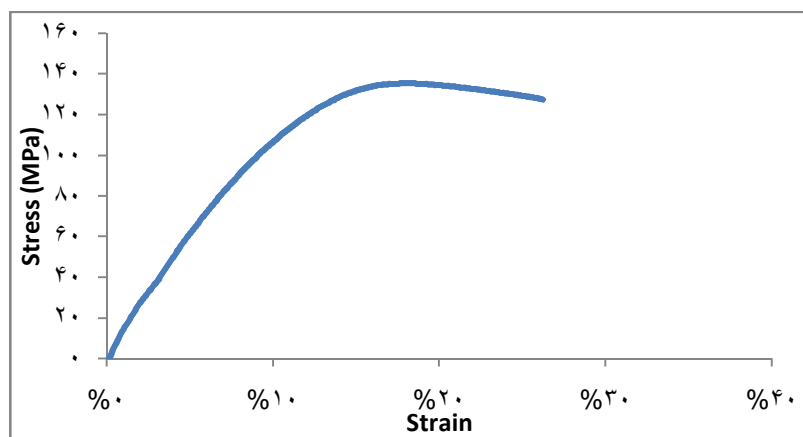
۲- قابلیت انحلال‌پذیری پلی‌اترایمید) تهیه شده تا حد مطلوبی در حلال‌های متداول مورد استفاده برای فرآورش پلی‌ایمیدها بهبود یافته است.

حلال							پلیمر
m-cresol	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMF	THF	DMSO	DMAc	NMP	
++	+	++	+	++	++	++	PI- $\gamma$ FDA

در این جدول علامت ++ به معنای انحلال‌پذیر در دمای اتاق و علامت + به معنی انحلال‌پذیر در حضور حرارت است.

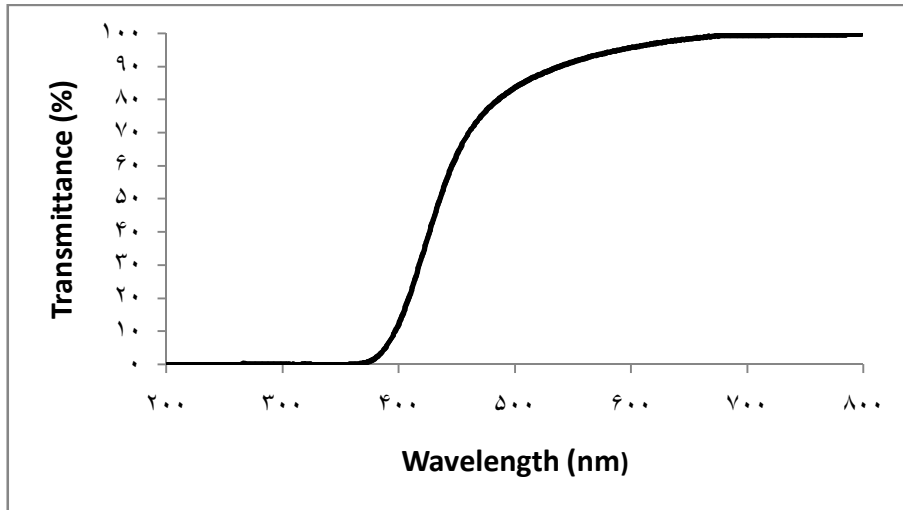
۳- فیلم پلی‌ایمیدی خواص مکانیکی (استحکام مکانیکی و مدول کششی و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست) بسیار مطلوبی را در آزمون کشش نشان داد (طبق استاندارد ASTM- D

(۸۸۲)



نمونه	مدول کششی (MPa)	استحکام کششی (MPa)	کرنش در شکست (%)
PI- $\gamma$ FDA	۱/۲۲	۱۳۵/۰.۴	۲۷/۴

۴- فیلم پلی‌ایمیدی تهیه شده دارای شفافیت نوری مناسبی در ناحیه‌ی مرئی-فرابنفش هستند.



در این اختراع پلی اتر ایمیدهای گرما-مقاوم با انحلال پذیری بهبود یافته تهیه شد. با توجه به محدودیت انحلال و فراورش پذیری اینگونه پلیمرها در صنعت، تهیه‌ی کوپلیمرهای پلی‌ایمیدی و یا طراحی ساختمان ملکولی از طریق سنتز مونومرهای جدید حاوی گروه‌های حجیم و یا گروه‌های عاملی انعطاف‌پذیر پیشنهاد می‌شود. در این اختراع ابتدا مونومر دی‌آمین متشکل از گروه‌های عاملی متناوب اتری و حلقه‌های فنیلی و همچنین یک حلقه‌ی پیریدین سنتز شد و سپس پلی‌(اثر - ایمید)ی با ساختمان ملکولی کاملاً جدید بر پایه‌ی مونومر دی‌آمین سنتز شده و دی‌انیدرید تجاری به دو صورت فیلم و پودر تهیه شد. برای ساخت این پلی‌(اثر ایمید)ها روش متداول دو مرحله‌ای که اغلب برای تهیه‌ی پلی‌ایمیدها به کار می‌رود، مورد استفاده قرار گرفت. به این ترتیب که در مرحله-ی اول، از واکنش پلیمری شدن تراکمی مونومرها در حالت محلولی، پیش پلیمر پلی‌(آمیک اسید) حاصل می‌شود و در مرحله‌ی بعدی با تشکیل حلقه‌های ایمیدی همزمان با حذف ملکول آب طی واکنش پخت حرارتی و یا شیمیایی، پلی‌(آمیک اسید) به پلی‌(اثر ایمید) تبدیل می‌گردد. آزمون‌های مربوط به پایداری حرارتی، خواص مکانیکی، ضریب انبساط حرارتی، شفافیت نوری، جذب آب و حلالیت نشان داد که پلی‌ایمیدهای حاصل به صورت فیلم و یا پودر قابلیت استفاده در بسیاری از کاربردهای یاد شده بخصوص در صنایع الکترونیک و میکروالکترونیک، خودروسازی و هوافضا و نیز تولید غشاهای جداسازی گاز را دارا می‌باشند.