# سنتز و مشخصه‏یابی پلی‏(آمیک اسید) بر پایه مونومرهای پارافنیلن دی‏آمین و بیس(فتالیک دی انیدرید)

# محمد صادق صالحی، ایرج امیری امرایی\*، مهرزاد مرتضایی، حسن فتاحی

# پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

Iraj\_amiri@yahoo.com٭

**چکیده**

در این پژوهش ابتدا پلی‏آمیک اسید بر پایه مونومرهای پارافنیلن دی‏آمین و بیس(فتالیک دی انیدرید) تحت شرایط مختلف سنتز شدند. تشکیل ساختار شیمیایی پلی(‏آمیک اسید) با استفاده از روش‏های طیف سنجی FTIR و NMR مورد بررسی قرار گرفت که نتایج این آنالیزها تشکیل ساختار پلی(‏آمیک‏اسید) به عنوان پیش‏ماده پلی‏ایمید را تایید نمودند. سپس قابلیت فیلم شوندگی نمونه‏های سنتز شده بررسی شد و حلالیت پلی(‏آمیک اسید)های سنتز شده توسط آزمون حلالیت در حلال‏های مختلف اندازه‌گیری شد و مشخص گردید که پلی(‏آمیک اسید)های سنتز شده در حلال دی‏متیل‏استامید و بدون انجام ایمیدیزاسیون شیمیایی در محلول، بهترین قابلیت فیلم شدن را دارا می‏باشند. همچنین ویسکوزیته پلی‏(آمیک اسید)های سنتز شده توسط روش ویسکومتری و با ویسکومتر آبلود اندازه‏گیری شد و نتایج نشان داد که با افزایش زمان سنتز، ویسکوزیته افزایش پیدا می‏کند که معیاری از افزایش جرم مولکولی می‌باشد.

**کلید واژگان**: پلی‏(آمیک اسید)، پارافنیلن‏دی‏آمین، بیس(فتالیک‏دی‏انیدرید)، ویسکومتری

**1- مقدمه**

پلی‏ایمیدها به دلیل خواص منحصر به فردی نظیر؛ خواص مکانیکی مناسب، مقاومت حرارتی عالی و مقاومت شیمیایی خوب مورد توجه هستند. فهرست کاربردهای پلی‏ایمیدها بی‏پایان است و هنوز هم با افزایش تقاضا در فنون پیشرفته به تعداد آنها اضافه می‏شود. صنعت هوافضا به عنوان مهمترین استفاده کننده از پلی‏ایمیدها مطرح می‏باشد. اما به عنوان چند مثال می‏توان گفت که پلی‏ایمیدها علاوه بر کاربرد در صنعت هوافضا، در اسکلت و بدنه اتومبیل‏ها، مدارهای الکتریکی، عایق‏ها، الیاف، پوشش‏های محافظ و قطعات راکتور اتمی نیز استفاده می‏شوند]1[.

به طور کلی دو نوع روش پلیمریزاسیون تراکمی[[1]](#footnote-1) و افزایشی[[2]](#footnote-2) برای سنتز پلی­ایمید مورد توجه است، پلی­ایمیدهای تراکمی که به صورت پلیمرهای گرمانرم دارای زنجیربلند خطی به دست می­آیند، دارای ویسکوزیته مذاب بالا هستند که به موجب همین مساله برای قالب‏گیری رزین خالص و فرآیند ساخت نیاز به فشار و دماهای بالا دارند]2[.

روش‏های مختلفی برای سنتز پلی‏ایمیدهای گرمانرم استفاده می‏شود. این روش‏ها شامل سنتز مستقیم پلی‏ایمید با استفاده از روش ایمیدیزاسیون شیمیایی در محلول و روش تشکیل حد واسط پلی(‏آمیک‏اسید) و سپس تولید پلی‏ایمید با استفاده از ایمیدیزاسیون حرارتی می‏باشد]3[. روش سنتز پلی‏آمیک‏اسید به دلایلی نظیر امکان کنترل درجه ایمیدی شدن، توانایی ایجاد آمیزه با سایر پلیمرها و همچنین حلالیت بهتر نسبت به پلی‏ایمید نهایی، امکان فرآیندپذیری بهتری را برای ساخت قطعات مورد نظر را فراهم می‏کند]4[. از این رو، سنتز پلی‏(آمیک اسید)های جدید و بررسی شرایط سنتز و مشخصه‏یابی این رزین هدف از این پژوهش است.

**2- بخش تجربی**

**2-1- مواد شیمیایی استفاده شده**

در این پژوهش از مونومرهای بیس(فتالیک دی انیدرید) تهیه شده از شرکت **سنوا تک[[3]](#footnote-3) از کشور چین با خلوص 97% و مونومر پارافنیلن دی‏آمین تهیه شده از شرکت سیگما-آلدریچ[[4]](#footnote-4) آلمان با خلوص 97% استفاده گردید. همچنین از شتاب دهنده‏های تری‏فنیل‏فسفیت تهیه شده از مرک[[5]](#footnote-5) آلمان با خلوص 97%، استیک انیدرید تهیه شده از شرکت فلوکا[[6]](#footnote-6) با خلوص 98% و منومر پیریدین از شرکت مرک آلمان با خلوص %5/99 استفاده شد. همچنین از حلال‏های**-N‏متیل‏2-پیرولیدون تهیه شده از **شرکت دایجونگ کره جنوبی با خلوص %5/99 و حلال دی‏متیل استامید تهیه شده از شرکت مرک آلمان با خلوص 99% استفاده گردید.**

2-2- سنتز پلی(آمیک اسید)

در یک بالن(250میلی‏لیتر) سه دهانه مجهز به همزن مغناطیسی و با اعمال اتمسفر نیتروژن، مخلوطی از 10 میلی‏مول از پارافنیلن دی‏آمین و 45 میلی‏لیتر حلال (خشک شده توسط مولکولارسیو) را ریخته و در دمای محیط و برای مدت 5/0 ساعت تحت همزدن قرار داده شد تا دی‏آمین کاملا در حلال حل شود. سپس 10 میلی‏مول بیس(فتالیک دی‏انیدرید) را توسط دکانتور و به تدریج به محلول اضافه نموده و مخلوط حاصل تحت گاز نیتروژن در دمای محیط هم زده شد (جدول1).

جدول1: کدگذاری نمونه‏های پلی‏(آمیک اسید) سنتز شده

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| کد نمونه | مونومرهای مورد استفاده (نسبت استوکیومتری) | کاتالیست برای ایمیدیزاسیون شیمیایی | حلال |  | زمان واکنش (ساعت) |  |
| a-1 | p-PDA، BPDA (1:1) | - | NMP |  | 4 |  |
| b-1 | p-PDA، BPDA (1:1) | پیریدین، استیک انیدرید | DMAc |  | 4 |  |
| b-2 | p-PDA، BPDA (1:1) | پیریدین، تری‏فنیل فسفیت | DMAc |  | 4 |  |
| b-3 | p-PDA، BPDA (1:1) | استیک انیدرید، تری‏فنیل فسفیت | DMAc |  | 4 |  |
| b-4 | p-PDA، BPDA (1:1) | کلسیم کلراید، پیریدین، استیک انیدرید | DMAc |  | 4 |  |
| c-1 | p-PDA، BPDA (1:1) | **-** | DMAc |  | 2 |  |
| c-2 | p-PDA، BPDA (1:1) | **-** | DMAc |  | 3 |  |
| c-3 | p-PDA، BPDA (1:1) | **-** | DMAc |  | 4 |  |
| c-4 | p-PDA، BPDA (1:1) | **-** | DMAc |  | 8 |  |
| c-5 | p-PDA، BPDA (1:1) | **-** | DMAc |  | 16 |  |
| C-6 | p-PDA، BPDA (1:1) | **-** | DMAc |  | 24 |  |

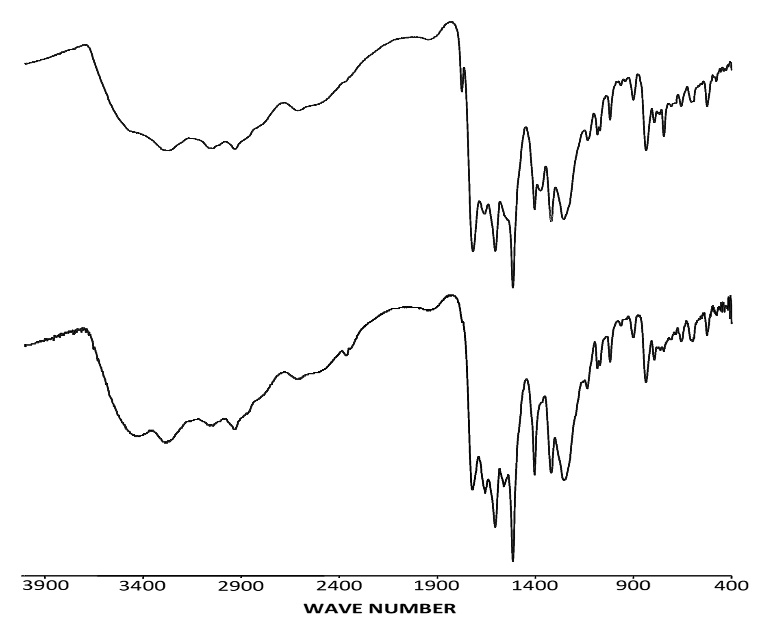
**با استفاده از دستگاه** FTIR **مدل** Nicolet 800 **ساخت شرکت** Thermo Fisher Scientific **از رسوب حاصل از نمونه‏های** C-1 **و** C-3 **طیف** IR **گرفته شد. همچنین با استفاده از دستگاه**(500MHz) NMR **ساخت شرکت** BRUKER **از رسوب حاصل از نمونه** C-3 **طیف** NMR **گرفته شد.**

قابلیت فیلم شدن و حلالیت پلی‏(آمیک اسید)های سنتز شده در جدول1 با استفاده از حلال‏های DMAc، NMP و THF مورد بررسی قرار گرفت. همچنین **ویسکوزیته نمونه‏های** C-1**،** C-2، C-3، C-4، C-5 **و** C-6 **با استفاده از ویسکومتر آبلود در حلال** DMAc **و با غلظت** dl/g **5/0 در دمای 30 درجه سانتیگراد اندازه‏گیری شدند.**

**3- نتايج و بحث**

**در ساختار ترکیب پلی(آمیک‏اسید) شماره** C-1 **که طیف** IR **آن در شکل2 نشان داده شده است، ارتعاشات کششی گروه کربوکسیل در نواحی 1720 و** cm**-11655 مشاهده می‏شود. پیک پهن در محدوده** cm**-13500 مربوط به گروه هیدروکسیل کربوسیلیک اسید می‏باشد. در ناحیه** cm**-1 3278 پیک مربوط به** N-H **آمیدی قابل مشاهده است. پیک‏های** cm**-12931 و 3062 مربوط به ارتعاشات گروه** C-H **آروماتیک می‏باشد و ارتعاشات نواحی** cm**-11780 دیده نمی‏شود که این الگوی طیفی تاییدی بر این است که در ساختار پلیمر حداکثر گروه‏های عاملی به صورت آمیک‏اسید وجود دارد و حلقه‏ی ایمیدی در ساختار تشکیل نشده است و یا به صورت درصد کمتری تشکیل شده است که این امر به نظر می‏رسد به دلیل زمان سنتز 2 ساعت بوده است.**

در طیف FTIR ترکیب پلی(آمیک‏اسید) C-3 (شکل2) نوارهای بلند در نواحیcm-1 1716 و cm-11657 مربوط به ارتعاشات کششی گروه‏های کربوکسیل می‏باشد. پیک پهن در محدوده cm-13500 مربوط به گروه هیدروکسیل کربوسیلیک اسید می‏باشد. در ناحیه cm-1 3274 پیک مربوط به N-H آمیدی قابل تشخیص می‏باشد. پیک‏های cm-12929 و 3061 مربوط به ارتعاشات گروه C-H آروماتیک می‏باشد. در این ساختار در ناحیهcm-1 1774 نوار کوچکی مشاهده می‏شود که مربوط به گروه کربونیل ایمیدی می‏باشد که نشان‏دهنده این است درصد جزیی از حلقه‏های ایمیدی در ساختار پلیمری تشکیل شده است. به نظر می‏رسد با گذشت زمان سنتز از 2 ساعت به بالا، علاوه بر ایجاد ساختار پلی(آمیک‏اسید)، ساختار ایمیدی نیز تشکیل می‏شود.



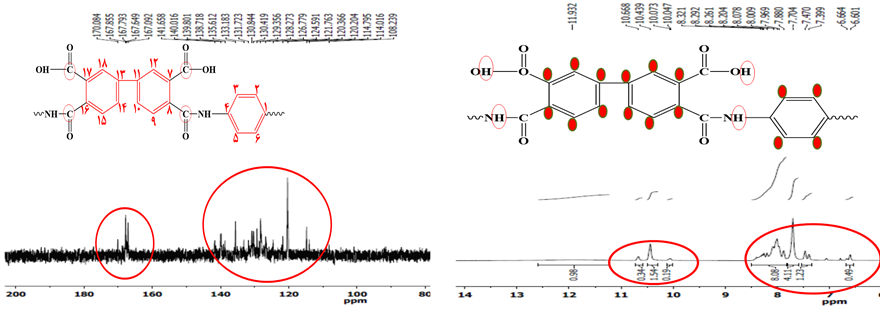
1774

C-3

C-1

**شکل2: طیف** IR **ترکیب‏های سنتزی** C-1 **و** C-3

به نظر می‏رسد با گذشت زمان سنتز از 2 ساعت به بالا، علاوه بر ایجاد ساختار پلی(آمیک‏اسید)، ساختار ایمیدی نیز تشکیل می‏شود. برای حصول اطمینان بیشتر در رابطه با تشکیل گروه‏های عاملی عنوان شده و همچنین ساختار شیمیایی پلیمر حاصل، طیف‏های HNMR و CNMR از ترکیب شماره C-3 گرفته شد که نتایج آن در شکل3 آمده است.



**1H NMR**

**13C NMR**

شکل3: طیف‏های الف) 13C NMR و ب) 1H NMR ترکیب سنتز شده C-3

در طیف 1H NMR این ترکیب در ناحیه آلیفاتیک 18 پیام مربوط به 18 هیدروژن متصل به حلقه‏های آروماتیک و همچنین 4 پیام مربوط به هیدروژن‏های متصل به اکسیژن و نیتروژن مشاهده می‏شود. طیف 13C NMR این ترکیب 22 پیام بارز را نشان می‏دهد که ساختار محصول بدست آمده را تایید می‏کند.

**جدول2: خصوصیات ظاهری فیلم‏های پلیمری سنتز شده، میزان حلالیت در حلال‏های رایج و ویسکوزیته ذاتی پلیمرها**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| شماره سنتز | قابلیت فیلم شدن | حلالیت در DMAc | حلالیت در NMP | حلالیت در THF | ویسکوزیته ذاتی |
| A-1 | + | + | + | - | - |
| B-1 | - | - | - | - | - |
| B-2 | - | - | - | - | - |
| B-3 | - | - | - | - | - |
| B-4 | - | - | - | - | - |
| C-1 | ± | + | + | - | 316/0 |
| C-2 | ± | + | + | - | 352/0 |
| C-3 | ++ | + | + | - | 361/0 |
| C-4 | ++ | + | + | - | 382/0 |
| C-5 | ++ | + | + | - | 408/0 |
| C-6 | ++ | + | + | - | 406/0 |

قابلیت فیلم شوندگی: + قابلیت فیلم شدن متوسط، - فاقد قابلیت فیلم شدن، ± قابلیت فیلم شدن متوسط، ++ قابلیت فیلم شدن عالی حلالیت: +محلول، -نامحلول

در نمونه سنتز شده A-1 به دلیل رسیدن به حداقل میزان لازم جرم مولکولی، قابلیت فیلم شدن وجود داشت، اما به دلیل بالا بودن دمای جوش NMP (حلال مرحله پلیمریزاسیون) استخراج آن از سیستم پلیمر با دشواری‏های زیادی روبروست، لذا حلال NMP با حلال DMAc که دمای جوش پایین‏تری دارد جایگزین شده و سنتزهای B-1 تا C-6 بر مبنای استفاده از حلال DMAc انجام گرفت.

در سنتزهای B-1 تا B-4 بدلیل وقوع ایمیدیزاسیون شیمیایی پس از سنتز پلی(آمیک‏اسید) و در داخل محلول، بیشتر ساختار به ایمید تبدیل شده و از آنجایی که پلی‏ایمیدها ذاتا انحلال‏پذیری بسیار ناچیزی در حلال‏های مختلف دارند پس پلیمر حاصل شده نیز در حلال‏های استفاده شده غیرقابل انحلال می‏باشد. همچنین پلی‏ایمیدها به دلیل ماهیت سخت زنجیرهایشان شکننده می‏باشند، از این رو این سنتزها قابلیت تشکیل فیلم پلیمری منعطف را نداشتند.

در سنتزهای C-1 تا C-6 نیز به دلیل رسیدن به وزن مولکولی بالاتر، قابلیت فیلم شوندگی مناسبی داشتند. زیرا در وزن‏های مولکولی بالاتر طول زنجیر پلیمری بلندتر بوده و در نتیجه میزان گره‏خوردگی بین زنجیرها نیز بیشتر خواهد شد و قابلیت تولید فیلم پلیمری با خواص مکانیکی مناسب حاصل خواهد شد. همچنین این فیلم‏های پلیمری چون به صورت آمیک‏اسید می‏باشند در حلال‏های بدون پروتون نظیر؛ DMAc و NMP قابلیت انحلال دارند.

**ویسکوزیته ذاتی پلیمرها معیار مناسبی برای ارزیابی نسبی وزن مولکولی پلیمر می‏باشد لذا با بررسی تغییرات ویسکوزیته ذاتی نسبت به زمان سنتز، این حقیقت قابل استنباط است که با افزایش زمان سنتز از 2ساعت تا 16 ساعت به تدریج وزن مولکولی پلی(آمیک‏اسید) افزایش یافته و از 16 ساعت به بعد تغییر آنچنانی در وزن مولکولی پلی(آمیک‏اسید) رخ نداده است. با بیشتر شدن زمان سنتز و یا افزایش زمان ذخیره‏سازی محلول پلی(آمیک‏اسید) به نظر می‏رسد امکان کم شدن وزن مولکولی پلیمر به دلیل رخدادن واکنش‏های برگشتی نیز وجود دارد.** همچنین **از تمامی پلیمرهای سنتز شده در جدول1 فیلم نازک تهیه شد. این فیلم‏های پلیمری، انعطاف‏پذیری و چقرمگی مناسبی داشتند.**

**4- نتيجه‌گيری**

11 نمونه پلی‏(آمیک اسید) تحت شرایط مختلف سنتزی تهیه گردید. آنالیزهای FTIR و NMR ساختار آمیک‏اسیدی مورد نظر در این پژوهش را اثبات نمودند، نتایج این آزمون‏ها تایید تشکیل مقادیری ساختار ایمیدی، از زمان‏های سنتز بیش از 2 ساعت بود.

مقایسه نتایج این سنتزها نشان داد که پلی(آمیک‏اسید)هایی که در دمای محیط و بدون ایمیدیزاسیون شیمیایی و در زمان‏های 4، 8، 16 و 24 ساعت سنتز شده بودند، دارای جرم مولکولی مناسبی بودند. این مورد توسط روش ویسکومتری اندازه‏گیری شد که نتایج آن نشان داد، با افزایش زمان سنتز، جرم مولکولی پلی(آمیک‏اسید) افزایش پیدا می‏کند. در این میان سنتز شماره C-3 به دلیل زمان مناسب سنتز و همچنین ویسکوزیته آن به عنوان روش سنتز معیار معرفی می‏شود. همچنین قابلیت تشکیل فیلم پلیمری در این پلیمرها بسیار مناسب بود.

**مراجع**

[1] P. M. Hergenrother, D. Wilson, H. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, *Polyimides*. 1990.

[2] Scola, D. "Polyimide resins." *Engineered materials handbook.*1 (1993): 78-89.

[3] Volksen, W., and P. M. Cotts. "The Synthesis of Polyamic-Acids with Controlled Molecular Weights." *Polyimides*. Springer, Boston, MA, 1984. 163-170.

[4] Zhai, Yan, et al. "The study on imidization degree of polyamic acid in solution and ordering degree of its polyimide film." *Journal of materials science* 43.1 (2008): 338-344.

1. Condensation polymerization [↑](#footnote-ref-1)
2. Addition polymerisation [↑](#footnote-ref-2)
3. Senova Tech [↑](#footnote-ref-3)
4. Sigma aldrich [↑](#footnote-ref-4)
5. Merck [↑](#footnote-ref-5)
6. Fluka [↑](#footnote-ref-6)