

تهیه و شناسایی پلی(اتر آمید ایمید)های جدید بر پایه پیریدین به روش پلی تراکمی

شهرام مهدی پور عطایی^{۱*}، کریم مسعود تقی گنجی^۲ و الهه قره خانی^۳

۱- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ایران

۳- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۸۹، بازنگری: آبان ۱۳۸۹، پذیرش: دی ۱۳۸۹

چکیده: تهیه پلی(اتر آمید ایمید)های آروماتیک نوین حاوی ساختار پیریدین در این پژوهش انجام شد. بدین منظور یک دی آمین جدید طی دو واکنش متوالی سنتز شد. در این راستا فراورده به دست آمده از واکنش جانشینی هسته دوسی ۴و۴- اکسی دی آنیلین با ۶-کلرو نیکوتینوئیل کلراید به صورت یک فراورده دی کلره به دست آمد که واکنش آن با ۵- آمینو-۱- نفتول منجر به تشکیل یک دی آمین جدید با خصوصیات ساختاری ویژه شد. در ادامه واکنش پلی تراکمی دی آمین با برخی دی انیدریدهای آروماتیک به روش مرسوم دو مرحله ای شیمیایی منجر به تشکیل پلی (اتر آمید ایمید)های مقاوم گرمایی شد. تمام ترکیب های میانی و پلیمرها به روش های مرسوم مورد شناسایی قرار گرفتند. ویژگی های فیزیکی و حرارتی شامل گرانروی محلول، پایداری حرارتی، بلورینگی و انحلال پذیری آنها مورد مطالعه قرار گرفت. پلیمرهای به دست آمده، پایداری گرمایی و انحلال پذیری بسیار خوبی را به خاطر حضور ساختارهای تمام آروماتیک، واحدهای آمیدی، گروه های انعطاف پذیر اتری، بخش های قطبی پیریدین و واحدهای نفتیل در زنجیره اصلی شان نشان دادند. گرانروی ظاهری پلیمرهایی که تهیه شده اند قابل توجه بود.

واژه های کلیدی: پلی اتر آمید ایمید، پایداری گرمایی، دی آمین

سال های اخیر تهیه آنها مورد توجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته است. این پلیمرها پایداری گرمایی بالا، مقاومت شیمیایی خوب و ویژگی های مکانیکی بسیار خوبی را نشان می دهند. در این میان مواد پلی ایمیدی به خاطر مقاومت گرمایی، مقاومت حلالی خوب، عایق گرمایی عالی، استحکام مکانیکی خوب،

مقدمه

پلی ایمیدها و کولپلیمرهای تمام آروماتیک آنها از پلیمرهای فراعملکرد به حساب می آیند. آنها مواد مقاومی در مقابل حرارت های بالا هستند. پلیمرهای فراعملکرد گروه مهمی از پلیمرها هستند که مطالعات بر روی آنها رو به توسعه است. بنابراین در

پیرولیدون (N,N) ، (NMP) -دی متیل فرمامید (N,N) ، (DMF) -دی متیل استامید (DMAC) ، دی متیل سولفوکساید (DMSO) ، متاکرزول، تولوئن، پتاسیم کربنات، متانول، پیریدین، ۴،۴-اکسی دی آنیلین (ODA) و استیک انیدرید از شرکت شیمیایی مرک تهیه شدند. ۴- آمینو فنل، ۵- آمینو-۱- نفتول، ۶- کلرو نیکوتینوئیل کلراید، ۴،۴- (هگزا فلورو ایزو پروپیلیدن) دی فتالیک انیدرید (FDA) از کارخانه آلدیج تهیه شدند. PMDA، BTDA و FDA در آن خلاء در دمای °C ۱۱۰ برای مدت ۵ ساعت خشک گردیدند. DMAC، NMP و DMF و تولوئن بوسیله تقطیر خلاء در حضور کلسیم هیدرید خالص سازی شدند.

دستگاهی

برای شناسایی از طیف سنج مادون قرمز با مشخصات Bruker-IFS۴۸ (Ettling, Germany) و رزونانس مغناطیس هسته پروتون در حلال DMSO-d₆ از اسپکترومتر با مشخصات Bruker Avance ۳۰۰ MHz (GmbH, Germany) و تجزیه عنصری مواد از دستگاه CHN-O-Rapid Heraeus elemental analyzer (Wellesley, MA) استفاده شد. مقاومت گرمایی و رفتار گرمایی پلیمرها به وسیله دستگاه های TGA و DSC با مشخصات Stanton Red Craft STA ۷۸۰ (London, UK) بررسی شدند. گرانیوی پلیمرها به وسیله دستگاه اندازه گیری گرانیوی استوالد برای پلیمرهایی با غلظت ۰/۵ گرم در دسی لیتر در حلال NMP در دمای °C ۳۰ اندازه گیری شد.

سنتر منومر

سنتر ترکیب دی کلرو دی آمید (DCDA)

در یک بالن دو دهانه ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به لوله خشک کن حاوی کلسیم کلراید و مگنت، حمام یخ، تحت اتمسفر خنثی، ۱۰/۰ میلی مول ODA، ۶۰ میلی لیتر NMP در دمای صفر درجه سانتیگراد به مدت نیم ساعت همزده شد. سپس ۱۷ میلی لیتر پروپیلن اکساید و ۲۲/۲ میلی مول ۶- کلرو نیکوتینوئیل کلراید افزوده و در دمای اتاق به مدت ۶ ساعت همزده شد. پس از آن محتوی بالن به ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده و مخلوط به دست آمده صاف شد. بازده ۸۸ درصد (۴/۲۰ گرم) و نقطه ذوب بالای °C ۳۰۰ گزارش شد.

پایداری ابعادی عالی، ضریب سایش پایین، استحکام دی الکتریک بالا، ثابت دی الکتریک پایین و مقاومت به خزش و فرسایش از توجه بسیار زیادی برخوردارند. در چند دهه اخیر تلاش هایی برای جایگزینی فلزات یا سرامیک ها با پلیمرهای مقاوم گرمایی در صنایع اتوماسیون، هوا فضا و میکروالکترونیک شده است. پلی ایمیدها و پلی آمیدها مهم ترین گروه از پلیمرهای مقاوم گرمایی هستند. از طرف دیگر، کوپلیمریزاسیون پلیمرها می تواند مجموعه ای از ویژگی های را در آنها ایجاد نماید. پلی (اتر آمید ایمید) ها را می توان دسته ای از کوپلی ایمیدها در نظر گرفت که ویژگی های بسیار نزدیکی به پلی ایمیدهای آروماتیک دارند. به علاوه وجود گروه های آمیدی در بستر پلی ایمید، فرایندپذیری، حلالیت و قالب گیری پلی ایمیدها را افزایش می دهد. پلی(آمید ایمید)ها را می توان از واکنش تراکمی منومرهای متفاوت شامل انیدرید، کربوکسیلیک اسیدها یا گروه های آمینو آروماتیک سنتز نمود. طبق بررسی های اخیر اصلاح ساختار شیمیایی پلی(اتر آمید ایمید) ها با تغییراتی در ویژگی های آنها همراه است. افزایش انحلال پذیری و فرایند پذیری و در عین حال با حفظ پایداری گرمایی در آنها با وارد کردن استخلاف های حجیم یا مشارکت دادن واحدهای انعطاف پذیر اتری و ساختارهای قطبی در بستر سخت پلیمر، پیشنهاد شده اند.

در این مقاله به تهیه پلی(اتر آمید ایمید)ها از واکنش تراکمی منومر جدید با دی انیدریدهای متفاوت طی واکنش ایمیداسیون بسته شدن حلقه به روش شیمیایی پرداخته می شود. یک دی آمین جدید به عنوان منومر از طریق واکنش ۴،۴-اکسی آنیلین (ODA) با ۶- کلرو نیکوتینوئیل کلراید و متعاقب آن واکنش ترکیب دی کلره حاصله (DCDA) با ۵- آمینو-۱- نفتول سنتز شد. واکنش تراکمی دی آمین جدید تهیه شده با انیدریدهای متفاوت در روش مرسوم دو مرحله ای، پلی(اتر آمید ایمید)های مقاوم حرارتی با افزایش انحلال پذیری را ایجاد کرد.

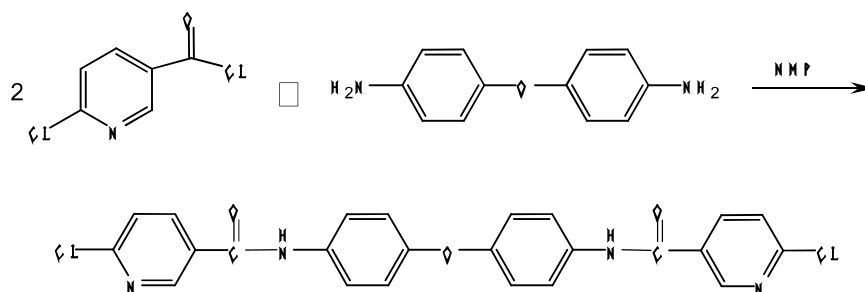
بخش تجربی

مواد شیمیایی

پیرولیدین دی انیدرید (PMDA)، ۳،۳،۴،۴- بنزوفنون تتراکربوکسیلیک دی انیدرید (BTDA)، ۱- متیل، ۲-

جدول ۱ مشخصات ترکیبات میانی سنتز شده

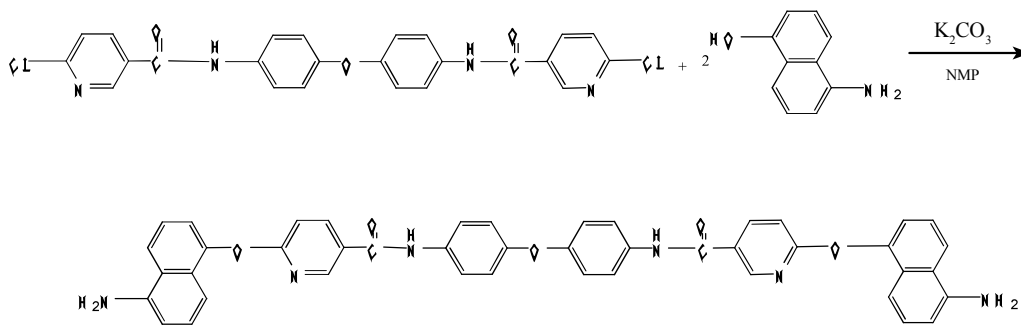
تجزیه عنصری (%)		فرمول شیمیایی	¹ H-NMR (ppm)	IR (cm ⁻¹)	
C: 60/21 H: 3/45 N: 11/60	C: 60/12 H: 3/34 N: 11/69	C _{۷۳} H _{۱۶} N _۶ O _۳ Cl _۴	(H4) 7/03 dd (H2) 7/70 d (H4) 7/77 dd (H2) 8/36 dd (H2) 8/94 d (H2) 10/50 s	3400 -3237 (N-H) 1645(C=O) 1600 -1450 (C=C) 1216 1249 (-O-) 1-cm	دی کلرو دی آمید
C: 72/29 H: 4/31 N: 11/82	C: 72/93 H: 4/42 N: 11/60	C _{۷۳} H _{۲۱} N _۶ O _۳	(H4) 5/87 s (H2) 6/71 d (H2) 6/96 d (H4) 7/02 d (H2) 7/19 dd (H2) 7/25 dd (H2) 7/38 d (H2) 7/40 d (H4) 7/73 d (H2) 8/03 d (H2) 8/35 d (H2) 8/60 s (H2) 10/32 s	3450 -3358(N-H) 1656 (C=O) (C=C)1600 -1460 cm ¹ - (-O-)1216 1249	دی آمین



۸ ۶ ۶ ۸

شکل ۱ واکنش تهیه دی کلرو دی آمید (DCDA)

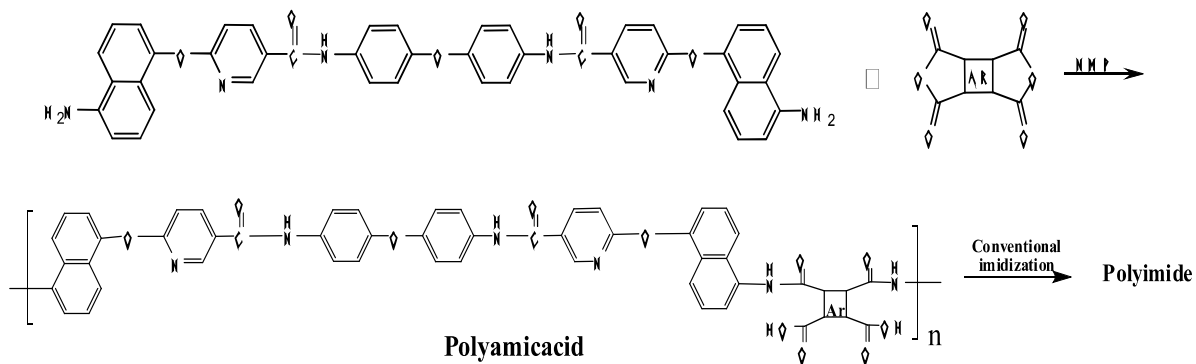
تهیه و شناسایی پلی(اتر آمید ایمید)های ...



شکل 2 واکنش تهیه دی آمین (منومر)

دست آمده به روش های رایج طیف سنجی FT IR NMR¹ تجزیه عنصری بررسی شده که نتیجه ها در جدول 2 اند. میزان رطوبت جذب شده پلیمرها در گستره ی 1/88-2/30 درصد، آن هم به خاطر حضور ساختار آمیدی در بستر پلی ایمیدی ملاحظه شد. گرانیوی که شاخص مهمی برای ارزیابی وزن های مولکولی پلیمرها به حساب می آید، با غلظت 0/5 g/dl در 30 °C در NMP داشت که وزن های مولکولی معقولی را نشان دادند.

دی آمین جدید ویژگی هایی مانند حفظ مقاومت گرمایی و افزایش انحلال پذیری را برای پلی(اتر آمید ایمید)های ناشی از آن به همراه خواهد داشت که به خاطر اثر حلقه قطبی آروماتیک هتروسیکل پیریدین، گروه قطبی آمید، اتصال انعطاف پذیر اتر، واحدهای نفتیل و زنجیره تمام آروماتیک در ساختار دی آمین است. واکنش تراکمی دی آمین با انیدریدهای آروماتیک متفاوت مانند 6FDA، PMDA، BTDA به روش دو مرحله ای (تشکیل پلی آمیک اسید و ایمیداسیون شیمیایی) منجر به ایجاد پلی(اتر آمید ایمید)ها شد (شکل 3). ساختار همه پلی(اتر آمید ایمید)های به



شکل 3 واکنش های تهیه پلی آمیک اسید و پلی ایمید در روش ایمیداسیون مرسوم دو مرحله ای

2 مشخصات پلی (اتر آمید ایمید)ها

پلی ایمید	IR (cm ⁻¹)	1H-NMR (ppm)	تجزیه عنصری (%)		* η _{inh} (dl/g)	میزان رطوبت **	(%)
PI-PMDA	3600 (N-H) آمید 1781 (C=O) ایمید 1729 1662 (C=O) آمید (N-H) (C-N) بیرون صفحه ای 1596 (C-N) کششی ایمید 1366 (C-N) حلقه ایمیدی 722	(H3) 7/03 d (H2) 7/13 d, تفتیل, (H2) 7/36 d, تفتیل, (H2) 7/47 dd, تفتیل, (H2) 7/64 dd, تفتیل, (H2) 7/74 d, پیریدین و (H2) d, تفتیل, (H4) 7/98 d (H2) 8/14 d, تفتیل, (H2) 8/42 d, پیریدین, (H2) 8/51 s, پیریدین, (H2) 8/70 s, انیدرید, (H2) 10/10 s, آمید)	C :71/78 H :3/30 N :9/25	C :71/52 H :3/31 N :9/27	0/88	1/88	83
PI-BTDA	3055 (N-H) آمید 1780 (C=O) ایمید 1723 1663 (C=O) آمید (N-H) (C-N) بیرون صفحه ای 1596 (C-N) کششی ایمید 1366 (C-N) حلقه ایمیدی 721	(H4) 7/01 d (H2) 7/11 d, تفتیل, (H2) 7/38 d, تفتیل, (H2) 7/46 dd, تفتیل, (H2) 7/70 dd, تفتیل, (H2) 7/79 d, تفتیل, (H2) 7/83 d, پیریدین, (H4) 8/01 d (H2) 8/19 d, انیدرید, (H2) 8/23 d, تفتیل, (H2) 8/30 s, انیدرید, (H2) 8/35 d, پیریدین, (H2) 8/58 d, انیدرید, (H2) 8/61 s, پیریدین, (H2) 10/36 s, آمید)	C :72/51 H :3/30 N :8/33	C :72/47 H :3/37 N :8/32	0/51	2/01	90
6FDA-PI	(N-H) آمید -2920 3390 (C=O) ایمید 1784 1729 (C=O) آمید 1600 (N-H) (C-N) بیرون صفحه ای 1600 (C-N) کششی ایمید 1371 (C-N) حلقه ایمیدی 721	(H4) 7/02 d (H2) 7/12 d, تفتیل, (H2) 7/34 d, تفتیل, (H2) 7/43 dd, تفتیل, (H2) 7/59 dd, تفتیل, (H2) 7/70 d, انیدرید و (H2) d, پیریدین و (H2) d, تفتیل, (H2) 7/80 s, انیدرید, (H2) 7/94 d, انیدرید, (H4) 8/06 d (H2) 8/22 d, تفتیل, (H2) 8/40 d, پیریدین, (H2) 8/68 s, پیریدین, (H2) 10/08 s, آمید)	C :66/50 H :2/98 N :7/50	C :66/78 H :3/00 N :7/42	0/45	2/30	88

* گرانروی ظاهری پلیمر با غلظت 0/5 گرم بر دسی لیتر حلال N - متیل پیرولیدون [g/dl] [NMP].

** میزان جذب رطوبت (%): 100 × W / (W-W₀) که W وزن نمونه پلیمر در دمای اتاق و W₀ وزن پلیمر بعد از قرارگیری در دمای 100 °C 10 ساعت اندازه گیری شده است.

تهیه و شناسایی پلی(اتر آمید ایمید)های ...

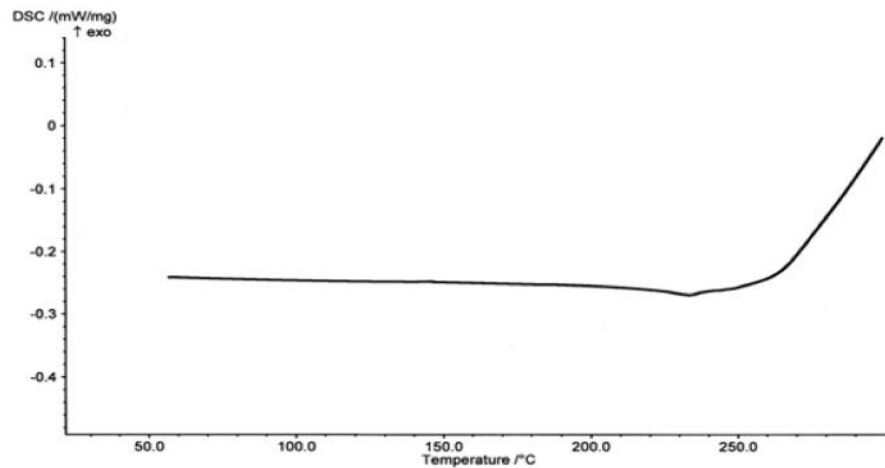
دیگر ویژگی های فیزیکی و گرمایی آنها شامل انحلال پذیری، پایداری گرمایی، رفتار گرمایی، بلورینگی نیز بررسی شدند. پلی ایمیدها انحلال پذیری خوبی در حدود 1/5 - 1/8 g/dl های غیر پروتونی قطبی مانند DMF، NMP، DMAc متاکرزول از خود نشان دادند. حضور گروه های انعطاف پذیر اتری، بخش های قطبی پیریدین و واحدهای نفتیل از جمله عوامل اصلی افزایش انحلال پذیری پلیمرها بودند. به علاوه پلی(اتر آمید ایمید)های به دست آمده از 6FDA BTDA انحلال پذیری بهتری در حلال های مذکور به خاطر انعطاف پذیری بالاتر نشان نسبت به پلی(اتر آمید ایمید) به دست آمده از PMDA از خود نشان دادند. رفتار گرمایی پلی(اتر آمید ایمید)ها با فن DSC بررسی شد. پلیمرها نقطه نرمی یا ذوبی از خود نشان ندادند. دماهای انتقال شیشه ای آنها در گستره ی 210-235 °C شد. پایداری گرمایی پلی ایمیدها در هوا و سرعت گرما دهی

دیگر ویژگی های فیزیکی و گرمایی آنها شامل انحلال پذیری، پایداری گرمایی، رفتار گرمایی، بلورینگی نیز بررسی شدند. پلی ایمیدها انحلال پذیری خوبی در حدود 1/5 - 1/8 g/dl های غیر پروتونی قطبی مانند DMF، NMP، DMAc متاکرزول از خود نشان دادند. حضور گروه های انعطاف پذیر اتری، بخش های قطبی پیریدین و واحدهای نفتیل از جمله عوامل اصلی افزایش انحلال پذیری پلیمرها بودند. به علاوه پلی(اتر آمید ایمید)های به دست آمده از 6FDA BTDA انحلال پذیری بهتری در حلال های مذکور به خاطر انعطاف پذیری بالاتر نشان نسبت به پلی(اتر آمید ایمید) به دست آمده از PMDA از خود نشان دادند. رفتار گرمایی پلی(اتر آمید ایمید)ها با فن DSC بررسی شد. پلیمرها نقطه نرمی یا ذوبی از خود نشان ندادند. دماهای انتقال شیشه ای آنها در گستره ی 210-235 °C شد. پایداری گرمایی پلی ایمیدها در هوا و سرعت گرما دهی

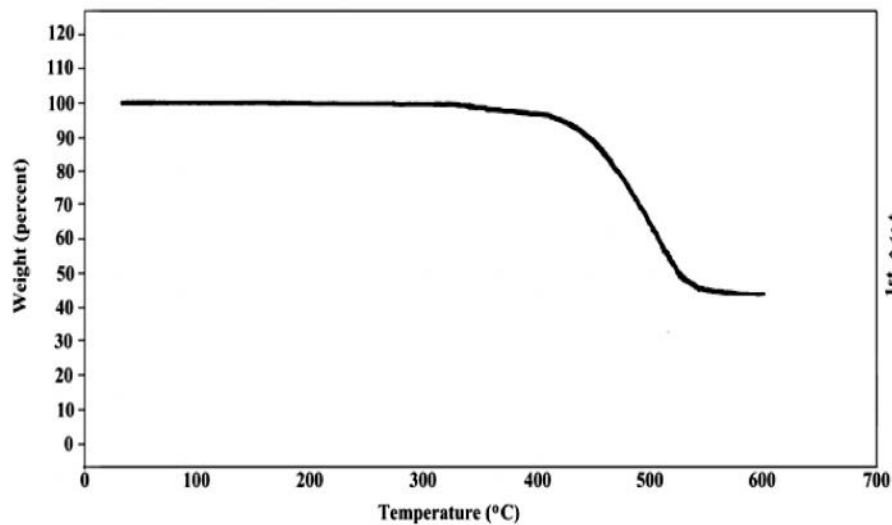
3 مشخصات تجزیه گرمایی پلی(اتر آمید ایمید)ها

Polymer	T _g (°C)	T ₀ (°C)	T ₁₀ (°C)	T _{max} (°C)	Char yield at 600 °C (%)
PI-PMDA	235	360	445	485	46
PI-BTDA	221	347	438	475	44
6FDA-PI	210	335	430	470	42

T_g: دمای انتقال شیشه ای به دست آمده از تکنیک DSC
 T₀: دمای تخریب اولیه
 T₁₀: دمای کاهش ده درصدی وزن پلیمر
 T_{max}: دمای حداکثر تخریب
 Char yield: وزن پلیمر باقی مانده



شکل 4 DSC پلی ایمید حاوی دی انیدرید (PI-PMDA) (PMDA)



شکل 5 TGA پلی ایمید حاوی دی انیدرید (PI-PMDA) (PMDA)

نتیجه گیری

تهیه پلیمرهایی با افزایش انحلال پذیری و فرایندپذیری و حفظ پایداری گرمایی شدند. فرایندپذیری پلی ایمیدهای آروماتیک در نتیجه مقاومت گرمایی، به خاطر بالا بودن دماهای انتقال شیشه ای آنها با مشکلاتی همراه است. جهت رفع این عیب با تزریق اتصالات انعطاف پذیر مانند اتصالات اتری و آمیدی و حلقه های قطبی آروماتیک هتروسیکلی مانند پیریدین، کوپلیمرهای اتر آمید ایمیدی تهیه شده افزون بر حفظ پایداری گرمایی به دلیل ساختار تمام آروماتیکشان، انحلال پذیری آنها افزایش و در نهایت فرایندپذیری آنها اصلاح می شوند.

یک دی آمین جدید شامل واحدهای قطبی پیریدین، گروه های اتری، ساختارهای آمیدی، گروه های نفتیلی و بستر تمام آروماتیک از طریق دو مرحله واکنش با موفقیت تهیه شد. پلی(اتر آمید ایمید) های انحلال پذیر تهیه شد به روش های مرسوم حضور گروه های انعطاف پذیر اتری، ساختارهای قطبی پیریدین، واحدهای آمیدی و بخش های نفتیلی از یک طرف و عدم وجود اتصالات ضعیف و وجود ساختارهای تمام آروماتیک از طرف دیگر منجر به

[11] Chung, C. L. Lee, W. F. Lin, C. H. Hsiao, S. H.; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.; 47, 1756; 2009.
[12] Choi, K. H. Jung, J. C. Kim, K. S. Kim, J. B.; Polym. Adv. Technol.; 16, 387; 2005.
[13] Zhao, G. Ishizaka, T. Kasai, H. Hasegawa, M. Nakanishi, H. Oikawa, H; Polym. Adv. Technol.; 20, 43; 2009.
[14] Tan, L. Liu, S. Zeng, F. Ling, Z. Zhao J; Polym. Adv. Technol.; 21, 435; 2010.
[15] Mehdipour-Ataei, S. Amirshaghghi, A; Eur. Polym. J. ; 40, 503; 2004.
[16] Mehdipour-Ataei, S. Malekimoghaddam, R. Nami, M; Eur. Polym. J.; 40, 2523; 2004.
[17] Mehdipour-Ataei, S. Saidi, S; Polym. Adv. Technol.; 19, 889; 2008.
[18] Mehdipour-Ataei, S. Bahri-Laleh, N. Amirshaghghi, A; Polym. Degrad. Stab.; 91, 2622; 2006.
[19] Mehdipour-Ataei, S. Bahri-Laleh, N; Iran Polym. J.; 17, 2, 95; 2008.
[20] Onciu, M; Appl. Polym. Sci.; 103, 2013; 2007.
[21] Ferrero, E. Espeso, J. F. Campa, J. G. Abajo, J. D. Lozano, A. E; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.; 40, 3711; 2002.

مراجع

[1] Cassidy, P. E; Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker; 1980.
[2] Chol, K. H. Lee, K. H. J. C. Jung; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.; 39, 3818; 2001.
[3] Yang, H. H.; Aromatic High-strength Fibers, Wiley, New York; 1989.
[4] Critchley, J. P. Knight, G. J. Wright, W. W; Heat Resistant Polymers, Plenum press, New York; 1989.
[5] Bessonov, M. I. Koton, M. M. Kudryavtsev, V. V. Laius. L. A; Polyimides, Consultants Bureau, New York; 1987.
[6] Mehdipour-Ataei, S; Eur. Polym. J.; 41, 91; 2005.
[7] Dezern, J. F. Proc. Am. Chem. Soc.; 63, 361; 1990.
[8] Oishi, M. Kamimoto, Y. Imai, Y; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.; 29, 1925; 1991.
[9] Alvino, W. M; J. Appl. Polym. Sci.; 19, 651; 1975.
[10] Scheffer, H. E. Zielinski, G. C; US Patent 3518230; 1970.

Preparation and Characterization of Novel Pyridine-based Poly (ether amide imide)s via Polycondensation

Sh. Mehdipour-Ataei^{*1}, M. Taghi-Ganji² and E. Gharekhani^{2,3}

1- Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.

2- Department of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Iran.

3- Department of Chemistry, Islamic Azad University, Saveh Branch, Iran.

Received: September 2010, Revised: November 2010, Accepted: January 2011

Abstract: Preparation of novel types of polyimides with specific properties through conventional two-step was investigated. In this way a new diamine was prepared by two consecutive reactions. Nucleophilic substitution reaction of 4,4'-oxydianiline with 6-chloronicotinoyl chloride resulted in preparation of a dichloro diamide compound (DCDA) which was reacted with 5-amino-1-naphthol to afford the new diamine with specific structural features. Polycondensation reaction of a diamine with unique aromatic dianhydrides using two-step method yielded polyimides. All the precursors and polyimides were fully characterized using common methods and physical and thermal properties of the polyimides including solution viscosity, thermal stability, thermal behavior, crystallinity and solubility were investigated. Polyimides showed high thermal stability and improved solubility as a result of the presence of fully aromatic structures, amide units, flexible ether groups, pyridine polar parts, and bulky naphthyl units in their main chain. The inherent viscosities of the polyimides were considerable.

Keywords: Polyimide; Thermally stable; Synthesis; Diamine.