

Synthesis and Characterization of Several New Poly(benzimidazole-co-urea)s

احمد بنی هاشمی، ابراهیم کولیوند

دانشگاه تبریز، دانشکده علوم، بخش شیمی، صندوق پستی ۷۱۴۵۴

دریافت: ۷۸/۸/۸۸، پذیرش: ۷۸/۲/۷۷

چکیده

در این پژوهش، چند کوپلیمر جدید پلی(بنزایمیدازول-co-اوره) تهیه شده است. بدین ترتیب که ابتدا تعدادی دی آمین ناجور حلقه از واکنش ترا آمینهای مختلف سنتز شد. در مرحله بعد در اثر واکنش این دی آمینها با دو نوع دی ایزوسیانات چند پلیمر تهیه شد و خواص مختلف آنها بررسی گردید. دو ترکیب مدل نیز تهیه شد که دارای ویژگیهای ساختاری کاملاً مشابهی با پلیمرها بودند که طیفهای IR و $^1\text{H NMR}$ آنها گویای این مسئله است. مقاومت گرمایی کوپلیمرهای جدید کمتر از پلی بنزایمیدازولهاست، ولی مقاومت گرمایی بهتری نسبت به پلی اوره نشان می دهند. همچنین، انحلال پذیری، گرانیروی ذاتی و ویژگیهای گرمایی پلیمرها بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: بنزایمیدازول، پلی بنزایمیدازول، پلی اوره، آنترانیلک اسید، ترا آمین

Key Words: benzimidazole, polybenzimidazole, polyurea, anthranilic acid, tetraamine

مقدمه

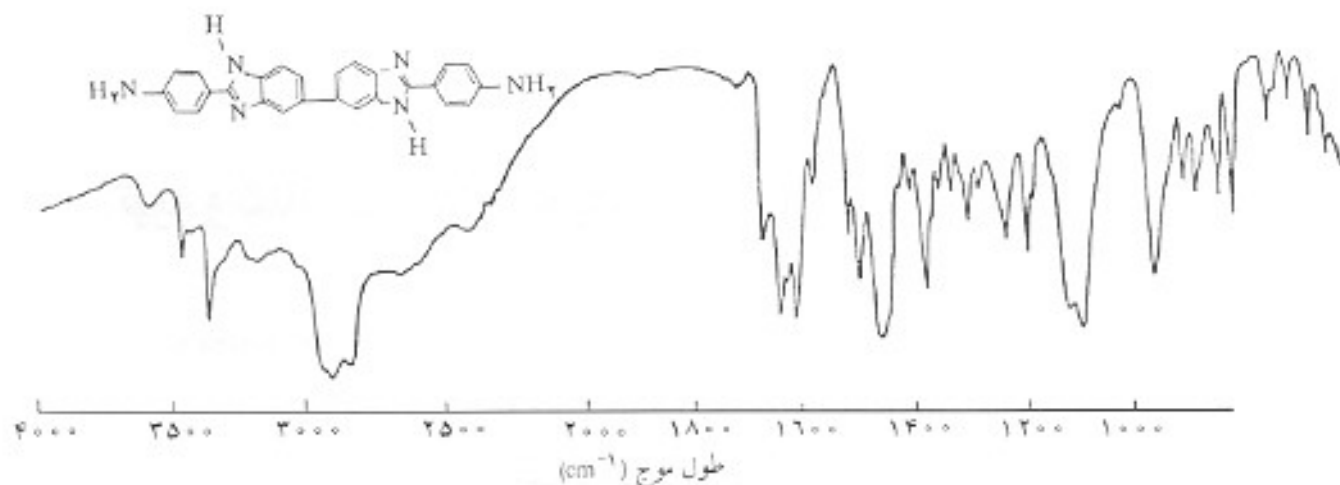
پلیمرهای مقاوم به گرما به دلیل پایداری گرمایی و T_g بالایی که دارند از دهه ۱۹۵۰ مورد توجه قرار گرفته اند. این پلیمرها کاربرد بسیار زیادی در تکنولوژی مدرن، هوانوردی و عایقهای گرمایی و الکتریکی دارند. انواع پلیمرهای مقاوم به گرما زیاد است. ایمیدازولها، پلی آمیدها، پلی اترها، پلی یورتانها، پلی ایمیدها و پلی اوره‌ها از آن جمله اند [۱].

پلی بنزایمیدازولهای آروماتیک از دسته پلیمرهای ناجور حلقه اند که پایداری گرمایی بسیار خوبی دارند. سختی فوق العاده آنها انحلال پذیری را کاهش می دهد، بطوری که این مواد فقط در اسیدهای غلیظ حل می شوند. این ترکیبات عموماً از پلیمر شدن مرحله ای بیس دی آمینها با دی اسیدها به روش محلول در

حلال پلی فسفریک اسید (PPA) تهیه می شوند. برای اینکه قابلیت حل شدن و فرایند پذیری این پلیمرها بهتر شود، سعی شده است در پیکره اصلی زنجیر از گروههای عاملی دیگری مانند اتر، آمید و غیره استفاده شود [۲-۴].

پلی آمیدهای آروماتیک شناخته شده نیز پایداری گرمایی زیاد و مقاومت خوبی در برابر اکسایش دارند، اما انحلال پذیری آنها در حلالهای قابل دسترس محدود است و برای افزایش انحلال پذیری آنها گروههای عاملی مانند اتر، نیوتر، سولفون و متوکسیل در پیکره اصلی زنجیر بکار گرفته می شود [۳].

یکی از پلیمرهای تجاری قابل دسترس پلی (آمید-ایمید) است که در زنجیر اصلی آنها پیوندهای آمید و ایمید وجود دارد و خواص پلی آمید و پلی ایمید را باهم داراست. پایداری گرمایی این



شکل ۱- طیف IR مونومر ۱.

تجزیه

پلیمر کمتر از پلی‌ایمیدها، اما فرایندپذیری آن بهتر است. افزایش ناجورحلقه به زنجیرهای پلیمر عموماً خواص گرمایی آن را بهبود می‌بخشد [۵].

مواد

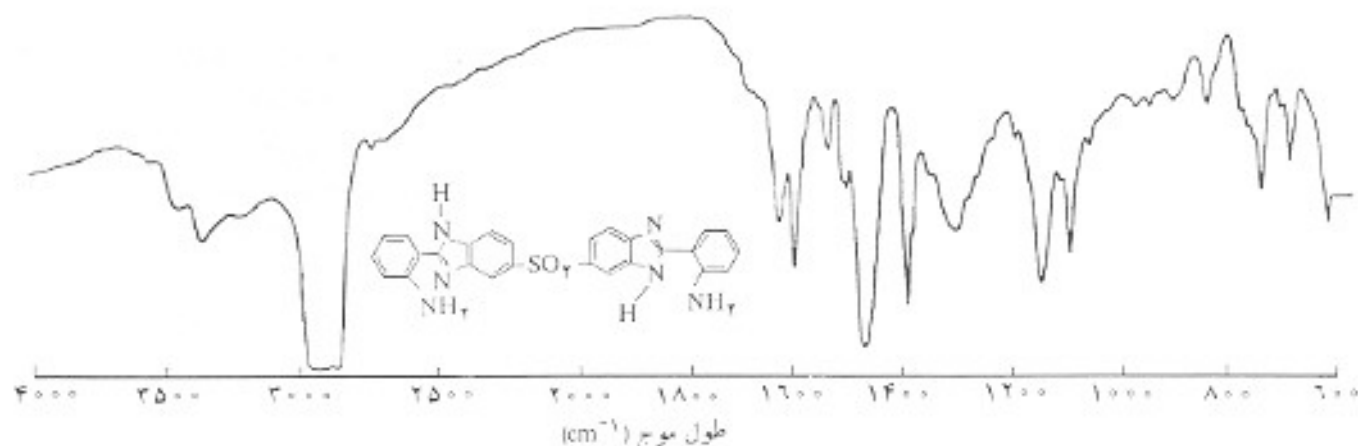
مونومرها، حلالها و مواد لازم از شرکت فلوکای سوئیس و مرک آلمان تهیه شدند.

دستگاهها

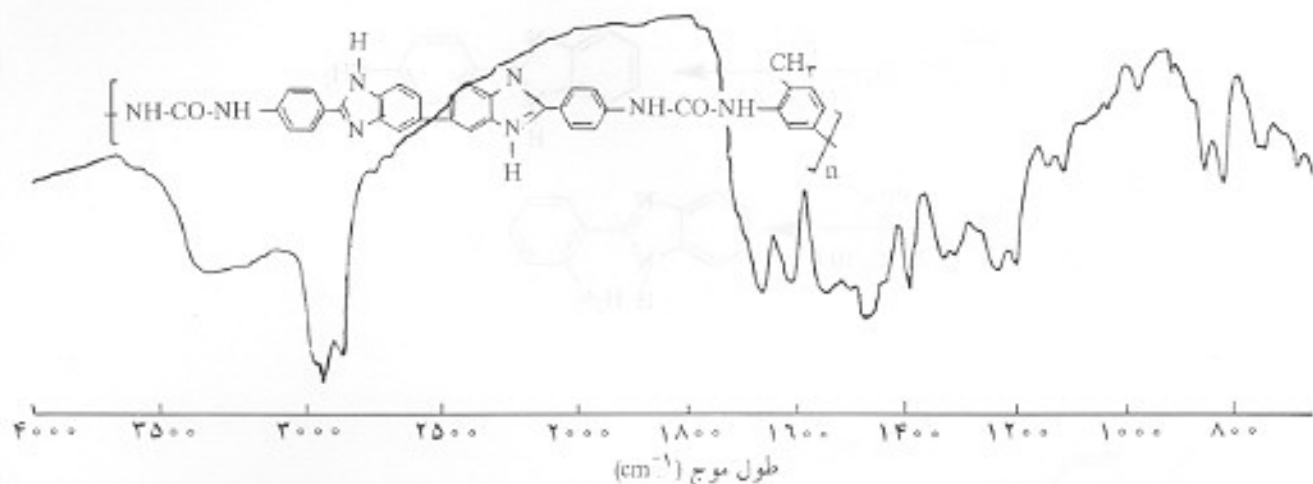
برای تهیه طیف IR به کمک قرص KBr، از دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز یرکین الم مدل ۸۷۵، طیف ^1H NMR از رزونانس مغناطیسی هسته هیتاچی مدل ۱۰۶۰، ۲۲۴۱۳، در حلال $\text{DMSO-}d_6$ و طیف UV از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش فیلیس مدل PU ۸۷۵۰ استفاده شد. آزمون تجزیه گرمایی با دستگاه استاتون مدل STA-۶۱۵ با سرعت گرمادهی

پلی‌یورتانها نیز از استحکام کششی، سختی، نفوذپذیری و پایداری شیمیایی خوبی برخوردارند و کوپلیمر آنها نیز سنتز شده است که زنجیر کوپلیمر شامل دو بخش سخت و نرم است [۶،۷].

پلی‌ایمیدهای آروماتیک شناخته شده نیز پایداری گرمایی و خواص مکانیکی بسیار خوبی دارند و در صنایع فضایی، الکترونیکی، جسیها و پارچه‌ها کاربرد فراوان پیدا کرده‌اند. با وجود اینکه فرایندپذیری آنها دشوار است، ولی از T_g بالایی برخوردارند [۸].



شکل ۲- طیف IR مونومر ۸.



شکل ۳- طیف IR کopolymer ۱۲.

در ناحیه 3350 تا 3270 cm^{-1} و گروه کربونیل اورهای در 1650 cm^{-1} است.

انجام گرفت. 20°C/min

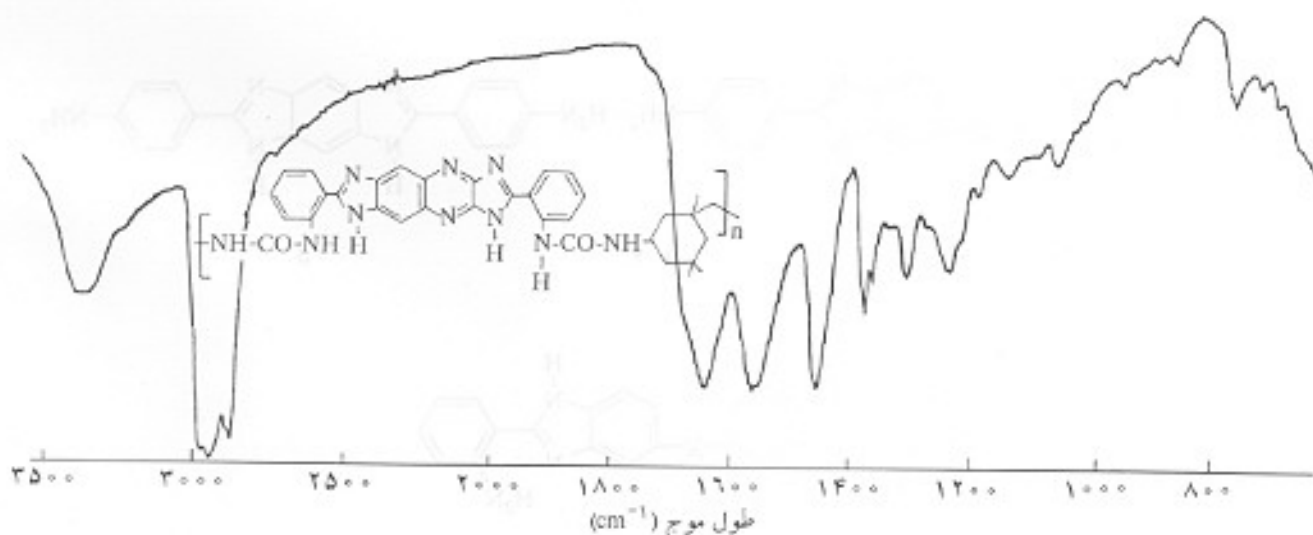
روشها

تهیه مونومرهای دی آمین دی بنزایمیدازول

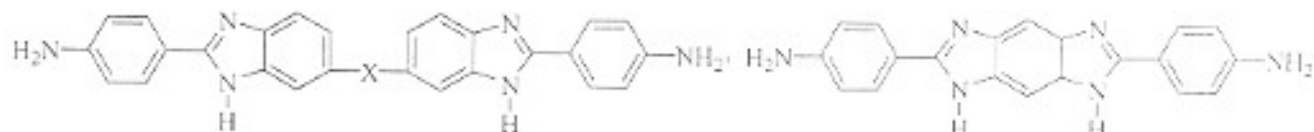
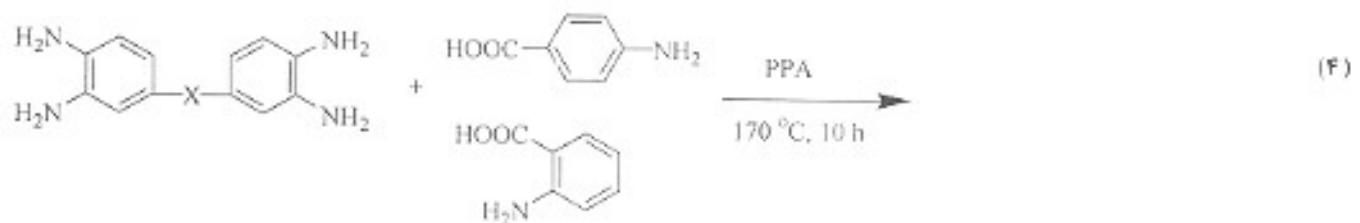
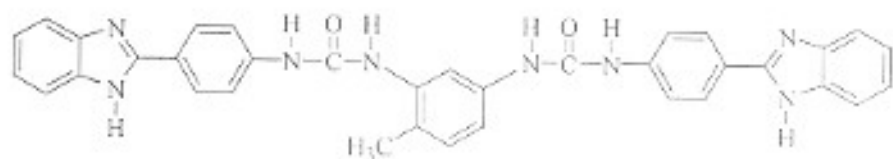
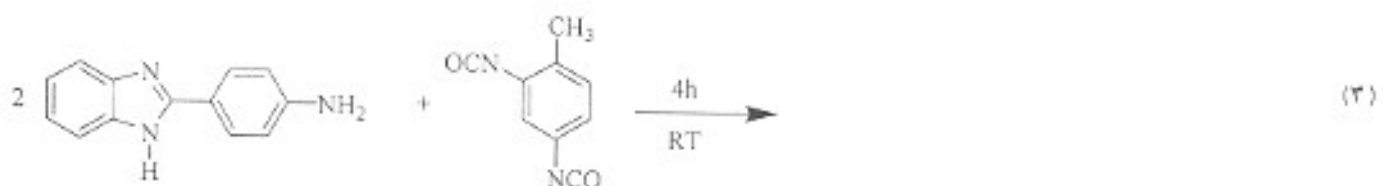
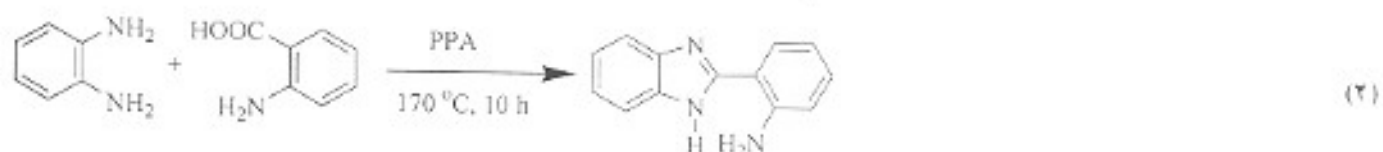
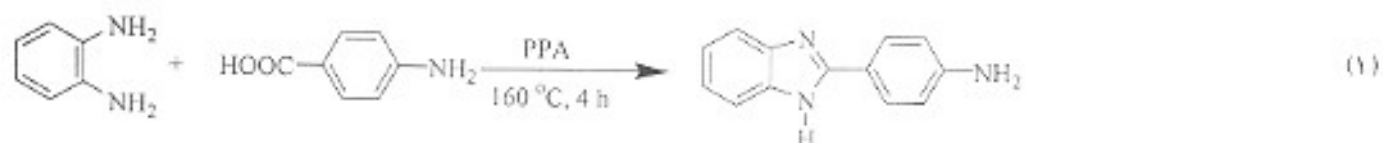
تهیه پلیمرها

در یک بالن سه دهانه مجهز به ورودی نیتروژن و خروجی لوله کلیسم کلرید، $2/3\text{ mmol}$ دی آمین در 30 mL حلال دی متیل فراماید (DMF) حل شد. پس از حدود 10 دقیقه، $2/3\text{ mmol}$ دی ایزوسیانات به محلول اولیه اضافه و به مدت 4 ساعت در دمای معمولی هم زده شد. سپس، محلول واکنش روی 400 mL آب مقطر ریخته و پلیمر رسوب شده صاف گردید. رسوب پلیمر پس از شستشو با اتانول

به یک بالن سه دهانه دارای 70% پلی فسفریک اسید، $8/7\text{ mmol}$ از ترکیبات تترا آمین اضافه گردید و پس از همگن کردن محلول مقدار 17 mmol از 4 -آمینوبنزیلک اسید به آن منتقل شد و در جو نیتروژن به مدت 10 ساعت در 160°C گرمادهی شد. محلول داغ به 400 mL آب مقطر اضافه و رسوب حاصل صاف شد و در دمای 80°C و خلأ خشک گردید. طیف IR ترکیبات نشان دهنده گروه NH آمینی



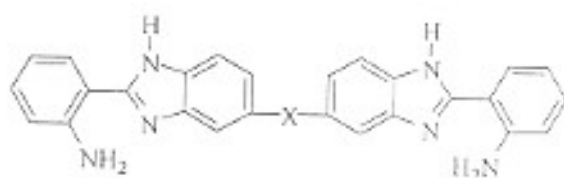
شکل ۴- طیف IR کopolymer ۱۵.



X = -, O, SO₂, CO

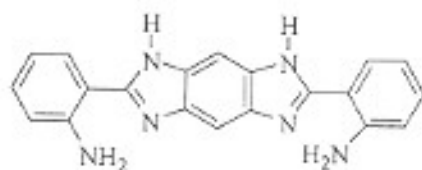
۱-۴

۵

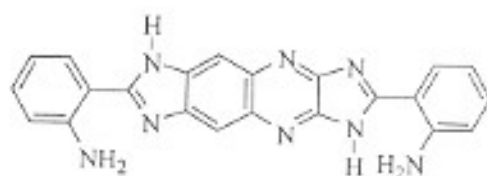


X = -, O, SO₂, CO

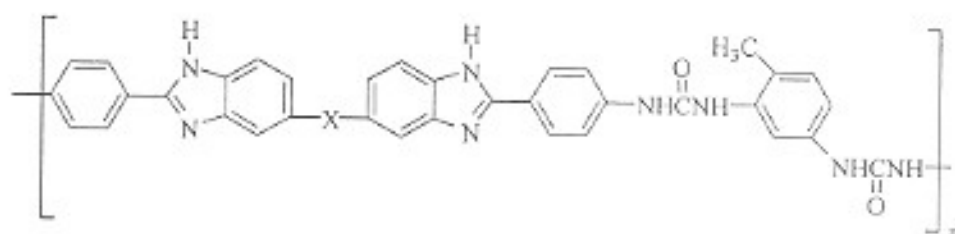
۶-۹



۱۰

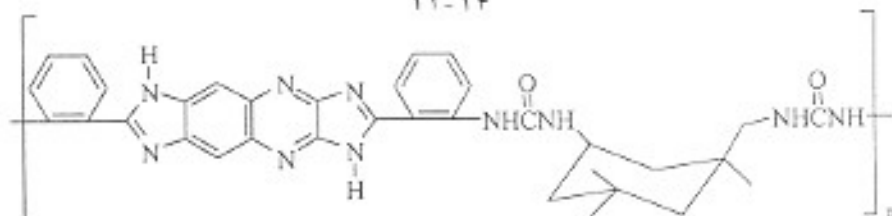


۱۱



X = O, SO₂, CO

۱۲-۱۴



۱۵

(معادله ۲) تهیه شد. برای انجام واکنش از پلی فسفریک اسید به عنوان حلال و آبگیر در دماهای ۱۶۰ تا ۱۷۰ °C استفاده شد. از واکنش بنزایمیدازول بدست آمده با دی ایزوسیانات ترکیب مدل مورد نظر بدست آمد. ساختار نمونه‌ای از ترکیب مدل در معادله ۳ مشاهده می‌شود. برای شناسایی ترکیبات مدل از روشهای طیف‌سنجی IR و ¹H NMR استفاده شد.

برای سنتز ترکیبات پلیمری، ابتدا از آثرانلیک اسید و ارتو آمینوبنژوئیک اسید با تترآمینهای مربوط بازده دی آمین مختلف سنتز شد (معادله ۴) که در ساختارهای ۱ تا ۱۱ به ترتیب ارائه می‌شوند. گروههای آمینی و بنزایمیدازول در مونومرهای بدست آمده، پس از خالص‌سازی و خشک شدن به کمک گرما در خلأ، به وسیله طیف‌سنجی IR شناسایی شدند (شکلهای ۱ و ۲).

مونومرها با دو ایزوسیانات یعنی ایزوپرن دی ایزوسیانات (IPDI) و ۴،۴-تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) ترکیب شدند که ساختار

گرم در خلأ خشک شد.

دمای ذوب پلیمرهای حاصل همگی بالای ۳۵۰ °C است و طیف IR پلیمرها با ترکیبات مدل مطابقت دارد. در طیف ¹H NMR پیک مربوط به متیل متصل به حلقه آروماتیک در ۲/۲ ppm، هیدروژنهای آمیدی اوره در ۶/۴ ppm، هیدروژنهای حلقه آروماتیک در ناحیه ۶/۸-۷/۷ ppm و هیدروژن ایمیدازول در ۱۰/۵ ppm مشاهده می‌شود.

نتایج و بحث

برای اطمینان از امکان تهیه پلیمرهای مورد نظر، ترکیبات مدل از فنیل دی آمین با آثرانلیک اسید (معادله ۱) و ارتو آمینوبنژوئیک اسید

جدول ۱ - انحلال پذیری کوپلیمرهای بدست آمده در حلالهای بی پروتون.

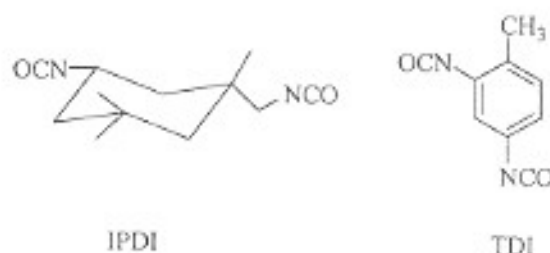
ساختر	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵
DMSO	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
DMF	--	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
NMP	--	++	++	++	++	++	++	+-	++	++	++	++	++	++	++
DMAc	--	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++
TFA	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
HMPT	++	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
سولفوریک اسید	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
پارا-کروزول	+-	++	+-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
متانول	*	+-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(++) محلول در دمای معمولی، (-) محلول در دمای معمولی بعد از ۲۴ ساعت، (+) محلول در گرما، (*) قسمتی محلول یا متورم در گرما و (-) نامحلول.

۲۵۰ °C تجزیه می شوند.

پلیمرهای آروماتیک دمای ذوب بالاتری نسبت به آلیفاتیکهای بدست آمده دارند. علاوه بر این، کوپلیمرهای نوع پارا دمای ذوب بیشتری نسبت به کوپلیمرهای ارتو دارند.

شیمیایی آنها در زیر آمده است:



نتیجه گیری

کوپلیمرهای با ساختارهای ۱۲ تا ۱۵ بدست آمده نسبت به پلی بنزایمیدازولها دارای انحلال پذیری بیشتری بوده ولی مقاومت گرمایی آنها کمتر است. علاوه بر آن، این کوپلیمرها مقاومت گرمایی بیشتری نسبت به پلی اوره دارند، ضمن اینکه از نظر انحلال پذیری با آنها برابری می کند.

ساختارهای ۱۲ تا ۱۵ مربوط به دو نمونه از پلیمرهای بدست آمده است. برای شناسایی پلیمرها طیف IR آنها با طیف ترکیبات مدل مقایسه شد. طیف IR پلیمرها نشان دهنده حلقه های ایمیدازول و پیوند اوره است (شکل های ۳ و ۴). طیف $^1\text{H NMR}$ پروتونهای بنزایمیدازول و اوره را بخوبی نشان می دهد.

تشکر و قدردانی

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه شیراز به دلیل کمکهای مالی در این طرح سپاسگزاریم. از پژوهشگاه پلیمر ایران نیز برای انجام تجزیه های گرمایی تشکر می کنیم.

گرانروی ذاتی پلیمرها در غلظت ۰/۵ g/dL در حلال DMF در دمای ۳۰ °C اندازه گیری شد. تمام پلیمرهای بدست آمده در حلالهای بی پروتون نظیر دی متیل سولفوکسید (DMSO)، دی متیل فرمامید (DMF)، ترمال متیل پیرولیدون (NMP)، هگزامتیل فسفریک تری آمید (HMPT) و دی متیل استامید (DMAc) تقریباً محلول اند. علاوه بر این، پلیمرهای یاد شده در تری فلئوئورو استیک اسید (TFA)، سولفوریک اسید و پارا-کروزول نیز حل می شوند (جدول ۱).

مراجع

1. Cassidy P. E.; *Thermally Stable Polymers*; Marcel Dekker, New York, 1930.

کوپلیمرهای بدست آمده، مقاومت گرمایی نسبتاً خوبی نشان می دهند. همه آنها دمای تجزیه بالای ۳۵۰ °C دارند و این در حالی است که پلی بنزایمیدازولها در بالای ۵۰۰ °C و پلی اوره ها در حدود

- Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **22**, 1743, 1984.
6. Liaw D. J., Liang W. J. and Liaw B. Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **36**, 103, 1998.
 7. Furukawa M.; *Macromol. Chem.*; **33**, 252, 1997.
 8. Hsiao Sh. H., Yang Ch. P. and Chu K. Y.; *Macromolecules.*; **30**, 2, 165, 1997.
 2. Twiey R., Matray T. and Hedrick J. L.; *Macromolecules.*; **29**, 7335, 1996.
 3. Chung I. S. and Kim S. Y.; *Polym. Bull.*; **38**, b27, 1997.
 4. Yamada Y., Kameyama A. and Nishikubo T.; *Polym. J.*; **29**, 11, 899, 1997.
 5. Scariah K. J., Krishnamurthy V. N. and Rao K. V. C.; *J.*