

Synthesis, Characterization, and Properties of Novel Aromatic UV Absorber Polyamides

Samal Babanzadeh* and Shahram Mehdipour-Ataei

Department of Polymer Science, Faculty of Polyurethane and Advanced materials, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 17 September 2018, accepted: 7 April 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Aromatic polyamides are well known as a main group of high performance and heat-resistant polymers. One of the drawbacks to utilize these polymers is the difficulty in processing due to their insoluble nature in aprotic organic solvents in addition to their high melting point or glass transition temperature. One way of overcoming the main problem of heat-resistant polymers - i.e., enhancing solubility without too much scarifying of the thermal stability is designing new monomers.

Methods: Firstly, bis(4-oxybenzoic acid)-1,5-anthraquinone (DA_1) and bis(3-oxybenzoic acid)-1,5-anthraquinone (DA_2) were prepared through aromatic nucleophilic substitution reaction of 4-hydroxybenzoic acid and 3-hydroxybenzoic acid with 1,5-dichloro anthraquinone, respectively. In the next step, the Yamazaki method was applied for synthesis of novel polyamides by polycondensation reaction of the obtained new diacids with commercial aromatic diamines such as oxydianiline (ODA), p-phenylene diamine (PPDA), 2,6-diaminopyridine (DAP), and diaminodiphenyl methane (DADPM) in presence of triphenylphosphite and pyridine as the activating agents and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) as a solvent.

Findings: The structures of prepared novel monomers and polymers were characterized using different spectroscopy methods. The thermal and physical properties of novel polymers such as thermal stability and behavior, solubility, viscosity and ultra violet absorption were studied and the structure-property relationship of these polymers was investigated. The prepared polymers showed defined UV-Vis absorption bands at the range of 344-370 nm. Inclusion of an aromatic and bulky anthraquinone unit to the main chain of polymers led to high thermal stability while their solubility was improved in polar aprotic solvents.

Keywords:

aromatic polyamide,
polycondensation,
thermal stability,
solubility,
UV absorber

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s.babanzadeh@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Babanzadeh S., and Mehdipour-Ataei S., Synthesis, Characterization, and Properties of Novel Aromatic UV Absorber Polyamides, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 327-337, 2019.

سنتز، شناسایی و خواص پلی آمیدهای آروماتیک نوین جاذب UV

سامال بابانزاده*، شهرام مهدی پور عطائی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم پلیمر، گروه پلی یورتان و مواد پیشرفته، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۸/۵/۱

چکیده

فرضیه: پلی آمیدهای آروماتیک دسته مهمی از پلیمرهای کارآمد و مقاوم گرمایی به شمار می آیند. مهم ترین مسئله در به کارگیری این پلیمرها مشکل بودن فرآورش است که از دمای ذوب و دمای انتقال شیشه ای زیاد و ماهیت حل ناپذیری آنها در اغلب حلال های آلی بی پروتون ناشی می شود. مشکل اصلی پلیمرهای مقاوم گرمایی، حفظ پایداری گرمایی و هم زمان افزایش حل پذیری آنهاست که با طراحی و سنتز مونومرهای جدید می توان بر آن غلبه کرد.

روش ها: ابتدا، بیس (۴-اکسی بنزوئیک اسید)-۵،۱-آنتراکینون (DA_1) و بیس (۳-اکسی بنزوئیک اسید)-۵،۱-آنتراکینون (DA_2) به ترتیب از راه واکنش های جانشینی هسته دوست ۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید و ۳-هیدروکسی بنزوئیک اسید با ۵،۱-دی کلروآنتراکینون سنتز شدند. در مرحله بعد، روش Yamazaki برای سنتز پلی آمیدهای نوین از واکنش پلیمر شدن تراکمی دی اسیدهای به دست آمده با دی آمین های آروماتیک متفاوت از جمله اکسی دی آنیلین (ODA)، پارافنیل دی آمین (PPDA)، ۶،۲-دی آمینو پیریدین (DAP)، ۵،۱-دی آمینو نفتالین (DAN) و دی آمینو دی فنیل متان (DADPM) در مجاورت تری فنیل فسفیت (TPP) و پیریدین به عنوان معرف فعال کننده و N-متیل-۲-پیرولیدون به عنوان حلال به کار گرفته شد.

یافته ها: ساختار مونومرها و پلیمرهای تهیه شده با روش های مختلف طیف نمایی شناسایی شد. خواص فیزیکی و گرمایی پلیمرهای جدید نظیر پایداری و رفتار گرمایی، حل پذیری، گرانبوی و جذب فرابنفش مطالعه و رابطه ساختار-خواص آنها بررسی شد. پلیمرهای تهیه شده در محدوده جذب ۳۴۴-۳۷۰ nm UV نشان دادند. وارد کردن ترکیب حجیم و آروماتیک آنتراکینونی به زنجیر اصلی پلیمر موجب شد تا در مجموع پلیمرها از پایداری گرمایی زیاد و حل پذیری بهبود یافته ای در حلال های قطبی بی پروتون برخوردار باشند.

واژه های کلیدی

پلی آمید آروماتیک،
پلیمر شدن تراکمی،
پایداری گرمایی،
حل پذیری،
جاذب UV

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

s.babanzadeh@ippi.ac.ir

مقدمه

پلی آمیدهای آروماتیک جزو اولین گروه پلیمرهای پایدار گرمایی به شمار می آیند. پلیمرهای مقاوم گرمایی به پلیمرهایی گفته می شوند که در دماهای زیاد قابلیت کاربرد دارند. بدین معنا که خواص مکانیکی، مقاومت در محیطهای مختلف (شیمیایی، حلال، پرتو UV و اکسیژن) و پایداری ابعادی آنها در دماهای زیاد با خواص سایر پلیمرها در دماهای کم قابل مقایسه باشد [۳-۱]. پلیمرهای آروماتیک خواص فیزیکی، مکانیکی، پایداری گرمایی و اکسایشی بسیار خوبی نشان می دهند. بدین دلیل این پلیمرها اهمیت صنعتی و تجاری زیادی دارند و استفاده از آنها رشد فراوانی یافته است. اما، مشکل عمده این پلیمرها قابلیت فراورش آنهاست که از حل پذیری کم و نیز دماهای ذوب و انتقال شیشه ای زیاد آنها ناشی می شود. بر همین اصل تلاش های امروزی بر بهبود خواص فراورش و حل پذیری مونومرها از سنتز مونومرهای جدید متمرکز شده است [۷-۴]. مشکلات فرایندی در این دسته از پلیمرها از وجود پیوندهای هیدروژنی قوی میان زنجیرها حاصل می شود. برای کاهش مقدار برهم کنش میان زنجیرها و در نتیجه افزایش فراورش پذیری و حل پذیری پلی آمیدها پژوهش های فراوانی انجام شده و راه حل های مختلفی پیشنهاد شده است. این راه حل ها عبارت از وارد کردن گروه های انعطاف پذیر در ساختار مونومر [۸-۱۰]، وارد کردن گروه های حجیم در ساختار مونومرها [۱۱] و کاهش تقارن مولکولی [۱۹-۱۲] است.

Chen و همکاران [۲۰] با وارد کردن گروه های انعطاف پذیر اتری، فراورش پذیری پلیمرهای حاصل را بهبود بخشیدند. پلیمرهای آروماتیک دارای پیوندهای آریل اتری انعطاف پذیری بیشتر، دمای انتقال شیشه ای کمتر و فراورش پذیری بهتری دارند، نسبت به پلیمرهایی که فاقد این گونه پیوندها هستند. زیرا، این نوع پیوندها انرژی داخلی چرخشی را کاهش می دهند. Pérez-Francisco و همکاران [۲۱] با وارد کردن گروه های حجیم در زنجیر اصلی پلیمر از واکنش دی اسیدهای ۵-ترشیو-بوتیل ایزوفتالیک اسید و ۵-(۹،۱۰-دی هیدرو-۹،۱۰-اتانوآنتراسن-۱۱-۱۲-دی کربوکسی ایمیدو) ایزوفتالیک اسید با دی آمین های مختلف، پلیمرهای حل پذیر تهیه کردند. گروه های حجیم در ساختار پلیمر فاصله میان زنجیرهای پلیمری را افزایش می دهند و در نتیجه مقدار پیوندهای هیدروژنی کاهش می یابد. Lozano و همکاران [۲۲] با سنتز مونومر دی آمینی و وارد کردن گروه اسپرو کربن و آدامانتن در زنجیر پلیمر، ساختارهای جدیدی سنتز کردند که ضمن داشتن پایداری گرمایی عالی و خواص مکانیکی مطلوب، قابلیت فیلم شدن داشتند. بسیاری از پژوهشگران نیز با به کارگیری مونومرهایی که تقارن مولکولی ساختار پلیمری

را برهم می زند، ساختارهایی سنتز کردند که حل پذیری مطلوب و پایداری گرمایی مناسب داشته باشند [۲۵-۲۳]. از سوی دیگر مشارکت برخی ساختارهای آروماتیک در پیکره پلیمر به بروز رفتار و عملکرد خاص در پلیمر منجر می شود که قابلیت کاربری آن را افزایش می دهد. این موضوع را می توان به قابلیت جذب نور در پیوندهای یگانه و دوگانه مزدوج ارتباط داد. به عنوان مثال، پلیمرهای دارای بخش آنتراکینونی در زنجیر اصلی یا گروه جانبی در زمینه های متعددی نظیر فوتورسانایی، الکتروکولومینسانس و الکتروکرومیک کاربرد دارند. بنابراین، به دلیل خواص نوری منحصر به فرد بسیار مورد توجه قرار گرفته اند و به عنوان لایه انتقال حفره در ابزارهای نشر نور به طور گسترده استفاده می شوند [۲۶].

در این پژوهش با هدف غلبه بر مهم ترین مشکل پلیمرهای مقاوم گرمایی یعنی افزایش حل پذیری پلی آمیدهای آروماتیک و حفظ پایداری گرمایی آنها، گونه های جدیدی از این پلیمرها بر پایه آنتراکینون تهیه شدند. ابتدا، مونومرهای جدید از واکنش مشتقات هیدروکسی بنزوئیک اسید با ۵،۱-دی کلروآنتراکینون به دست آمد. از آنجا که تهیه این مونومرها تاکنون گزارش نشده است، انتظار می رود، با وارد کردن این گروه حجیم آروماتیک آنتراکینونی و نیز گروه های انعطاف پذیر اتری و کاهش تقارن مولکولی در پلیمرهای نهایی بتوان به پلی آمیدهایی دست یافت که مقاومت گرمایی مطلوب و نیز حل پذیری بهبود یافته داشته باشند تا مسئله تقابل این دو عامل در پلیمرهای مقاوم گرمایی رفع شود. ضمن اینکه آنتراکینون به عنوان رنگساز در زنجیر اصلی پلیمر وارد شد تا پلی آمیدهای تهیه شده خواص نوری جالبی نشان دهند.

تجربی

مواد

مواد شیمیایی استفاده شده از شرکت های Aldrich-Merck خریداری شدند. N-متیل-۲-پیرولیدون و تولوئن در مجاورت کلسیم هیدرید در خلأ تقطیر شدند.

دستگاهها

طیف سنج ^1H NMR مدل Avance DPX 300 MHz ساخت شرکت Bruker آلمان، طیف سنج FTIR مدل IR-470 و دستگاه مدل QP 1100 EX برای ثبت طیف های جرمی هر دو ساخت شرکت Shimadzu ژاپن به کار گرفته شدند. تجزیه عنصری نمونه ها با دستگاه

IR(KBr) (cm^{-1}): ($1579 \text{ C}=\text{C}$), ($1674 \text{ C}=\text{O}$ ketone), ($1247 \text{ C}-\text{O}$), ($1710 \text{ C}=\text{O}$ acid), ($3330-3450 \text{ OH}$)
 $^1\text{H NMR}$ (DMSO, d_6) (ppm): (2H , aromatic $7/50$, $J=7/7 \text{ Hz}$), (2H , aromatic $7/63$, $J=1/5 \text{ Hz}$), (6H , aromatic $7/95-8/00$, $J=7/7 \text{ Hz}$), (2H , aromatic $8/05$, $J=1/5 \text{ Hz}$), (2H , aromatic $8/09$, $J=1/5 \text{ Hz}$), (2H , acid $12/70$)
 CHN (%): محاسبه شده (C: $70/00$, H: $3/33$, N: $-$)
 به دست آمده (C: $69/63$, H: $3/38$, N: $-$)
 $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (g/mol): 480

سنتز پلی آمیدها

مقادیر $1/45 \text{ mmol}$ از دی اسید سنتزی، $0/63 \text{ g}$ کلسیم کلرید خشک، $1/5 \text{ mL}$ تری فنیل فسفیت و $1/5 \text{ mL}$ پیریدین به درون بالن مجهز به چگالنده و همزن مغناطیسی منتقل و به مدت 3 h در دمای 140°C همزده شد. مخلوط واکنش در 100 mL متانول رسوب داده شد. رسوب به دست آمده چند مرتبه با آب داغ و متانول داغ شست و شو داده شد. سپس، محصول درون گرمخانه خلأ به مدت 6 h تا 7 h در دمای 120°C خشک شد. بدین ترتیب 10 پلی آمید جدید سنتز شد.

نتایج و بحث

مهم ترین هدف در کار پژوهشی حاضر، تهیه پلی آمیدهای اصلاح شده با خواص گرمایی و حل پذیری مناسب بود. بدین ترتیب، اصلاحات ساختاری شامل (۱) وارد کردن گروه‌ها و پیوندهای انعطاف پذیر در زنجیر اصلی، (۲) کاهش نظم موجود در واحد تکراری و (۳) استفاده از گروه‌های آروماتیکی مدنظر قرار گرفت. حجم دی اسیدهای آروماتیکی، به عنوان یکی از مونومرهای اصلی در سنتز پلی آمیدها نقش ویژه‌ای را ایفا می‌کنند. به منظور دست یافتن به موادی کارآمد با کاربرد مفید و مناسب، دی اسیدهایی سنتز شدند که پلیمرهایی فراورش پذیر و محلول به دست دهند. بر همین اساس ابتدا تهیه دی اسیدهای آنتراکینونی مورد توجه قرار گرفتند و بدین ترتیب دی اسیدهای بیس (۴-اکسی بنزوئیک اسید) -۵،۱-آنتراکینون (DA_1) و بیس (۳-اکسی بنزوئیک اسید) -۵،۱-آنتراکینون (DA_2) سنتز و شناسایی شدند. DA_1 و DA_2 به ترتیب از واکنش جانشینی هسته دوستی آروماتیکی ۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید و ۳-هیدروکسی بنزوئیک اسید با ۵،۱-دی کلروآنتراکینون سنتز شدند. واکنش‌ها در مجاورت پتاسیم هیدروکسید و حلال NMP با ایجاد شرایط آزنوتروپ انجام شد.

Elemental analyzer مدل CHN-O-Rapid ساخت شرکت Heraeus آلمان و آزمون‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و تجزیه گرموزنسنجی (TGA) با دستگاه مدل STA-780 ساخت شرکت Stanton Redcraft انگلستان انجام شد. گرانروی ذاتی نمونه‌ها نیز با گرانرویسنج Ubbelohde و طیف‌های جذب نور با طیف‌نورسنج UV-Vis مدل C-1650 ساخت شرکت Shimadzu ژاپن ثبت شدند.

روش‌ها

سنتز مونومرهای دی اسیدی

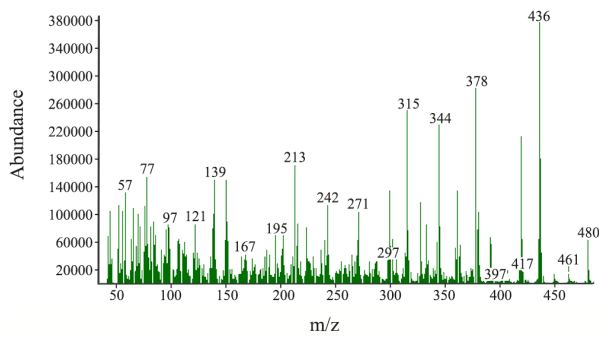
سنتز بیس (۴-اکسی بنزوئیک اسید) -۵،۱-آنتراکینون (DA_1)

برای سنتز مونومر دی اسیدی، $0/96 \text{ g}$ پتاسیم هیدروکسید و 10 mL از NMP به درون بالن دودخانه مجهز به گاز نیتروژن، دین استارک و چگالنده منتقل شد. پس از حل شدن، $1/004 \text{ g}$ ۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید و 5 mL تولوئن اضافه و مخلوط واکنش در دمای 140°C به مدت 4 h بازروانی شد. سپس، دمای محلول به دمای محیط رسانده شد و مقدار $0/824 \text{ g}$ از ۵،۱-دی کلروآنتراکینون اضافه شد و واکنش به مدت 60 h در دمای 150°C ادامه یافت. در پایان، دمای واکنش به دمای محیط رسانده شد. سپس، pH محلول با استفاده از کلریدریک اسید 3 مولار به 3 رسانده و مخلوط واکنش صاف شد. در نهایت، محصول چند مرتبه با آب داغ شسته شد. محصول 5 h در دمای 120°C درون گرمخانه خلأ خشک شد (بازده 80%). دی اسید سنتزی با طیف‌های IR، $^1\text{H NMR}$ ، MASS و تجزیه عنصری شناسایی شد:

IR (KBr) (cm^{-1}): ($1584 \text{ C}=\text{C}$), ($1676 \text{ C}=\text{O}$ ketone), ($1248 \text{ C}-\text{O}$), ($1706 \text{ C}=\text{O}$ acid), ($3300-3500 \text{ OH}$)
 $^1\text{H NMR}$ (DMSO, d_6) (ppm): (4H , aromatic $7/38$, $J=7/5 \text{ Hz}$), (2H , aromatic $7/65$, $J=1/5 \text{ Hz}$), (2H , aromatic $8/08$, $J=1/5 \text{ Hz}$), (2H , aromatic $8/13$, $J=1/5 \text{ Hz}$), (4H , aromatic $8/22$, $J=7/5 \text{ Hz}$), (2H , acid $12/67$)
 CHN (%): محاسبه شده (C: $70/00$, H: $3/33$, N: $-$)
 به دست آمده (C: $69/65$, H: $3/35$, N: $-$)
 $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (g/mol): 480

سنتز بیس (۳-اکسی بنزوئیک اسید) -۵،۱-آنتراکینون (DA_2)

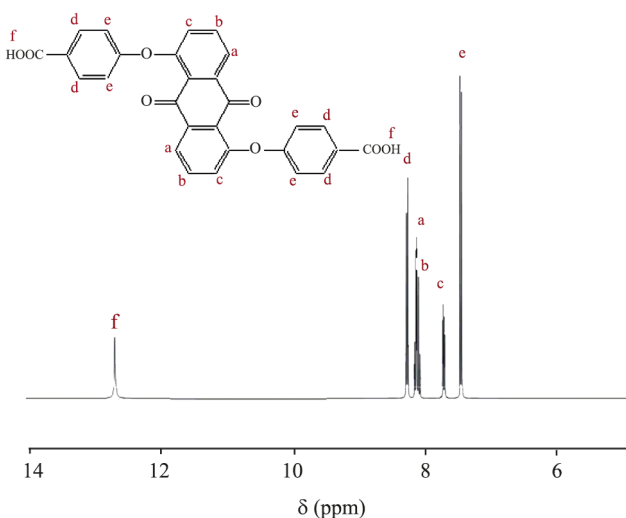
برای سنتز DA_2 مانند روش قبل عمل شد، با این تفاوت که از ۳-هیدروکسی بنزوئیک اسید به جای ۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید استفاده شد (بازده $80/7\%$). دی اسید سنتزی با طیف‌های IR، $^1\text{H NMR}$ ، MASS و تجزیه عنصری شناسایی شد.



شکل ۳- طیف جرمی دی اسید DA₁.

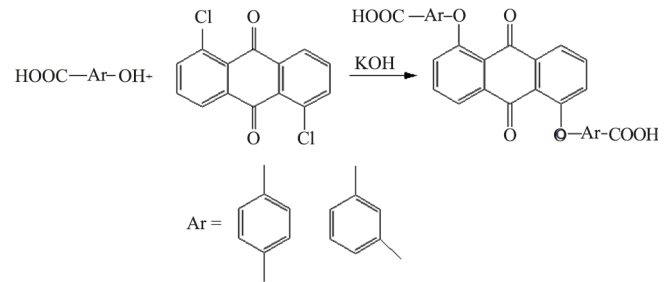
Fig. 3. Mass spectrum of DA₁ diacid.

ناحیه آروماتیک در ناحیه ۷/۳۸-۸/۲۲ ppm و نبود پیک OH فنولی دلایل دیگری بر تأیید ساختارهای تشکیل شده است. در مرحله بعد، پلی آمیدهای مربوط از واکنش پلیمر شدن تراکمی یک مول دی اسید سنتزی با یک مول دی آمین تجاری در مجاورت حلال NMP، کلسیم کلرید بدون آب و کاتالیزگر TPP در مجاورت پیریدین با روش Yamazaki و ایجاد شرایط بازروانی تهیه شدند [۲۳]. از تری فنیل فسفیت و پیریدین برای فعال کردن دی اسید از راه تشکیل نمک پیریدین آسیلوکسی -N- فسفونیوم استفاده شد که به تشکیل گروه ترک کننده بهتر در واکنش جانشینی هسته دوستی منجر شد، تا برای واکنش با دی آمین ها به منظور افزایش جرم مولکولی و در نتیجه بهبود خواص پلیمرهای نهایی استفاده شود. مسیر سنتزی پلی آمیدها در شکل ۵ نشان داده شده است. بدین ترتیب با استفاده از دی اسیدهای سنتز شده و پنج دی آمین تجاری مختلف، ۱۰ پلی آمید



شکل ۴- طیف ¹H NMR دی اسید DA₁.

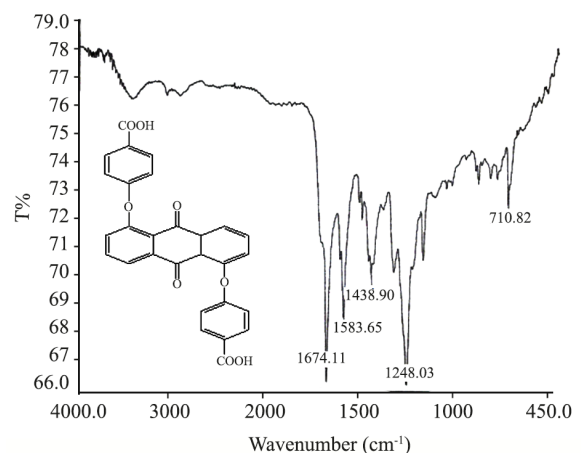
Fig. 4. ¹H NMR spectrum of DA₁ diacid.



شکل ۱- مسیر سنتزی دی اسیدهای DA₁ و DA₂.

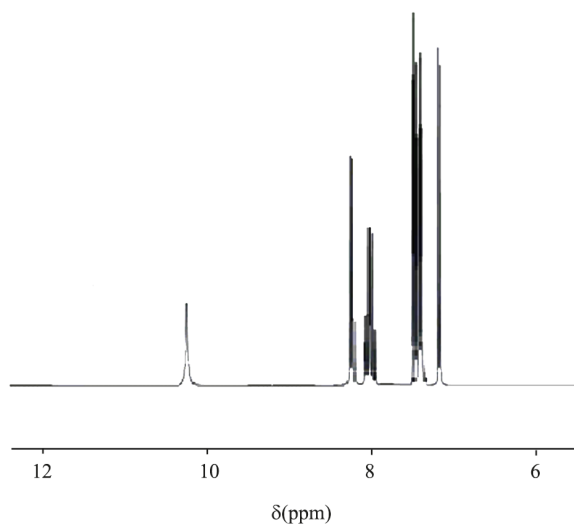
Fig. 1. The synthetic route of DA₁ and DA₂ diacids.

مسیر سنتزی و ساختار شیمیایی دی اسیدهای سنتزی در شکل ۱ آمده است. بدین ترتیب دو دی اسید مختلف جدید بر پایه آنتراکینون تهیه شدند که افزون برداشتن حلقه فنیلی دارای گروه انعطاف پذیر اتری بودند. ساختار شیمیایی دی اسیدهای سنتزی با استفاده از FTIR، ¹H NMR، طیف سنجی جرمی و تجزیه عنصری شناسایی شد. به عنوان نمونه طیف های مربوط به دی اسید DA₁ در شکل های ۲ تا ۴ نشان داده شده است. در طیف FTIR دی اسیدها، پیک های مشخصه در اعداد موجی ۳۳۰۰-۳۵۰۰ cm⁻¹ به ارتعاش کششی OH، ۱۷۰۶-۱۷۱۰ cm⁻¹ به ارتعاش کششی C=O اسیدی، ۱۲۴۷-۱۲۴۸ cm⁻¹ به C-O اتری، ۱۶۷۴-۱۶۷۶ cm⁻¹ به کربونیل گروه کتون و پیک در ناحیه ۱۵۷۹-۱۵۸۴ cm⁻¹ به C=C آروماتیک نسبت داده شد. در طیف جرمی دی اسیدها، یون مولکول شناسایی شده در ۴۸۰ مربوط به جرم مولکولی دی اسید و پیک پایه در ۴۳۶ مربوط به از دست دادن جزء COOH است. سایر الگوهای جزیه جزشدن در طیف جرمی ساختار دی اسید سنتزی را تأیید می کند. در طیف ¹H NMR نیز، وجود پروتون های اسیدی در ناحیه حدود ۱۲/۷۰ ppm و نیز پروتون های



شکل ۲- طیف IR دی اسید DA₁.

Fig. 2. IR spectrum of DA₁ diacid.

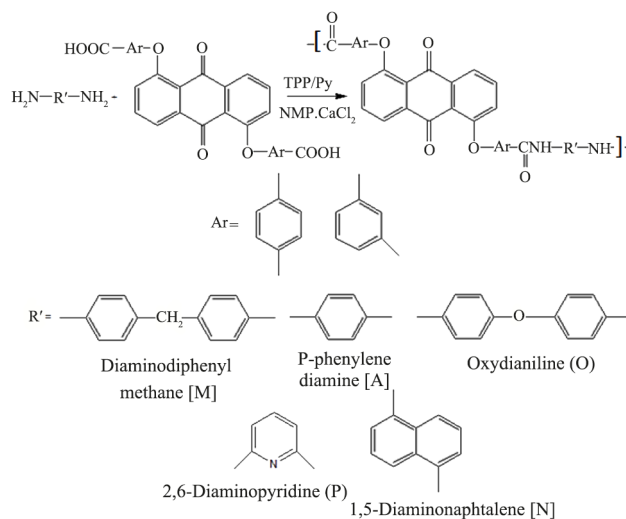


شکل ۶- طیف ^1H NMR پلیمر DA_1A .

Fig. 6. ^1H NMR spectrum of DA_1A polymer.

از طرفی نتایج گرانی‌رو را تأیید کرد (شکل ۷).

رفتار گرمایی پلی‌آمیدهای سنتزی با DSC مطالعه شد. T_g پلیمرهای حاصل از دی‌اسید DA_1 در محدوده $190-218^\circ\text{C}$ و برای پلیمرهای بر پایه DA_2 در محدوده $183-209^\circ\text{C}$ به دست آمد. پلیمرهای حاصل از دی‌اسید DA_1 دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) بیشتری نسبت به پلیمرهای حاصل از DA_2 نشان دادند که به تقارن بیشتر دی‌اسید DA_1 در مقایسه با DA_2 نسبت داده شد. در نتیجه، زنجیرهای پلیمری به هم نزدیک شده و با افزایش برهم‌کنش‌های بین‌زنجیری، آزادی چرخش زنجیرهای پلیمری کاهش یافت. در ضمن، در هر گروه از پلیمرهای حاصل از یک دی‌اسید، وجود واحدهای انعطاف‌پذیر از طرف ساختار دی‌آمینی به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای نسبت به سایر اعضای گروه منجر شد. به عنوان مثال، پلیمرهای DA_1O و DA_1M به ترتیب به دلیل داشتن واحدهای انعطاف‌پذیر اتری و متیلنی نسبت به سایر پلیمرهای گروه خود دمای انتقال شیشه‌ای کمتری داشتند. البته این موضوع برای پلیمرهای DA_2O و DA_2M در مجموعه پلیمرهای بر پایه اسید DA_2 نیز صادق است. پایداری گرمایی پلی‌آمیدها با داده‌های TGA بررسی شد. دمای تخریب اولیه (T_0) برای پلیمرهای حاصل از دی‌اسید DA_1 ، $310-335^\circ\text{C}$ و برای پلیمرهای حاصل از دی‌اسید DA_2 ، $301-326^\circ\text{C}$ بود. دمای کاهش ۱۰٪ از وزن پلیمر (T_{10}) برای پلیمرهای سنتز شده از DA_1 ، $418-442^\circ\text{C}$ و برای پلیمرهای سنتز شده از DA_2 ، $410-435^\circ\text{C}$ مشخص شد. بر اساس نتایج به دست آمده، پلیمرهای حاصل دارای پایداری گرمایی مطلوبی بودند. پایداری گرمایی مطلوب در نمونه‌ها ممکن است،



شکل ۵- مسیر سنتزی پلی‌آمیدهای جدید حاصل از دی‌اسید و دی‌آمین‌های تجاری مختلف.

Fig. 5. The synthetic route of novel polyamides derived from diacid and different commercial diamines.

جدید تهیه شد. ساختار پلی‌آمیدهای سنتزی با طیف‌سنجی FTIR، ^1H NMR و تجزیه عنصری تأیید شد.

در طیف FTIR پلیمرها، پیک در محدوده $1673-1662\text{ cm}^{-1}$ به کربونیل گروه آمیدی و پیک در ناحیه $3403-3365\text{ cm}^{-1}$ به NH -آمیدی نسبت داده شد. پیک شناسایی شده در $10/22-10/05\text{ ppm}$ در طیف ^1H NMR تأیید دیگری بر تشکیل گروه آمیدی است. همچنین، تطابق داده‌های تجزیه عنصری نظری و تجربی نیز سنتز پلی‌آمیدها را تأیید کرد. به عنوان نمونه طیف ^1H NMR مربوط به پلیمر DA_1A در شکل ۶ و نتایج حاصل از شناسایی پلی‌آمیدهای جدید سنتز شده در جدول ۱ آمده است.

از آنجا که گرانی‌رو پلیمرها ملاک مهمی برای ارزیابی رشد وزن مولکولی پلیمرهاست، گرانی‌رو ذاتی آن‌ها با غلظت $0/5\text{ g/dL}$ در دمای 30°C و حلال NMP با استفاده از گرانی‌رو سنج Ubbelohde اندازه‌گیری شد. گرانی‌رو پلی‌آمیدهای حاصل از دی‌اسید DA_1 در محدوده $0/52-0/59\text{ dL/g}$ و برای پلی‌آمیدهای حاصل از دی‌اسید DA_2 در محدوده $0/49-0/54\text{ dL/g}$ به دست آمد که بیانگر وزن مولکولی مطلوب پلیمرها بود. ضمن اینکه پلی‌آمیدهای حاصل از دی‌اسید DA_1 به دلیل نظم و تقارن بیشتر، گرانی‌رو زیادتری دارند. نتایج حل‌پذیری و گرانی‌رو پلی‌آمیدهای سنتز شده از دی‌اسیدها در جدول ۲ آمده است. همچنین، با توجه به نتایج حل‌پذیری پلیمرهای سنتزی در حلال‌های مختلف (جدول ۲) از نمونه پلیمری DA_1O آزمون GPC در حلال THF به عمل آمد که نشانگر جرم مولکولی تقریباً مطلوب پلیمر بود و

جدول ۱- نتایج شناسایی پلی آمیدهای سنتزی.

Table 1. The results of characterization of synthesized polyamides.

Polymer	IR, KBr (cm ⁻¹)	NMR DMSO-d ₆ (ppm)	Elemental analysis (%)					
			C H N calculated			C H N obtained		
DA ₁ A	3398,1671 1659,1593 1521,1248	(18H, aromatic) 7.05-8.17 10.22 (2H, NH amide)	73.94	3.68	5.03	74.11	3.80	4.99
DA ₁ N	3370,1667 1651,1585 1488,1246	(20H, aromatic) 7.14-8.12 10.15 (2H, NH amide)	75.85	3.55	4.45	75.81	3.80	4.51
DA ₁ P	3365,1670 1664,1586 1493,1225	(17H, aromatic) 6.80-8.14 10.20 (2H, NH amide)	71.57	3.54	7.59	71.44	3.61	7.70
DA ₁ O	3369,1672 1668,1588 1498,1216	(22H, aromatic) 7.02-8.09 10.08 (2H, NH amide)	74.53	3.73	4.35	74.20	3.94	4.18
DA ₁ M	3400,1666 1652,1599 1511,1245	(18H, aromatic) 7.00-8.06 10.08 (2H, NH amide) 3.89 (2H,CH ₂)	76.63	4.05	4.36	76.47	3.89	4.53
DA ₂ A	3400,1662 1656,1584 1513,1244	(18H, aromatic) 7.08-8.15 10.16 (2H, NH amide)	73.91	3.59	4.97	73.67	3.55	5.18
DA ₂ N	3394,1669 1658,1582 1511,1246	(20H,aromatic) 7.11-8.10 10.11 (2H, NH amide)	75.75	3.65	4.65	75.62	3.48	4.73
DA ₂ P	3401,1671 1665,1586 1487,1259	(17H, aromatic) 6.78-8.05 10.18 (2H, NH amide)	71.61	3.44	7.59	71.49	3.28	7.71
DA ₂ O	3401,1671 1662,1584 1498,1248	(22H, aromatic) 6.98-7.98 10.05 (2H, NH amide)	74.53	3.73	4.35	74.74	3.90	4.18
DA ₂ M	3403,1673 1667,1582 1496,1251	(22H,aromatic) 6.91-7.96 10.00 (2H, NH amide) 3.87 (2H,CH ₂)	76.63	4.05	4.36	74.50	3.94	4.51

مشابه سنتزی از دی اسیدهای DA₂ بیشتر بود. این موضوع به نظم و تقارن بیشتر ساختار DA₁ نسبت داده شد که اثر مستقیمی بر رشد وزن مولکولی و در نتیجه برهم کنش بیشتر زنجیرهای پلیمری دارد. همچنین، در مقایسه پلیمرهای حاصل از دی اسید، باید گفت،

به شکل کاملاً آروماتیک ساختار مربوط باشد. وجود گروه‌های آروماتیک در زنجیر اصلی، به طور عمومی پایداری گرمایی را بهبود می‌بخشد که به ویژگی صلب بودن ساختار آن‌ها برمی‌گردد. پایداری گرمایی پلی آمیدهای حاصل از دی اسید DA₁ نسبت به پلی آمیدهای

جدول ۲- حل پذیری و گرانیروی پلی آمیدهای تهیه شده از دی اسیدهای سنتزی.

Table 2. Solubility and viscosity of polyamides prepared from synthesized diacids.

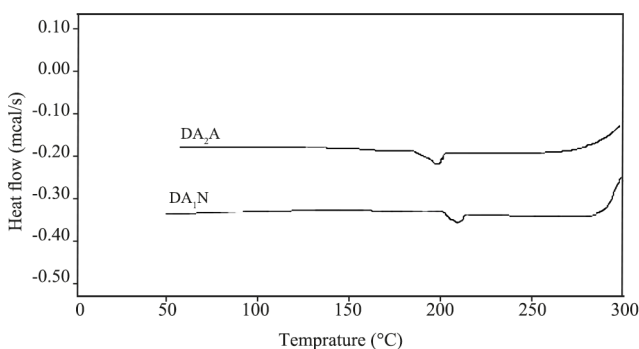
Polymer	Viscosity* (dL/g)	Solvent**						
		Dioxane	Pyridine	THF	DMSO	DMF	DMAc	NMP
DA ₁ A	0.004± 0.590	-	-	-+	++	++	++	++
DA ₁ N	0.016± 0.540	-	-	-+	++	++	++	++
DA ₁ P	0.012±0.560	-	-	+	++	++	++	++
DA ₁ O	0.007± 0.520	-	-+	+	++	++	++	++
DA ₁ M	0.006±0.530	-	-+	+	++	++	++	++
DA ₂ A	0.010±0.540	-	-	-+	+	+	++	++
DA ₂ N	0.047±0.500	-	-	-+	++	++	++	++
DA ₂ P	0.010±0.520	-	-+	+	++	++	++	++
DA ₂ O	0.008±0.490	-	-+	+	++	++	++	++
DA ₂ M	0.006±0.510	-+	-+	+	++	++	++	++

*The average values of three measurements have been reported.

** Solubility: (++) soluble, (+), soluble by heating (+-), and partially soluble by heating (-) insoluble.

دمای انتقال شیشه‌ای منجر می‌شوند، موجب افزایش پایداری گرمایی همان پلیمرها می‌شوند. برای نمونه، منحنی DSC پلیمرهای DA₂A و DA₁N در شکل ۸ و منحنی TGA پلیمرهای DA₂A و DA₁N در شکل ۹ نشان داده شده است.

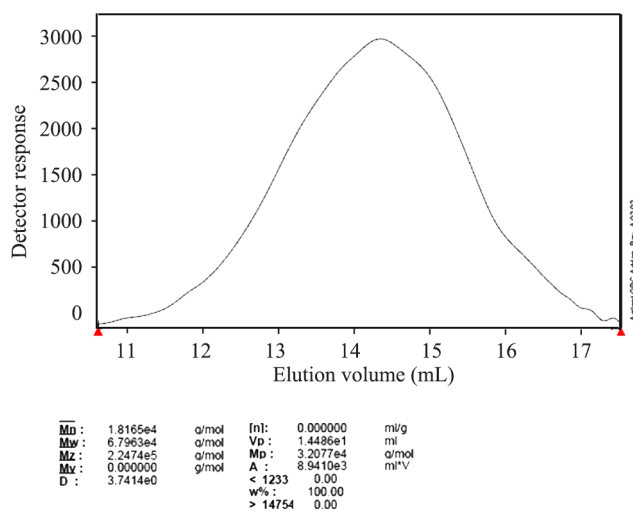
حل پذیری پلیمرهای سنتزی به‌طور کیفی در حلال‌های مختلف مطالعه شد (جدول ۲). پلیمرها در اغلب حلال‌های قطبی بی‌پروتون مانند NMP، DMAc، DMF و DMSO حل پذیر بودند. حل پذیری پلیمرهای حاصل از DA₁ نسبت به دی‌اسید DA₂ کمتر بود که به کاهش تقارن ساختار دی‌اسید نسبت داده شد و در نتیجه آن برهم‌کنش‌های بین‌زنجیری کاهش یافته و نفوذ حلال به درون پلیمر



شکل ۸- منحنی DSC پلیمرهای DA₁N و DA₂A.

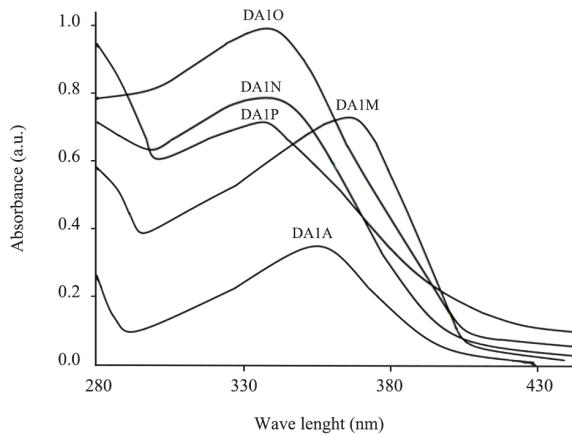
Fig. 8. DSC curve of DA₁N and DA₂A polymers.

وجود واحدهای صلب و انعطاف‌ناپذیر در ساختار دی‌آمین به افزایش پایداری گرمایی پلیمرها نسبت به سایر اعضای گروه منجر شد. به‌عنوان مثال، پلیمرهای DA₁A و DA₁N به‌ترتیب به‌دلیل داشتن واحدهای صلب فنیلی و نفتیلی نسبت به سایر پلیمرهای این گروه پایداری دارای گرمایی بیشتری بودند. البته این موضوع برای پلیمرهای DA₂A و DA₂N در مجموعه پلیمرهای بر پایه اسید DA₂ نیز صادق است. به‌طور کلی معمولاً عوامل ساختاری که به کاهش



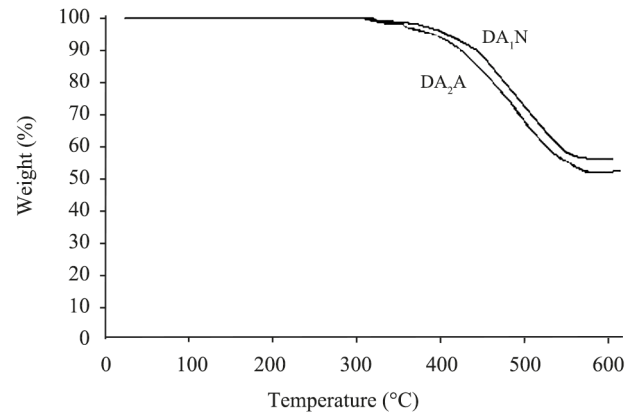
شکل ۷- منحنی GPC پلیمر DA₁O.

Fig. 7. GPC curve of DA₁O polymer.



شکل ۱۰- طیف UV-Vis پلی آمیدهای بر پایه DA₁.

Fig. 10. UV-Vis spectra of polyamides based on DA₁.



شکل ۹- منحنی TGA پلیمرهای DA₁N و DA₂A.

Fig. 9. TGA curve of DA₁N and DA₂A polymers

جدول ۳- مقایسه پژوهش حاضر با نتایج سایر پژوهشگران در مراجع.

Table 3. Comparison of current research with the results of other researchers in the literatures.

Polyamide	T _g (°C)	η _{inh} (dL/g)	T _{10%} (°C)	λ _{max} (nm)	Ref.
Liou et al.	197-308	0.60-0.28	530-455	354-308	27
Ghaemy et al.	210-138	0.68-0.45	453-380	550-470	28
Hsiao et al.	288-242	0.57-0.29	492-464	362-344	29
Grabiec et al.	290-199	-	521-464	453-417	30
Amininasab et al.	277-184	0.87-0.56	480-410	320-299	31
Kung et al.	326-246	-	571-393	336-302	32
Hsiao et al.	258-237	0.83-0.52	491-471	311-294	26
Hsiao et al.	312-206	0.62-0.35	435-395	352-320	33
Current research	218-183	0.59-0.49	442-410	370-344	-

به دلیل انتقالات $\pi-\pi^*$ بیشتر، انرژی بیشتری را برای انتقالات الکترونی نیاز دارند، بنابراین نور UV را در طول موج‌های کمتری جذب می‌کنند. در نهایت، در جدول ۳ خواص پلی آمیدهای تهیه شده با سایر پلی آمیدهای گزارش شده در مقالات شامل داده‌های تجزیه گرمایی، گرانیوی ذاتی و جذب UV مقایسه شده است. همان‌طور که از اطلاعات این جدول مشخص است، پلی آمیدهای تهیه شده خواص مشابه و قابل مقایسه‌ای با پلیمرهای گزارش شده نشان دادند.

نتیجه گیری

پلی آمیدها از پلیمرهای مقاوم گرمایی به‌شمار می‌آیند که

بهرتر انجام شده و حل پذیری افزایش یافته است. همچنین، وجود گروه حجیم آنتراکینونی برهم‌کنش‌های بین‌زنجیری را کاهش می‌دهد و باعث می‌شود، بدون کاهش خواص گرمایی، نمونه‌ها از حل پذیری مطلوبی برخوردار باشند.

خواص نوری پلیمرهای سنتز شده با طیف‌نمایی UV بررسی شد. وجود واحدهای آروماتیک و نامستقری الکترون‌های π موجب شد، پلیمرهای سنتزی با غلظت 10^{-5} مولار در حلال NMP پیک جذبی مشخصی را در محدوده ۳۷۰-۳۴۴ nm نشان دهند. جذب UV پلیمرهای حاصل از DA₁ در شکل ۱۰ آمده است. جذب UV مشاهده شده در نمونه‌ها به انتقالات الکترونی $\pi-\pi^*$ ناشی از مزدوج شدن الکترون‌های حلقه‌های آروماتیک در رنگ‌ساز آنتراکینون مربوط است. از مقایسه نمونه‌های سنتزی مشخص شد، پلی آمیدهای با ۵،۱- نفتالن دی آمین

دی‌اسیدهای جدید با انواع دی‌آمین‌های تجاری پلی‌آمیدهای مربوط تهیه شدند. به‌کارگیری حلقه‌های بنزنی در ساختار زنجیرهای پلیمری موجب افزایش پایداری گرمایی و استفاده از گروه انعطاف‌پذیر اتری و گروه حجیم آروماتیکی آنتراکینون باعث بهبود حل‌پذیری پلیمرهای حاصل شدند. ضمن اینکه استفاده از تقارن بیشتر در پلیمرها یعنی موقعیت پارا در مقایسه با متا در تهیه دی‌اسیدها (DA_1) نسبت به (DA_2) به افزایش پایداری گرمایی و کاهش حل‌پذیری نسبی پلیمرهای مشابه منجر شد. از سوی دیگر با وجود بخش آنتراکینونی در زنجیر اصلی، پلیمرهای سنتزی خواص نوری جالبی نشان دادند.

خواص فیزیکی و گرمایی عالی دارند. اما مهم‌ترین مشکل آن‌ها حل‌پذیری ضعیف و در نتیجه فراورش آن‌هاست. بنابراین، یافتن شرایط مطلوب‌تر از نظر فراورش و نیز حفظ پایداری گرمایی پلیمرها و کاربردی‌کردن بیشتر این مواد در صنایع مربوط از چالش‌های پیش رو است. بنابراین، در کار پژوهشی حاضر طراحی و سنتز مونومرهای مدنظر قرار گرفت که به پلیمرهای مقاوم گرمایی با حل‌پذیری بهبودیافته بدون کاهش قابل‌ملاحظه خواص گرمایی منجر شود. دی‌اسیدهای جدیدی بر پایه آنتراکینون از واکنش جان‌شینی هسته‌دوست ۵،۱-دی‌کلروآنتراکینون با ۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید و ۳-هیدروکسی بنزوئیک اسید سنتز شدند. از واکنش پلیمر شدن تراکمی

مراجع

- Cassidy P.E., *Thermally Stable Polymers, Synthesis and Properties*, Marcel Dekker, New York, 2-7, 1980.
- Frazer A.H., *High Temperature Resistant Polymers*, Interscience, New York, 1804-1805, 1968.
- Yousefi A. and Salarian M., Effect of Polyamide 6 on Crystalline Structure of Polymer in PVDF-Nanoclay Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 41-51, 2012.
- Mutar M.A., A Study of Synthesis and Characterization of New Aromatic Poly(amide-imide)s, *Ibn AL-Haitham J. Pure. Appl. Sci.*, **28**, 73-87, 2017.
- Khademinejad S., Mehdipour-Ataei S., Ziaee F., and Abbasi F., Poly(ether ether sulfone amide)s as a New Category of Processable Heat-resistant Polymers, *Des. Monomers Polym.*, **19**, 553-559, 2016.
- Zhang J., Hai Y., Zuo Y., Jiang Q., Shi C., and Li W., Novel Diamine-modified Composite Nanofiltration Membranes with Chlorine Resistance Using Monomers of 1,2,4,5-Benzene tetracarbonyl Chloride and m-Phenylenediamine, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8816-8824, 2015.
- Mehdipour-Ataei S., Babanzadeh S., and Abouzari-Lotf E., Nicotinic-based Poly(amide-ether-imide)s: A New Category of Soluble, Heat-resistant, and Flame-retardant Polyimides, *Des. Monomers Polym.*, **18**, 451-459, 2015.
- Ebadi H. and Mehdipour-Ataei S., Heat-resistant, Pyridine-based Polyamides Containing Ether and Ester Units with Improved Solubility, *Chinese J. Polym. Sci.*, **28**, 29-37, 2010.
- Mehdipour-Ataei S. and Babanzadeh S., Synthesis, Characterization and Properties of Novel Polyamides Containing Ferrocene Unit and Flexible Spacers, *Appl. Organ. Chem.*, **21**, 360-367, 2007.
- Mehdipour-Ataei S., Malekimoghaddam R., and Nami M., Novel Pyridine-based Ether Ester Diamine and Resulting Thermally Stable Poly(ether ester amide)s, *Eur. Polym. J.*, **40**, 2523-2529, 2004.
- Ghaemy M., Nasab S.M.A., and Alizadeh R., Synthesis and Characterization of New Soluble Polyamides from an Unsymmetrical Diamine Bearing a Bulky Triaryl Pyridine Pendent Group, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 3725-3731, 2010.
- Ali M.A. and Kaneko T., Polyamide Syntheses, *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer, 1750-1762, 2015.
- Nazari S. and Shabani M., Novel Heterocyclic Semi-aromatic Polyamides: Synthesis and Characterization, *Des. Monomers Polym.*, **17**, 33-39, 2014.
- Mehdipour-Ataei S. and Gharekhani E., Preparation of Novel Pyridine-based Poly(ether amide)s via Three Different Routes and Investigation of Their Properties, *High Perform. Polym.*, **25**, 778-789, 2013.
- Abbasi A. and Mehdipour-Ataei S., A New Category of Thermally Stable Poly(ether amide ether imide)s with Increased Solubility, *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 881-887, 2013.
- Zhang G., Zhao T.P., Wang Y.L., Liu S.L., Long S.R., and Yang J., Synthesis and Characterization of Novel Polyamide Containing Ferrocene and Thio-Ether Units, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **47**, 291-301, 2010.
- More A.S., Pasale S.K., and Wadgaonkar P.P., Synthesis and Characterization of Polyamides Containing Pendant Pentadecyl

- Chains, *Eur. Polym. J.*, **46**, 557-567, 2010.
18. Dixit B.C., Dixit R.B., and Desai D.J., Synthesis and Characterization of Novel Ion-exchange Resin Based on Polyimide Containing 8-hydroxyquinoline as a Pendent Groups, *J. Polym. Res.*, **17**, 481-488, 2010.
 19. Mehdipour-Ataei S., Bahri-Laleh N., Rabei A., and Saidi S., Structure-property Relationships of Soluble Poly(ester-urea)s Containing Naphthyl Groups, *High Perform. Polym.*, **19**, 283-295, 2007.
 20. Chen Y., Ke H., Zeng D., Zhang Y., Sun Y., and Cheng H., Superior Polymer Backbone with Poly(arylene ether) over Polyamide for Single Ion Conducting Polymer Electrolytes, *J. Membr. Sci.*, **525**, 349-358, 2017.
 21. Pérez-Francisco J., Herrera-Kao W., González-Díaz M., and Aguilar-Vega M., Santiago-García J., Assessment of Random Aromatic co-Polyamides Containing two Different Bulky Pendant Groups, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 45884-45898, 2018.
 22. Plaza-Lozano D., Comesaña-Gándara B., and Viuda M., New Aromatic Polyamides and Polyimides Having an Adamantane Bulky Group, *Mater. Today Commun.*, **5**, 23-31, 2015.
 23. Mehdipour-Ataei S. and Amirshaghghi A., Preparation and Properties of New Thermally Stable Poly(ether imide amide)s, *Polym. Int.*, **53**, 1185-1190, 2004.
 24. Iwashita K., Suzuki R., Katoh H., Ohta Y., and Yokozawa T., Novel Photoresist Using Photodeprotectable N-Alkoxybenzyl Aromatic Polyamide, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **31**, 467-472, 2018.
 25. Mehdipour-Ataei S. and Ehsani S., Nicotinamide-based Poly(ether amide)s: A Novel Type of Soluble Thermally Stable Polyamides, *Polym. Adv. Technol.*, **26**, 1512-1518, 2015.
 26. Hsiao S.H., Peng S.C., Kung Y.R., Leu C.M., and Lee T.M., Synthesis and Electro-optical Properties of Aromatic Polyamides and Polyimides Bearing Pendent 3,6-dimethoxycarbazole Units, *Eur. Polym. J.*, **73**, 50-64, 2015.
 27. Liou G.S. and Chang C.W., Highly Stable Anodic Electrochromic Aromatic Polyamides Containing N,N,N',N'-Tetraphenyl-p-Phenylenediamine Moieties: Synthesis, Electrochemical, and Electrochromic Properties, *Macromolecules*, **41**, 1667-1674, 2008.
 28. Ghaemy M. and Khajeh S., Synthesis and Characterization of Polyamides Derived from (4-(4-(2,6-diphenylpyridine-4yl)phenoxy)phenyl)-3,5-diaminobezamide, *Chinese J. Polym. Sci.*, **30**, 82-92, 2012.
 29. Hsiao S.H. and Liao Y.C., Synthesis and Properties of Novel Organosoluble and Light-colored Poly(ester-amide)s and Poly(ester-imide)s with Triptycene Moiety, *J. Polym. Res.*, **25**, 52-65, 2018.
 30. Grabiec E., Kurcok M., and Ewa S.B., Poly(amide imides) and Poly(ether imides) Containing 1,3,4-Oxadiazole or Pyridine Rings: Characterizations and Optical Properties, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 1481-1488, 2009.
 31. Amininasab S.M., Esmaili S., Taghavi M., and Shami Z., Synthesis and Characterization of New Fluorinated Photoactive Polyamides Based on Xanthenes Pendant: Evaluation of Antibacterial and Heavy Metal Ions Removal Behavior, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **21**, 686-696, 2016.
 32. Kung Y.C. and Hsiao S.H., Fluorescent and Electrochromic Polyamides with Pyrenylamine Chromophore, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5481-5492, 2010.
 33. Hsiao S.H., Liao W.K., and Liou G.S., Synthesis and Electrochromism of Highly Organosoluble Polyamides and Polyimides with Bulky Trityl-Substituted Triphenylamine Units, *Polymers*, **9**, 511-528, 2017.