



سنتز و مشخصه‌یابی پلی(آمیک اسید) بر پایه مونومرهای پارافنیلن دی‌آمین و بیس(فتالیک دی‌انیدرید)

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 دی‌انیدرید) 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(آمیک اسید) 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 دی‌متیل استامید 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 آلود 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)، پارافنیلن دی‌آمین، بیس(فتالیک دی‌انیدرید)، ویسکومتری

۱- 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 [۱].

به طور کلی دو نوع روش پلیمریزاسیون تراکمی^۱ و افزایشی^۲ برای سنتز پلی‌ایمید مورد توجه است، پلی‌ایمیدهای تراکمی که به صورت پلیمرهای گرمانرم دارای زنجیر بلند 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 [۲].

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 واسطه پلی(آمیک اسید) و سپس تولید پلی‌ایمید با استفاده از ایمیدیزاسیون حرارتی می‌باشد [۳]. روش سنتز پلی‌آمیک اسید 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 [۴]. از این رو، سنتز پلی(آمیک اسید)های جدید و بررسی شرایط سنتز و مشخصه‌یابی این رزین هدف از این

¹ Condensation polymerization

² Addition polymerisation



پژوهش است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی استفاده شده

در این پژوهش از مونومرهای بیس(فتالیک دی انیدرید) تهیه شده از شرکت سنوا تک^۳ از کشور چین با خلوص ۹۷٪ و مونومر پارافنیل دی آمین تهیه شده از شرکت سیگما-آلدریج^۴ آلمان با خلوص ۹۷٪ استفاده گردید. همچنین از شتاب دهنده‌های تری فنیل فسفیت تهیه شده از مرک^۵ آلمان با خلوص ۹۷٪، استیک انیدرید تهیه شده از شرکت فلوکا^۶ با خلوص ۹۸٪ و مونومر پیریدین از شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹/۵٪ استفاده شد. همچنین از حلال‌های N-متیل-۲-پیرولیدون تهیه شده از شرکت دایجونگ کره جنوبی با خلوص ۹۹/۵٪ و حلال دی‌متیل استامید تهیه شده از شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹٪ استفاده گردید.

۲-۲- سنتز پلی(آمیک اسید)

در یک بالن (۲۵۰ میلی لیتر) سه دهانه مجهز به همزن مغناطیسی و با اعمال اتمسفر نیتروژن، مخلوطی از ۱۰ میلی مول از پارافنیل دی آمین و ۴۵ میلی لیتر حلال (خشک شده توسط مولکولارسیو) را ریخته و در دمای محیط و برای مدت ۰/۵ ساعت تحت همزدن قرار داده شد تا دی آمین کاملاً در حلال حل شود. سپس ۱۰ میلی مول بیس(فتالیک دی انیدرید) را توسط دکانتور و به تدریج به محلول اضافه نموده و مخلوط حاصل تحت گاز نیتروژن در دمای محیط هم زده شد (جدول ۱).

جدول ۱: کدگذاری نمونه‌های پلی(آمیک اسید) سنتز شده

کد نمونه	مونومرهای مورد استفاده (نسبت استوکیومتری)	کاتالیزت برای ایمیدیزاسیون شیمیایی	حلال	زمان واکنش (ساعت)
A-1	BPDA, p-PDA (۱:۱)	-	NMP	۴
B-1	BPDA, p-PDA (۱:۱)	پیریدین، استیک انیدرید	DMAc	۴
B-2	BPDA, p-PDA (۱:۱)	پیریدین، تری فنیل فسفیت	DMAc	۴
B-3	BPDA, p-PDA (۱:۱)	استیک انیدرید، تری فنیل فسفیت	DMAc	۴
B-4	BPDA, p-PDA (۱:۱)	کلسیم کلراید، پیریدین، استیک انیدرید	DMAc	۴
C-1	BPDA, p-PDA (۱:۱)	-	DMAc	۲
C-2	BPDA, p-PDA (۱:۱)	-	DMAc	۳
C-3	BPDA, p-PDA (۱:۱)	-	DMAc	۴
C-4	BPDA, p-PDA (۱:۱)	-	DMAc	۸
C-5	BPDA, p-PDA (۱:۱)	-	DMAc	۱۶
C-6	BPDA, p-PDA (۱:۱)	-	DMAc	۲۴

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 NMR (500MHz) ساخت شرکت BRUKER از رسوب حاصل از نمونه

³ Senova Tech

⁴ Sigma aldrich

⁵ Merck

⁶ Fluka



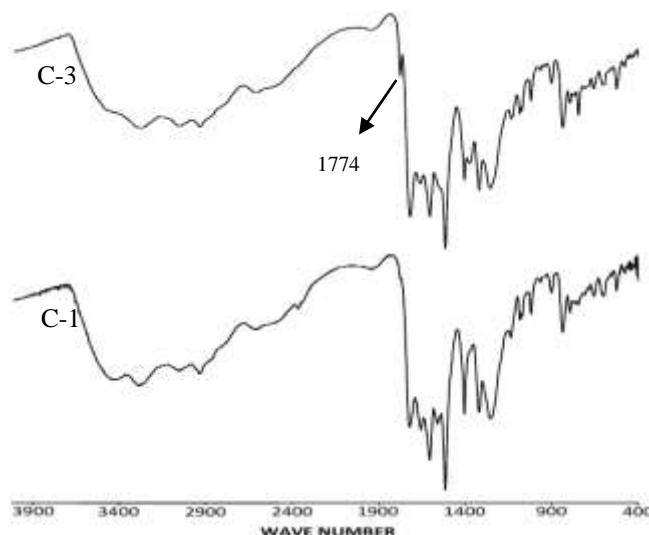
C-3 طیف NMR گرفته شد.

قابلیت فیلم شدن و حلالیت پلی(آمیک اسید)های سنتز شده در جدول ۱ 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 ۰/۵ dl/g در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد اندازه‌گیری شدند.

۳- نتایج و بحث

در ساختار ترکیب پلی(آمیک اسید) شماره C-1 که طیف IR آن در شکل ۲ نشان داده شده است، ارتعاشات کششی گروه کربوکسیل در نواحی ۱۷۲۰ و 1655cm^{-1} مشاهده می‌شود. پیک پهن در محدوده 3500cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسیل کربوسیلیک اسید می‌باشد. در ناحیه 3278cm^{-1} پیک مربوط به N-H آمیدی قابل مشاهده است. پیک‌های 2931cm^{-1} و 3062cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه C-H آروماتیک می‌باشد و ارتعاشات نواحی 1780cm^{-1} دیده نمی‌شود که این الگوی طیفی تاییدی بر این است که در ساختار پلیمر حداکثر گروه‌های عاملی به صورت آمیک اسید وجود دارد و حلقه‌ای 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 ۲ ساعت بوده است.

در طیف FTIR ترکیب پلی(آمیک اسید) C-3 (شکل ۲) نوارهای بلند در نواحی 1716cm^{-1} و 1657cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربوکسیل می‌باشد. پیک پهن در محدوده 3500cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسیل کربوسیلیک اسید می‌باشد. در ناحیه 3274cm^{-1} پیک مربوط به N-H آمیدی قابل تشخیص می‌باشد. پیک‌های 2929cm^{-1} و 3061cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه C-H آروماتیک می‌باشد. در این ساختار در ناحیه 1774cm^{-1} نوار کوچکی مشاهده می‌شود که مربوط به گروه کربونیل ایمیدی می‌باشد که نشان‌دهنده این است درصد جزئی از حلقه‌های ایمیدی در ساختار پلیمری تشکیل شده است. به نظر می‌رسد با گذشت زمان سنتز از ۲ ساعت به بالا، علاوه بر ایجاد ساختار پلی(آمیک اسید)، ساختار ایمیدی نیز تشکیل می‌شود.

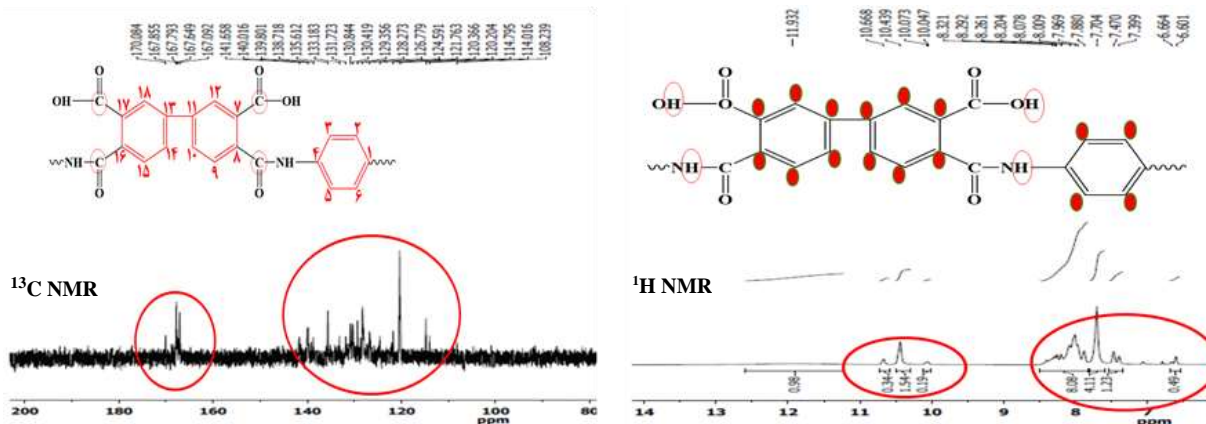


شکل ۲: طیف IR ترکیب‌های سنتزی C-1 و C-3

به نظر می‌رسد با گذشت زمان سنتز از ۲ ساعت به بالا، علاوه بر ایجاد ساختار پلی(آمیک اسید)، ساختار ایمیدی نیز تشکیل می‌شود. برای حصول اطمینان بیشتر در رابطه با تشکیل گروه‌های عاملی عنوان شده و همچنین ساختار شیمیایی پلیمر حاصل،



طیف‌های ^1H NMR و ^{13}C NMR از ترکیب شماره C-3 گرفته شد که نتایج آن در شکل ۳ آمده است.



شکل ۳: طیف‌های الف ^{13}C NMR و ب ^1H NMR ترکیب سنتز شده C-3

در طیف ^1H NMR این ترکیب در ناحیه آلیفاتیک ۱۸ پیام مربوط به ۱۸ هیدروژن متصل به حلقه‌های آروماتیک و همچنین ۴ پیام مربوط به هیدروژن‌های متصل به اکسیژن و نیتروژن مشاهده می‌شود. طیف ^{13}C NMR این ترکیب ۲۲ پیام بارز را نشان می‌دهد که ساختار محصول بدست آمده را تایید می‌کند.

جدول ۲: 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	±	+	+	-	۰/۳۱۶
C-2	±	+	+	-	۰/۳۵۲
C-3	++	+	+	-	۰/۳۶۱
C-4	++	+	+	-	۰/۳۸۲
C-5	++	+	+	-	۰/۴۰۸
C-6	++	+	+	-	۰/۴۰۶

قابلیت فیلم شوندگی: + قابلیت فیلم شدن متوسط، - فاقد قابلیت فیلم شدن، ± قابلیت فیلم شدن متوسط، ++ قابلیت فیلم شدن عالی
حالات: + 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 به دلیل وقوع ایمیدیزاسیون شیمیایی پس از سنتز پلی(آمیک‌اسید) و در داخل محلول، بیشتر ساختار به ایمید تبدیل شده و از آنجایی که پلی‌ایمیدها ذاتاً 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 شونده 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 ۲ ساعت تا ۱۶ ساعت به تدریج وزن مولکولی پلی(آمیکاسید) افزایش یافته و از ۱۶ 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 جدول ۱ فیلم نازک تهیه شد. این فیلم‌های پلیمری، انعطاف‌پذیری و چقرمگی مناسبی داشتند.

۴- نتیجه‌گیری

۱۱ نمونه پلی(آمیکاسید) 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 ۲ ساعت بود. مقایسه نتایج این سنتزها نشان داد که پلی(آمیکاسید)هایی که در دمای محیط و بدون ایمیدیزاسیون شیمیایی و در زمان‌های ۴، ۸، ۱۶ و ۲۴ 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.