

# سنتز پلی(آمید-ایمید) جزئی آلیفاتیک با ریز ساختار منظم از واکنش دی‌ایمید-دی‌اسید با دی‌ایزوسیانات و بررسی اثر نحوه افزودن دی‌آمین بر ساختار پیش‌پلیمر

حسین افشاریان مقدم<sup>i</sup> و وحید حدادی اصل<sup>ii</sup>

## چکیده

در این تحقیق، یک پلی(آمید-ایمید) جدید با ساختار آروماتیک-آلیفاتیک و ریزساختار منظم بر پایه واکنش تری‌ملیتیک‌انیدریداسید و یک دی‌آمین آلیفاتیک، هگزامتیلن‌دی‌آمین، و سپس واکنش پیش‌پلیمر تولید شده با یک دی‌ایزوسیانات آروماتیک، ۴،۴-متیلن‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات، سنتز شده است. اثر نحوه افزودن مونومر دی‌آمینی بر ریزساختار پیش‌پلیمر نیز بررسی شده است. برای تعیین ریزساختار و شناسایی محصولات از طیف‌سنجی‌های IR و <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR و برای بررسی خواص حرارتی از آزمایش TGA استفاده شده است. نتایج طیف‌سنجی، سنتز پیش‌پلیمر دی‌ایمید-دی‌اسید را بدون تشکیل محصولات جانبی تایید می‌کنند و در ضمن، نحوه افزودن مونومر آمینی تأثیری بر ساختار پیش‌پلیمر تولید شده نشان نداده است.

## کلمات کلیدی

پلیمریزاسیون پلی(آمید-ایمید)، دی‌ایمید-دی‌اسید، هگزامتیلن‌دی‌آمین، ۴،۴-متیلن‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات

## *Synthesis of A Semi-aliphatic Poly(amide-imide) with Regular Sequence through Diimide-Diacid and Diisocyanate, and Evaluation of the Effect of Diamine Addition Regime on Prepolymer Structure*

H. Afsharian M.; V. Haddadi Asl

### ABSTRACT

Synthesis of a new aliphatic-aromatic poly(amide-imide) with regular microstructure was investigated. Firstly a diimide-diacid prepolymer prepared from trimellitic anhydride acid and an aliphatic diamine (1,6-diamino hexane); then, corresponding high molecular weight PAI was prepared from the DIDA and an aromatic diisocyanate (4,4-diphenyl methane diisocyanate). Moreover, it was investigated how the regime of diamine addition affect the prepolymer microstructure. FTIR, <sup>1</sup>HNMR and <sup>13</sup>CNMR spectroscopies and TGA technique were used to characterize and study polymer properties. As a result, merely a diimide-diacid prepolymer structure was synthesized without any side reaction at first stage and the regime of diamine addition had no effect on the microstructure of the prepolymer.

### KEYWORDS

Poly(amide-imide) polymerization, Diimide-Diacide, 1,6-Diamino hexane, 4,4-Diphenyl methane diisocyanate

<sup>i</sup> کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر: hafshar@aut.ac.ir

<sup>ii</sup> دانشیار، دانشگاه صنعتی امیرکبیر: haddadi@aut.ac.ir

قطبیت بالای محیط واکنش، مشکل است و عدم خارج کردن آب از محیط واکنش؛ علاوه بر این که می‌تواند به کاهش جرم مولکولی محصول در اثر هیدرولیز منجر شود، با تشکیل حفرات خالی در محصول قالبگیری شده، موجبات افت خواص مکانیکی آن را فراهم می‌سازد. در برخی موارد نیز برای بهبود شرایط واکنش از مشتقات انیدرید اسیدها، مانند انیدرید اسید کلراید، با دی‌آمین‌ها استفاده شده است که در این صورت، نیازی به استفاده از کاتالیزور آمیدی شدن نخواهد بود. در این روش، به دلیل بالا بودن آنتالپی تشکیل اسید کلریدریک به عنوان محصول جانبی، واکنش به صورت یک طرفه پیش می‌رود؛ ولی حضور اسید کلریدریک در محصول می‌تواند به تخریب زنجیرهای پلیمر و در نهایت افت خواص فیزیکی و مکانیکی آن منجر شود [۴]، [۵].

روش دیگری که برای تولید پلی(آمید-ایمید)ها به کار می‌رود، استفاده از دی‌ایزوسیانات‌ها به جای دی‌آمین‌ها است [۲]، [۶]، [۸]. این واکنش، به دلیل فعالیت بالای گروه‌های ایزوسیانات، در دمای پایین‌تری صورت گرفته و کوچک مولکول جانبی تولید شده در این واکنش، دی‌اکسید کربن است که به سهولت از محیط واکنش خارج می‌شود. مشکل اصلی که در روش استفاده از ایزوسیانات‌ها وجود دارد، واکنش‌پذیری بالای آنهاست [۹] که به دلیل بروز واکنش‌های جانبی نسبتاً زیاد موجب تولید محصولی با جرم مولکولی پایین و حلالیت ضعیف می‌شود. محصول این واکنش بیشتر در مصارفی چون چسب‌ها، فیلم‌ها و روکش‌های مقاوم حرارتی به کار می‌رود. در اغلب روش‌های سنتز رایج از آنجاکه یک مولکول دی‌آمین یا دی‌ایزوسیانات می‌تواند با دو عامل انیدریدی از دو مولکول انیدرید اسید، دو عامل اسیدی، یا یک عامل انیدریدی و یک عامل اسیدی از آنها واکنش دهد، محصول واکنش کوپلیمری تصادفی خواهد بود. در حالی که از واکنش یک مونومر دی‌اسیدی یا مشتقات آن؛ که حاوی پیوندهای ایمیدی از پیش تشکیل شده هستند، با دی‌آمین‌ها، پلی(آمید-ایمید)ی با ساختار متقارن و منظم حاصل خواهد شد.

پلی(آمید-ایمید)های کاملاً آروماتیک علی‌رغم خواص بسیار خوب فیزیکی و مکانیکی، به دلیل دمای انتقال شیشه‌ای نسبتاً بالا، فرآیند پذیری ضعیفی دارند. در صورت استفاده از مونومرهای آلیفاتیکی در زنجیره اصلی آنها، دمای انتقال شیشه‌ای این پلیمرها حدود  $200^{\circ}\text{C}$  -  $50^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته و فرآیند پذیری و انعطاف پذیری آنها بهبود می‌یابد.

در این تحقیق، برای سنتز پلی(آمید-ایمید)های با ریز ساختار منظم، از واکنش پلیمریزاسیون تراکمی دی‌ایمید-دی-اسید از پیش سنتز شده با دی‌ایزوسیانات‌ها استفاده شده است.

پلی‌ایمیدها پلیمرهای تراکمی هستند که در اواخر دهه ۱۹۵۰ به صورت تجاری به بازار عرضه شدند. این پلیمرها به دلیل درصد بالای کربونیزه شدن در زمان تخریب در دماهای بالا [۱] و همچنین وجود ترکیبات هتروسیکل در ساختار زنجیر اصلی، از پایداری حرارتی بالایی برخوردارند. خصوصیت چسبندگی در دمای بالا و خواص جالب مکانیکی و الکتریکی، مقاومت ویژه آنها در برابر نور و مقاومت در برابر انحلال در اغلب حلال‌های آلی و از همه مهم‌تر پایداری حرارتی فوق‌العاده آنها، اهمیت آنها را در مصارف ویژه نشان می‌دهد؛ ولی به دلیل برهم‌کنش بالای زنجیرهای این پلیمرها، فرآیند آنها بسیار مشکل است. به این صورت که عموماً پیش از رسیدن به دمای فرآیندپذیری تخریب می‌شوند و نیز حلالیت آنها در اغلب حلال‌های متعارف بسیار ضعیف است. به همین دلیل، هنگام طراحی سنتزی، به کاهش پایداری حرارتی به منظور افزایش انعطاف‌پذیری، حلالیت‌پذیری، قابلیت فرآورش و استحکام کششی و غیره توجه می‌شود.

برای این منظور از گروه‌های اتری، استری و آمیدی در ساختار زنجیر اصلی پلیمر استفاده می‌شود. در میان پلی(اتر-ایمید)ها، پلی(استر-ایمید)ها و پلی(آمید-ایمید)ها، با توجه به انعطاف‌پذیری کمتر گروه آمیدی و پایداری حرارتی بالاتر آن نسبت به سایر گروه‌ها، پلی(آمید-ایمید)ها ضمن بهبود حلالیت و فرآیندپذیری، نزدیک‌ترین خواص را به پلی‌ایمیدها دارند [۲]. برای سنتز پلی(آمید-ایمید)ها روش‌های مختلفی استفاده شده است. یکی از اولین روش‌های تهیه این پلیمرها، واکنش دو مرحله‌ای پلیمریزاسیون تراکمی انیدرید اسیدها با دی‌آمین‌ها در حلال‌های قطبی، مانند N-متیل پیرولیدون (NMP)، است. در این واکنش، گروه‌های آمینی در دمای پایین با گروه‌های انیدریدی و سپس در دماهای بالاتر و در حضور کاتالیزور با گروه‌های کربوکسیلیک اسید واکنش داده و به ترتیب به تولید پیوندهای آمیک اسید و آمید منجر می‌شوند. پیوند آمیک اسید از واکنش عامل آمینی از مولکول دی‌آمین با یکی از دو عامل کربوکسیلیک اسید ایجاد شده از هیدرولیز مولکول انیدرید آروماتیکی، حاصل می‌شود. در مرحله دوم، این پیوندها به وسیله روش حرارتی یا روش شیمیایی (با استیک انیدرید و پیریدین) با از دست دادن آب به پیوندهای ایمیدی تبدیل می‌شوند (شکل ۱). هر دو روش مورد استفاده در فرآیند ایمیدی شدن، در حضور سایر مونومرها می‌توانند باعث بروز واکنش‌های جانبی ناخواسته شوند [۳]. در ضمن، جداسازی آب، به عنوان محصول جانبی تولید شده در این واکنش، به دلیل

## ۳-۲- سنتز پلی(آمید-ایمید)

پس از اتمام واکنش تهیه پیش‌پلیمر، محلول تهیه شده از ۲۲/۵ گرم (۰/۹ مول) ۴،۴-متیلین دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات در ۴۵ میلی‌لیتر از همان حلال مرحله قبل، به صورت قطره‌ای در دمای ۱۲۰°C به محیط واکنش افزوده شد. با پیشرفت واکنش و افزایش جرم مولکولی پلیمر، ویسکوزیته آن به شدت افزایش یافت و به نقطه ژل فیزیکی نزدیک شد. با افزایش ویسکوزیته پلیمر، درصد جامد بحرانی محلول پلیمر؛ که در آستانه آن رسوب اتفاق می‌افتد، کاهش خواهد یافت؛ لذا برای جلوگیری از ژل شدن، درصد حلال تحت کنترل بود. در پایان این مرحله، محصول واکنش در متانول به عنوان ضد حلال رسوب داده شده و پس از شستشو در آون خلأ خشک شد.

## ۳-۲-۴- تعیین مشخصات

ویسکوزیته ذاتی پلیمر با استفاده از محلول آن با غلظت‌های ۰/۵-۰/۰۵ g/dl در حلال N,N-دی‌متیل استامید (DMAC) و در دمای ۲۵°C به وسیله ویسکومتر آبلود اندازه‌گیری شد. طیف FTIR پلیمر با دستگاه SHIMADZU 200-91527 با تکنیک قرص برمید پتاسیم (KBr) به دست آمد. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ( $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$ ) محصول نیز به وسیله دستگاه 300 MHz Bruker AVANCE و با استفاده از حلال دوتره دی‌متیل سولفوکساید (DMSO) تهیه شدند. آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) با دستگاه V 5.1 A Dupont 2000 با سرعت افزایش حرارت (Ramp) ۱۰°C بر دقیقه انجام شد.

## ۳- بحث و نتیجه‌گیری

### ۳-۱- سنتز مونومر دی‌ایمید-دی‌اسید

همان‌طور که در شکل (۱) مشخص شده است، یک مولکول دی‌آمین می‌تواند با دو عامل انیدریدی، دو عامل اسیدی و یا یک عامل انیدریدی و یک عامل اسیدی از مولکول تری‌ملیتیک انیدرید واکنش داده و به ایجاد همزمان ساختارهای سربه‌سر، دم‌به‌دم و سربه‌دم منجر شوند. به این ترتیب، ترکیب‌های متفاوتی تولید می‌شوند که پس از واکنش پلیمریزاسیون تراکمی، پلی(آمید-ایمید)ی با ساختار نامتقارن و نامنظم حاصل خواهد شد. از طرف دیگر، حضور آب باعث هیدرولیز عامل انیدریدی می‌شود که در مرحله بعد واکنش به پیشرفت واکنش‌های جانبی ناخواسته، مانند شاخه‌ای شدن و شبکه‌ای شدن منجر می‌شود. به طور کلی عوامل مختلفی از قبیل دما و نحوه

مونومر دی‌ایمید-دی‌اسید ذکر شده، از واکنش تری‌ملیتیک انیدرید (TMA) و ۱،۶-دی‌آمینو هگزان (DAH) با نسبت مولی ۲ به ۱ به دست می‌آید. ذکر این مطلب لازم است که مونومرهای دی‌آمینو آلیفاتیک به دلیل انعطاف پذیری بیشتر ساختاری و ممانعت فضایی کمتر، فعالیت بالاتری دارند و این امر با وجود تسهیل در پیشرفت واکنش، موجب کاهش انتخاب پذیری در واکنش خواهد شد. در ضمن با وارد کردن زنجیرهای آلیفاتیک در ساختار اصلی زنجیر پلیمر و حصول پلی(آمید-ایمید) جزئی آلیفاتیک، علاوه بر بهبود فرآیندپذیری، انعطاف‌پذیری پلیمر محصول نیز افزایش یافته و آن را برای استفاده در مواردی که انعطاف‌پذیری در کنار مقاومت حرارتی بالا مورد نیاز است (مانند روکش سیم‌های لاک)، مناسب خواهد ساخت.

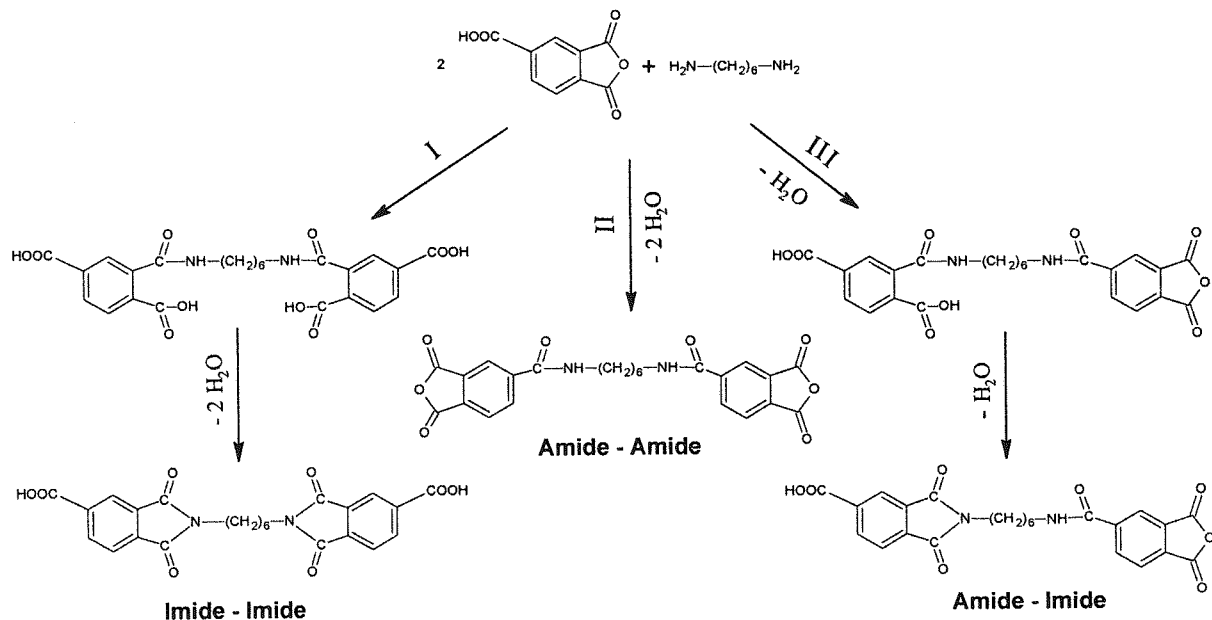
## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

تری‌ملیتیک انیدرید (TMA) با خلوص ۹۸٪ و ۴،۴-متیلین دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات (MDI) از شرکت مرک (Merck) و ۱،۶-دی‌آمینو هگزان (DAH) با خلوص ۹۹٪ از شرکت فلوکا (Fluka) تهیه شده و به همان صورت، بدون خالص‌سازی، استفاده شده‌اند. حلال‌های مورد استفاده نیز؛ که شامل N-متیل پیرولیدون (NMP)، N,N-دی‌متیل استامید (DMAC) و زایلین می‌شوند، محصول شرکت مرک بوده‌اند و پس از تقطیر و نگهداری در حضور الک‌مولکولی به‌کار رفته‌اند.

### ۲-۲- سنتز پیش‌پلیمر دی‌ایمید-دی‌اسید

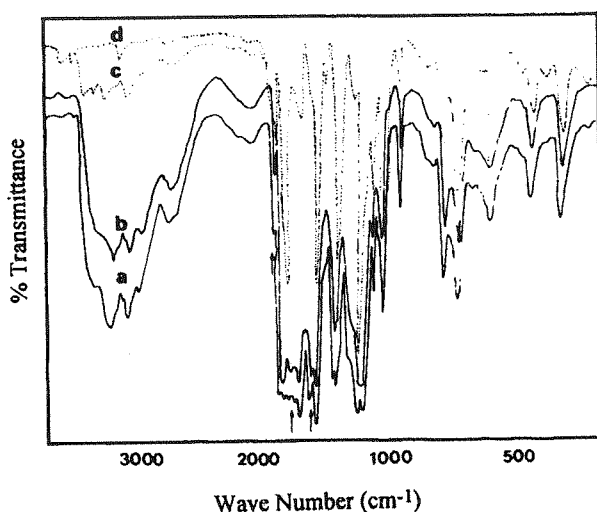
واکنش در یک راکتور ۵۰۰ میلی‌لیتری چهار دهانه مجهز به همزن مکانیکی، دماسنج، کندانسور و جریان گاز نیتروژن صورت گرفت. به این ترتیب که ۳۸/۴ گرم (۰/۲ مول) تری‌ملیتیک انیدرید در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال (NMP یا DMAC) حل شده سپس ۱۱/۶ گرم (۰/۱ مول) ۱،۶-دی‌آمینو هگزان در ۳۵ میلی‌لیتر از حلال فوق در حین همزدن به محیط واکنش افزوده شد. در ضمن، ۲۵ میلی‌لیتر زایلین نیز برای جداسازی آب تولید شده در واکنش از طریق تقطیر آزئوتروپی به محیط واکنش اضافه شد. پس از افزودن دی‌آمین در حالت‌های مختلف (در دو دمای ۸۰°C و ۱۳۰°C و به دو صورت افزایش آبی و افزایش زمان‌دار)، دما افزایش داده شد و واکنش به مدت حدود ۳ ساعت در دمای ۱۵۰°C انجام شد تا ایمیدی شدن محصول به طور کامل صورت گرفته و آب نیز تبخیر شود. پس از پایان مدت مذکور، محصول در مقدار زیادی متانول به عنوان ضد حلال رسوب‌گیری شده و پس از شستشو، به مدت یک شبانه روز در آون خلأ در دمای ۸۰°C خشک شد.



شکل (۱): مکانیسم واکنش های محتمل در مرحله سنتز پیش پلیمر از ماده حد واسط آمیک اسید

تولید محصولات ناخواسته بیانجامد.

به منظور تعیین بهترین شرایط برای واکنش ایمیدی شدن آمیک اسید، از طیف‌سنجی FTIR استفاده شده است. حرکت کششی گروه‌های OH اسیدی و NH آمیدی موجود در آمیک اسید به ترتیب به ایجاد پیک جذبی پهنی در محدوده  $2500-3200 \text{ cm}^{-1}$  و  $3300 \text{ cm}^{-1}$  منجر می‌شود که با تبدیل آمیک اسید به ایمید از شدت این پیک کاسته می‌شود؛ بنابراین سطح زیر این پیک معیار مناسبی برای تعیین میزان ایمیدی شدن خواهد بود. به این ترتیب که هر چه سطح زیر پیک کمتر شود، درصد بیشتری از گروه‌های آمیک اسید به ایمید تبدیل شده است.



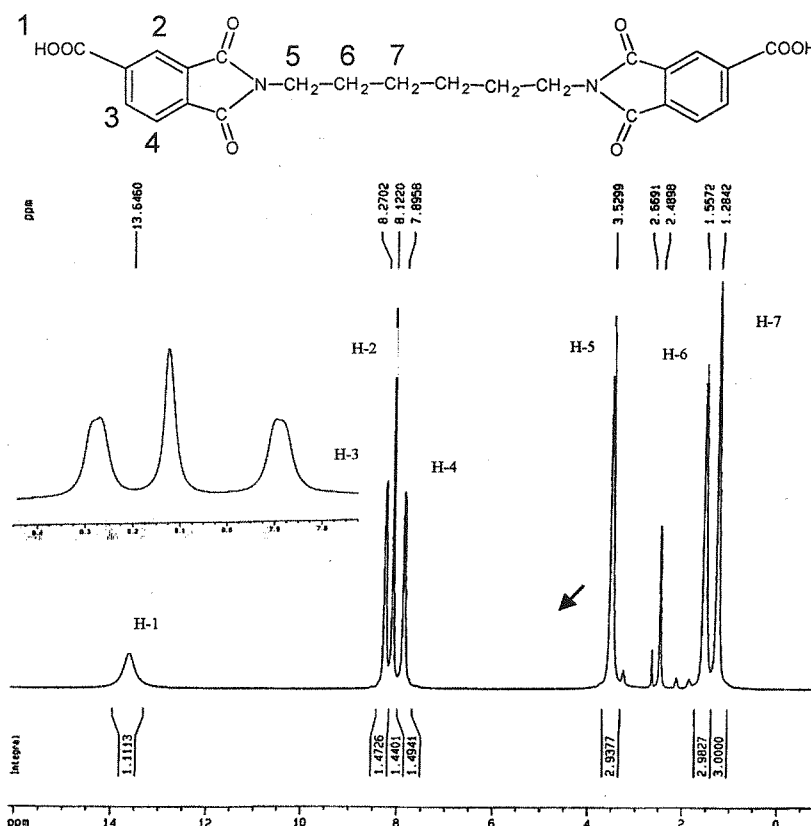
شکل (۲): طیف FTIR محصول تهیه شده در دمای (a)  $80^\circ\text{C}$  (b)  $150^\circ\text{C}$  (c)  $200^\circ\text{C}$  (d)  $150^\circ\text{C}$  در حلال زایلین

افزودن مونومرها، پروفیل دمایی انجام واکنش، نوع مونومرها و واکنش‌پذیری گروه‌های عاملی آنها و غیره در انتخاب‌پذیری واکنش‌های فوق مؤثرند که با کنترل و اعمال شرایط فرآیندی مناسب، امکان هدایت واکنش در مسیر مورد نظر وجود خواهد داشت.

در این تحقیق، به منظور دستیابی به یک ساختار فضایی منظم و همچنین کاهش احتمال انجام واکنش‌های جانبی در اثر هیدرولیز شدن گروه‌های انیدریدی، استراتژی اتخاذ شده سنتز یک مونومر دی‌ایمید-دی‌اسید (مسیر II در شکل ۱) بوده است که واکنش‌پذیری بالاتر گروه عاملی انیدرید نسبت به کربوکسیلیک اسید و انتخاب دی‌آمین آلیفاتیک به دلیل ممانعت فضایی کمتر و فعالیت بیشتر در راستای این هدف هستند. در حالت افزوده شدن محلول ۱۶-دی‌آمینو هگزان به راکتور حاوی محلول تری‌ملیتیک انیدرید در دمای پایین، از آنجا که گروه‌های آمینی در معرض تعداد زیادی از مونومرهای انیدرید اسیدی قرار می‌گیرند، انتخاب‌پذیری واکنش افزایش می‌یابد و به پیشرفت واکنش از مسیر I کمک می‌شود. در حالت معکوس، مونومرهای کم انیدرید اسیدی در معرض گروه‌های فراوان آمینی قرار می‌گیرد و احتمال واکنش آمین‌ها با گروه‌های اسیدی حتی در دمای پایین افزایش خواهد یافت [۳].

به منظور جلوگیری از وقوع واکنش‌های ناخواسته در مرحله پلیمریزاسیون، ایمیدی شدن کامل آمیک اسیدها و جداسازی آب تولید شده از محصول بسیار حائز اهمیت است؛ زیرا هم حضور آمیک اسیدها می‌تواند باعث بروز واکنش‌های جانبی ناخواسته، مانند شبکه‌ای شدن محصول، شوند و هم آب تولید شده در فرایند ایمیدی شدن، با ایزوسیانات‌ها می‌تواند به

بنابراین همان طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، در



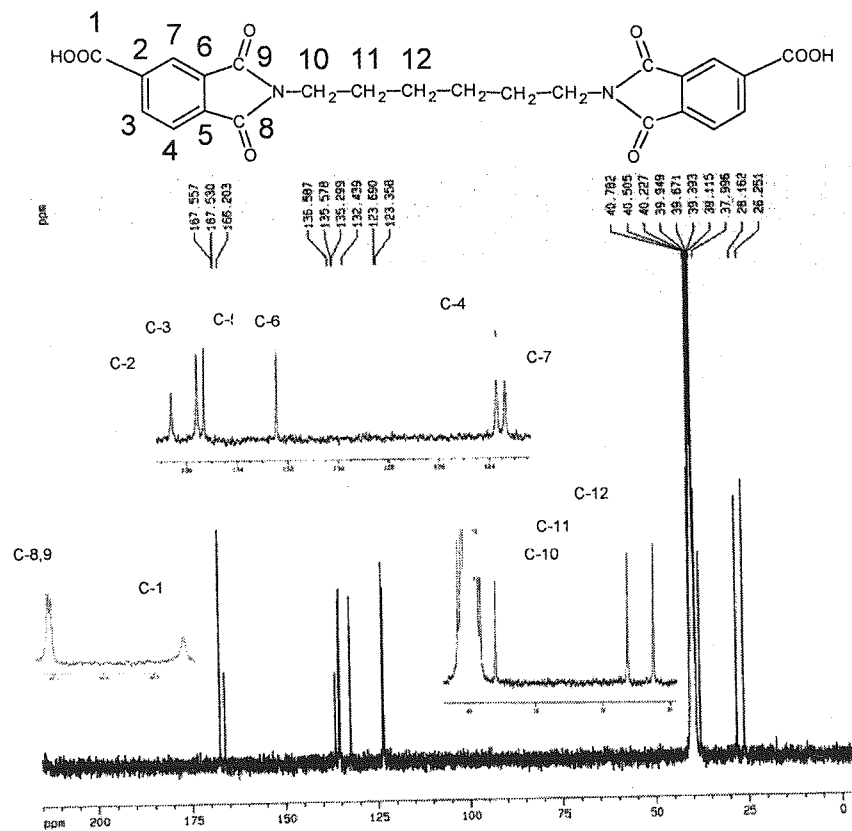
شکل (۳): طیف <sup>1</sup>H NMR مونومر دی‌ایمید-دی‌اسید

نیترژن مذکور نزدیک‌تر باشند، پیک جابجایی آنها به مقادیر بیشتر منتقل می‌شود. همچنین برابر بودن سطح زیر پیک‌ها تفسیر فوق را تأیید می‌کند. پیک واقع شده در جابجایی ppm ۲/۴۹ نیز به حلال دی‌متیل سولفوکساید مربوط است. سه پیک دیگر مشخص شده در ۷/۸۹، ۸/۱۲ و ۸/۲۷ به جابجایی سه هیدروژن حلقه بنزنی موجود در ترکیب انیدرید اسید مربوط هستند. با توجه به دو قله‌ای بودن پیک‌های اول و سوم؛ که بیانگر وجود هیدروژن در گروه مجاور هر یک است، پیک میانی نمایشگر جابجایی هیدروژن شماره ۲ و دو پیک جانبی نیز نشان دهنده هیدروژن‌های ۳ و ۴ هستند. همچنین اثر میدان مغناطیسی القایی ایجاد شده به وسیله گروه کربونیل کربوکسیلیک اسید واقع در حلقه بنزن، باعث انتقال میزان جابجایی هیدروژن آروماتیکی مجاور آن به فرکانس‌های بالاتر می‌شود؛ لذا جابجایی مربوط به هیدروژن‌های شماره ۳ و ۴ نیز مشخص می‌شود [۱۰]. یکسان بودن سطوح زیر پیک در این مورد نیز مشاهده می‌شود. پیک واقع در ppm ۱۳/۶۴ نیز به جابجایی هیدروژن کربوکسیلیک اسید مربوط است. در بررسی نسبی سطوح زیر پیک‌ها، نسبت هیدروژن‌های آلیفاتیک به آروماتیک برابر ۲ به ۱ است که کاملاً با ساختار مورد نظر تطابق دارد. البته میزان مشخص شده هیدروژن اسیدی کمی

صورت استفاده از حلال زایلین برای واکنش در دمای °C ۱۵۰، ایمیدی شدن آمیک‌اسیدها تا حد بسیار خوبی انجام می‌شود؛ زیرا زایلین با تشکیل آزنوتروپ با آب تولید شده از طریق تقطیر آزنوتروپی به خارج کردن آب از محیط واکنش کمک می‌کند و واکنش به سمت ایمیدی شدن پیشرفت می‌کند. جالب توجه است که این نتیجه با نتایج به دست آمده به وسیله فلورنس و همکارانش [۱۱] که اثر رطوبت‌گیرهای فیزیکی (الک مولکولی) و شیمیایی (کاتالیزور واکنش ایمیدی شدن) را بر واکنش ایمیدی شدن بررسی کرده‌اند، در توافق می‌باشد.

تفسیر طیف <sup>1</sup>H NMR در شکل (۳)، انجام واکنش را به طور کامل از مسیر I در شکل (۱) اثبات می‌کند. به این ترتیب که در ساختار محصولات حاصله از مسیرهای دیگر واکنش پیوند ایمیدی وجود دارد و پیک جابجایی هیدروژن گروه آمیدی در محدوده ppm ۹/۵-۱۱ قرار می‌گیرد که در شکل (۳) این پیک وجود ندارد. در این طیف، پیک‌های واقع در ppm ۱/۲۸، ۱/۵۵ و ۳/۵۲ به ترتیب به هیدروژن‌های دو گروه متیلنی میانی، دو گروه متیلنی جانبی آنها و دو گروه متیلنی جانبی اتم نیترژن در ساختار اعمال شده از مونومر ۱،۶-دی‌آمینو هگزان مربوط هستند. به دلیل اثر القایی نیترژن حاوی الکترون‌های غیر پیوندی در پیوند ایمیدی، هیدروژن‌های آلیفاتیک هر چه به اتم

کمتر از حد مورد انتظار است که این موضوع به یونیزه شدن اسید به وسیله مقدار اندک آب موجود در حلال دوتره (DMSO)



شکل (۴): طیف  $^{13}\text{C}$  NMR مونومر دی‌ایمید-دی‌اسید

مجزا به شرح جدول (۱) بررسی می‌شود. مقایسه نتایج به دست آمده از طیف‌سنجی‌های NMR عدم تأثیر شرایط افزودن مونومرها بر روی یکدیگر را بر ساختار محصول نشان داد؛ یعنی این که در تمامی حالت‌ها ساختار دقیقاً یکسان پیش‌پلیمر دی‌ایمید-دی‌اسید (کاملاً ایمنی شده) بدون حضور پیوند آمیدی و سایر محصولات جانبی، تأیید شد. این مسأله بر فعالیت بسیار بالاتر گروه انیدریدی نسبت به گروه اسیدی دلالت دارد.

جدول (۱): شرایط مختلف نحوه افزوده شدن محلول آمین

شرایط واکنش		
بالا رفتن سریع دما ثابت بودن ۲۰ دقیقه‌ای دما	در دمای ۸۰ °C	افزایش آنی محلول آمین
	در دمای ۱۲۰ °C	-
بالا رفتن سریع دما ثابت بودن ۲۰ دقیقه‌ای دما	در دمای ۸۰ °C	افزایش تدریجی محلول آمین
	در دمای ۱۲۰ °C	(۲۰ دقیقه)

### ۳-۳- سنتز پلی(آمید-ایمید)

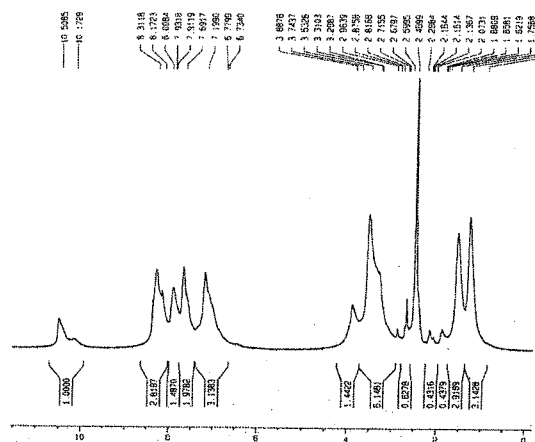
از واکنش پلیمریزاسیون تراکمی پیش‌پلیمر دی‌ایمید-دی‌اسید با ۴،۴-متیلن دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات، پلی(آمید-ایمید) سنتز می‌شود. به دلیل واکنش‌پذیری بالاتر ایزوسیانات‌ها نسبت

نسبت داده می‌شود. پیک جابجایی هیدروژن‌های آب موجود در حلال دوتره دی‌متیل سولفوکساید در ۲/۲۲ ppm واقع می‌شود که در شکل (۳) با علامت پیکان مشخص شده است. برای تفسیر طیف  $^{13}\text{C}$  NMR مونومر دی‌ایمید-دی‌اسید که در شکل (۴) نشان داده شده است و تأیید نتایج طیف  $^1\text{H}$  NMR، اتم‌های کربن متصل به سایر اتم‌ها، اکسیژن و نیتروژن، مهم هستند. در ناحیه آلیفاتیک این طیف همانند طیف پروتون، به جز پیک مربوط به حلال، سه پیک در جابجایی‌های ۲۶/۲۵ ppm، ۲۸/۱۶ و ۲۷/۹۹ دیده می‌شوند که به کربن‌های گروه متیلنی مربوط است و با نزدیک شدن به اتم نیتروژن فرکانس جابجایی آنها افزایش می‌یابد. در ناحیه آروماتیک نیز شش پیک وجود دارد که به شش اتم کربن حلقه بنزنی مربوط است و جزئیات آن در شکل (۴) نشان داده شده است. پیک‌های گروه کربونیل ایمید و کربوکسیلیک اسید هم به ترتیب در جابجایی‌های ۱۶۷/۵۵ و ۱۶۷/۲۰ واقع شده‌اند. دو قله‌ای شدن پیک اتم کربن گروه کربونیل ایمیدی به دلیل اثر القایی گروه کربوکسیلیک اسید و در نتیجه اختلاف جابجایی دو گروه کربونیل ایمیدی است.

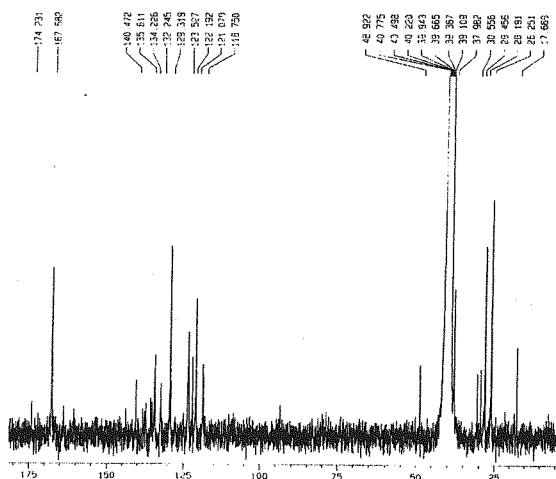
### ۳-۲- بررسی اثر دما و نحوه افزودن دی‌آمین

این امر با شش حالت مختلف شرایط افزودن محلول آمینی

دی فنیل دی ایزوسیانات، در محدوده جابجایی ppm ۶/۷۳-۷/۷۰ واقع شده و هیدروژن های گروه متیلنی آن نیز در محدوده ppm ۳/۷۴-۳/۸۹ مشخص شده‌اند. همان گونه که انتظار می‌رفت، به دلیل فعالیت بالای گروه‌های ایزوسیانات، واکنش‌های درون مولکولی دایمر، تریمر و الیگومر شدن آنها علاوه بر واکنش با ناخالصی‌ها، انجام شده است. پهن شدن پیک جابجایی هیدروژن آمیدی و هیدروژن‌های آروماتیک؛ که نشان دهنده تشکیل گروه‌های مختلف در حین پلیمریزاسیون است، شاهدهی بر این مدعاست. ضمناً نسبت سطح زیر پیک هیدروژن‌های آمیدی و یک سوم هیدروژن‌های آروماتیک متصل به گروه ایمیدی می‌تواند مشخص کننده نسبت پیوند آمیدی به ایمیدی باشد که در این مورد حدوداً معادل ۰/۷۲ است. همچنین طیف  $^{13}\text{C}$ NMR محصول در شکل (۷) آورده شده و نتایج آن در تطابق با مباحث مطرح شده است.



شکل (۶): طیف  $^1\text{H}$ NMR پلی (آمید-ایمید)

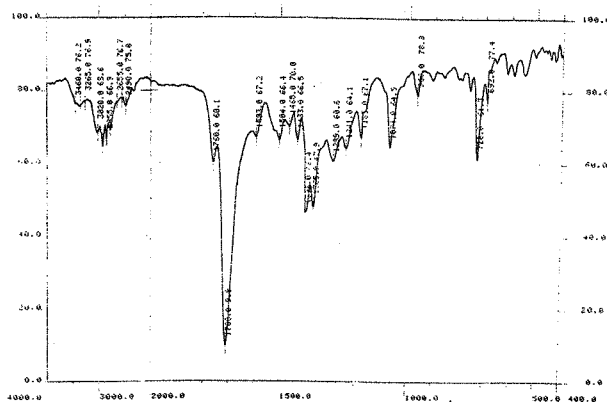


شکل (۷): طیف  $^{13}\text{C}$ NMR پلی (آمید-ایمید)

به آمین‌ها و عدم نیاز به کاتالیزور برای واکنش از یک سو و سهولت جداسازی دی‌اکسید کربن که کوچک مولکول جانبی تولید شده در این واکنش است؛ از سوی دیگر، پیشرفت این واکنش بسیار سریع است.

فعالیت بالای گروه‌های ایزوسیانات و تمایل شدید آنها به واکنش‌های درون مولکولی و یا واکنش با مونومرهای مشابه و ناخالصی‌های موجود در سیستم، باعث مشکل شدن کنترل شرایط واکنش و در نهایت، پیشرفت واکنش در مسیره‌های ناخواسته می‌شود که در نهایت به تولید محصول با جرم مولکولی پایین و حلالیت ضعیف منجر می‌شود.

در بررسی طیف جذبی مادون قرمز محصول به دست آمده، عدم وجود پیک جذبی در  $2270\text{ cm}^{-1}$ ، بیانگر عدم باقی ماندن گروه‌های ایزوسیانات در محصول است که با توجه به استوکیومتری بودن مونومرها، این امر پیشرفت کامل واکنش را نشان می‌دهد. ضمناً وجود پیک جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوند N-H آمیدی در  $3300$  و پیک‌های جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل آمیدی و ایمیدی، ارتعاشات کششی پیوندهای C-N-C و ارتعاشات پیوند ایمید حلقوی به ترتیب در  $1780$ ،  $1680$ ،  $1380$  و  $725\text{ cm}^{-1}$  بیانگر تشکیل پیوندهای آمیدی و ایمیدی در محصول هستند.



شکل (۵): طیف FTIR پلیمر تهیه شده از تری‌ملیتیک انیدرید هگزامتیلن دی‌آمین و متیلن دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات

در طیف  $^1\text{H}$ NMR محصول نهایی پلی (آمید-ایمید)، که در شکل (۶) نشان داده شده است، تشکیل پیوند آمیدی با پیک واقع در محدوده جابجایی ppm ۱۰/۱۷-۱۰/۵۰ که به هیدروژن گروه آمیدی مربوط است، مشخص شده است. از طرف دیگر، میدان مغناطیسی القا شده از طرف الکترون‌های پیوند پای (π) گروه کربونیل آمیدی، باعث افزایش فرکانس جابجایی هیدروژن‌های آروماتیک تری‌ملیتیک انیدرید مجاور می‌شود. هیدروژن‌های آروماتیک وارد شده به پلیمر از طریق ساختار ۴،۴-متیلن

## ۶- مراجع

- [۱] HO, K.S.; CHEN L.W.; "Kinetic Studies of Polyamide-imide Synthesis", J. Polym. Chem. 35 1703 1997
- [۲] HO, K.S.; CHEN L.W.; "Synthesis of Polyamide-imide by Blocked-Methylene Diisocyanates", J. Polym. Chem. 35 1711, 1997
- [۳] Koning, C.; Teuwen, L.; Goffin, B.L.; Mercier, J.P.; "Synthesis and properties of  $\alpha,\omega$ -diaminoalkane based poly(amide-imide)s", Polymer, 42, 7247, 2001
- [۴] Alvino, W.M.; "Polymerization of 4-Chloroformy phthalic anhydride with 4,4-diaminodiphenylether", J. Appl. Polym. Sci., 19 651, 1975.
- [۵] Yang, C.P.; Hsiao, S.H.; "Effects of various factors on the formation of high molecular weight polyamic acid", J. Appl. Polym. Sci., 30 2883 1985.
- [۶] Meyers, R. A.; "The polymerization of pyromellitic dianhydride with diphenyl methane diisocyanate", J. Polym. Sci. A-1, 7, 2757, 1969
- [۷] Carleton, P.S.; Farrissey, W.; Rose, J.S.; U.S. Pat. 3,708,458, 1978.
- [۸] Alvino, W.M.; Edelman, L.E.; " Polyimides from diisocyanates, dianhydrides, and tetracarboxylic acids", J. Appl. Polym. Sci., 19 2961 1975
- [۹] Frich, S.L.; Polyurethane, Interscience Publisher, Newyork, 1973.
- [۱۰] Robertson, G.P.; Guiver, M.D.; Yoshikawa, M.; Brownstein, S. ; "Structural determination of Torlon 4000T Polyamide-imide by NMR spectroscopy", Polymer, 45, 1111, 2004
- [۱۱] Florence, M.; Loustalot, G.; Gillard, M.; Joubert, F.; Grenier, P.; "Ring dehydration mechanisms and kinetic of polyamic acid models in solution and in the solid state", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 31 2839 1993

ویسکوزیته ذاتی پلی(آمید-ایمید) تولید شده در این تحقیق در حلال DMAc در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  برابر  $0.29 \text{ dl/g}$  است که در میان پلی(آمید-ایمید)های سنتز شده از ایزوسیانات‌ها؛ که عموماً در محدوده  $0.25-0.4 \text{ dl/g}$  قرار می‌گیرند [۷]، مقدار مناسبی است. در ضمن آنالیز حرارتی آن (دماهای تخریب) نیز در جدول (۲) خلاصه شده است. در این جدول،  $T_0$  دمای شروع تخریب،  $T_{10}$  دمایی که در آن  $10\%$  افت وزنی در پلیمر مشاهده می‌شود و  $T_{\max}$  دمایی است که در آن  $60\%$  پلیمر تخریب می‌شود. در این بین، مقادیر  $T_{10}$  بیش از سایر موارد برای مقایسه مقاومت حرارتی پلیمرها استفاده می‌شود.

جدول (۲): آنالیز حرارتی پلی(آمید-ایمید) در مجاورت هوا

$T_{\max} (^{\circ}\text{C})$	$T_{10} (^{\circ}\text{C})$	$T_0 (^{\circ}\text{C})$	
۵۵۹	۴۲۶	۲۵۵	پلی (آمید-ایمید) نهایی

## ۴- نتیجه گیری

- [۷] در این تحقیق، یک پلی(آمید-ایمید) جزئی آلیفاتیک با ریزساختار منظم از واکنش پیش‌پلیمر دی‌ایمید-دی‌اسید با  $4,4$ -متیلن دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات سنتز شد. در مرحله سنتز پیش پلیمر افزودن محلول دی‌آمین به محلول تری‌ملیتیک انیدرید به تشکیل ساختار دی‌ایمید-دی‌اسید منجر شد که پیشرفت کامل واکنش و ایمیدی شدن تمام گروه های آمیک اسید در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  و در حضور زاپلین صورت گرفت. بررسی شرایط و دمای افزودن مونومر هگزا متیلن دی‌آمین، نشان داد که در تمامی حالت ها تنها ساختار ایجاد شده ساختار دی‌ایمید-دی‌اسید می‌باشد و این عامل بر ریزساختار محصول بی‌تأثیر است.

## ۵- تقدیر و تشکر

تهیه کنندگان این مقاله بر خود وظیفه می‌دانند که از زحمات آقای میرزایی؛ که در انجام و تفسیر آزمایش‌های طیف‌سنجی