

## بررسی تجربی و محاسباتی سنتز پلی یورتان های ترمیم پذیر بر پایه HTPB با استفاده از واکنش دیلز- آلدل فوران / مالئیمید

منصور شهیدزاده<sup>۱\*</sup>، مسعود یارمحمدی<sup>۲</sup>، وجیهه پیرهادی<sup>۳</sup>

۱- دانشیار، ۲- دانشجوی دکتری، ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران

(تاریخ وصول: ۹۴/۶/۱۸، تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۲)

### چکیده

برگشت پذیری واکنش دیلز- آلدل می تواند به طور موفقیت آمیزی در مواد پلی یورتانی استفاده شده و به آنها خاصیت برگشت پذیری گرمایی و توانایی خود ترمیم پذیری را ببخشد و محدوده کاربری آن ها را گسترش دهد. در این مقاله، پلی یورتان خطی بر پایه HTPB با قابلیت ترمیم پذیری حرارتی، با استفاده از واکنش بیس مالئیمید پروپان و پلی بوتادیان با گروه فوران انتهایی تهیه شد. همچنین برای تهیه پلی یورتان شبکه ای ترمیم پذیر، عامل شبکه کننده چهار عاملی فورانی سنتز و با استفاده از طیف سنجی FTIR و <sup>1</sup>HNMR شناسایی شد. پلی یورتان شبکه ای ترمیم پذیر با استفاده از واکنش شبکه کننده چهار عاملی، پلی بوتادی ان با گروه فوران انتهایی و بیس مالئیمید، سنتز شد. برگشت پذیری دمایی واکنش دیلز- آلدل برای واکنش مدل در دماهای مختلف با استفاده از محاسبات نیمه تجربی انجام شد. همچنین برگشت پذیری و ترمیم پذیری پلی یورتان های سنتز شده از طریق چرخه حرارت دهی- سرد کردن با استفاده از گرماسنجی پیمایشی تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که واکنش دیلز- آلدل برگشتی در محدوده دمایی بین ۷۰ تا ۱۵۰ C<sup>o</sup> رخ می دهد. ارزیابی ترمیم پذیری پلی یورتان ها، از طریق برش پلیمر اولیه و بازیابی شکل اولیه پلیمر بریده شده پس از قرار گرفتن در دمای ۶۰ C<sup>o</sup> انجام شد.

واژه های کلیدی: پلی یورتان، بیس مالئیمید پروپان، ترمیم پذیری، واکنش دیلز- آلدل، پلی یورتان.

## Experimental and Theoretical Investigation of Healable HTPB Based Polyurethanes by Furan/Maleimide Diels-Alder Reaction

M. Shahidzadeh<sup>\*</sup>, M. Yarmohamadi, V. Pirhadi

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran

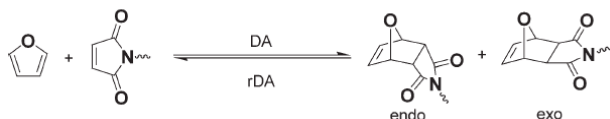
(Received: 8/30/2015, Accepted: 11/23/2015)

### Abstract

The reversibility of the Diels-Alder reaction can be used advantageously in polyurethane materials to endow them with recyclable, thermally reversible properties and self-healing ability to expand their application range. In this paper, linear and crosslink polyurethanes based on HTPB, which exhibit thermal reversibility through Diels-Alder and retro Diels-Alder reactions, were prepared and characterized from the reaction of bismaleimide and furan terminated polybutadiene. Also tetra furan cross linker is synthesized and characterized by FT-IR and <sup>1</sup>HNMR for the preparation of Diels-Alder network. the semiempirical calculations analysis are performed to study the reversibility of the model reaction. Also, reversibility of Diels-Alder reaction in the prepared polyurethane was investigated through heating and cooling cycle by using differential scanning calorimetry (DSC). The results have shown that the retro Diels-Alder reaction is occurred at 70 to 150°C. Evaluation of healability of prepared polyurethane was done by cutting the polymer and recovering of its initial shape after reheating at 60°C.

**Keywords:** HTPB, Bismaleimide, Healing Ability, Diels-Alder Reaction, Polyurethane.

## ۱- مقدمه



شکل ۱- شمایی از واکنش برگشت پذیر دیلز آلدِر میان فوران و مالیمید [۶].

از سوی دیگر، اهمیت بالای پلی یورتان‌ها در صنایع مختلف موجب می‌شود که ایده سنتز پلی یورتان با خاصیت خود ترمیم شونده بر پایه واکنش دیلز-آلدِر به عنوان یک موضوع جذاب مطرح شود [۷]. با این وجود، تاکنون پژوهش‌های زیادی در این زمینه صورت نگرفته است. یوشی و همکارانش [۸]، به سنتز پلی یورتان ترمیم پذیری بر پایه دیلز-آلدِر پرداختند که در آن از گروه‌های مالیمید و آنتراسن برای ایجاد خاصیت ترمیم پذیری در پلی یورتان استفاده شد. لیو و همکاران [۹] مقاله‌ای مربوط به سنتز پلی یورتان‌های ترمیم پذیر با استفاده از واکنش دیلز-آلدِر فوران و مالیمید به چاپ رساندند و در آن اظهار داشتند که یکی از بهترین مسیرها برای سنتز پلی یورتان‌های ترمیم پذیر بر پایه فوران و مالیمید، واکنش یک پلی‌ال با دی‌ایزوسیانات و سپس واکنش محصول با فورفوریل‌الکل یا فورفوریل آمین است. اخیراً گزارشی در زمینه سنتز نانوکامپوزیت گرافن پلی یورتان به وسیله لی و همکارانش [۱۰] منتشر شد که در آن با استفاده از واکنش‌های تشکیل یورتان و اتصال گروه‌های فوران و مالیمید به زنجیر متصل به صفحه‌های گرافن، نانو کامپوزیت ترمیم پذیر سنتز شد. جهت سنتز پلی یورتان ترمیم پذیر با این روش، انتخاب پلی‌ال مناسب در ساختار پلی یورتان، می‌تواند علاوه بر ایجاد خاصیت ترمیم پذیری، خواص مکانیکی پلیمر را نیز بهبود بخشد. پلی بوتادیان با گروه انتهایی هیدروکسیل (HTPB) از جمله پلی‌ال‌های مورد استفاده در صنایع هوافضا است که به دلیل دارا بودن خواص فیزیکی عالی‌ای نظیر دمای انتقال شیشه‌ای پایین ( $-75^{\circ}\text{C}$ )، استحکام کششی بالا و مقاومت شیمیایی خوب خواص قابل قبولی به پلی یورتان می‌بخشد. از جمله این خواص می‌توان به مقاومت در برابر تجزیه با آب، نفوذ پذیری رطوبتی پایین، انعطاف پذیری عالی در دمای پایین و سازگاری با پرکننده‌ها و افزاینده‌ها اشاره کرد [۱۱]. امکان ایجاد خاصیت ترمیم پذیری در پلیمر به واسطه واکنش دیلز-آلدِر میان فوران و مالیمید از یک سو و خواص مناسب پلی یورتان‌های بر پایه HTPB از سوی دیگر ما را بر آن داشت که با تلفیق این دو ویژگی، به سنتز پلی یورتان‌هایی بپردازیم که از یک سو به دلیل وجود گروه‌های فوران و مالیمید، توانایی انجام واکنش‌های برگشت پذیر دیلز-آلدِر را دارا خواهند بود و در نتیجه خاصیت ترمیم پذیری را نشان می‌دهند و از سوی دیگر به دلیل استفاده از HTPB در ساختار خود خواص مکانیکی و حرارتی خوبی را خواهند داشت (شکل ۲). در نتیجه در این پژوهش، پلی یورتان‌های ترمیم پذیر بر پایه HTPB با استفاده از عوامل شبکه کننده و زنجیر افزاینده آمینی تهیه و خواص حرارتی و ساختار آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

تولید پلیمرهایی که قابلیت ترمیم آسیب ایجاد شده در ساختار خود را داشته باشند یکی از جذاب‌ترین بحث‌هایی است که به دلیل افزایش طول عمر مفید پلیمر، کاهش هزینه‌های تعمیر و همچنین نگهداری بسیار مورد توجه محققین در حوزه مواد قرار گرفته است. ایده طراحی این مواد از سیستم‌های خود ترمیم کننده طبیعی نظیر آنچه که در ترمیم DNA، ادغام استخوان‌های شکسته و یا ترمیم آسیب‌های رگ‌های خونی رخ می‌دهد، الهام گرفته شده است [۱]. از آنجایی که پلیمرهای ترمیم پذیر در سال‌های اخیر توانسته‌اند توانایی‌های خود را در استفاده به عنوان چسب، عایق و لاینر پیشران به اثبات برسانند [۲]، لزوم انجام پژوهش‌های گسترده در حوزه نحوه تولید و استفاده از این پلیمرها در صنعت هوافضا ضروری به نظر می‌رسد.

اولین گزارش سنتز پلیمر ترمیم پذیر به سال ۱۹۷۰ باز می‌گردد [۳]، اما امروزه این پلیمرها را دسته‌ای از پلیمرهای هوشمند می‌دانیم که بعد از ایجاد آسیب در ساختار خود، قابلیت ترمیم ساختار خود را به دو صورت ذاتی<sup>۱</sup> و یا غیرذاتی<sup>۲</sup> دارند. عمل ترمیم به صورت ذاتی از طریق تشکیل پیوندهای برگشت پذیر با محرک‌های خارجی مانند نور و گرما در پلیمر انجام می‌گیرد، در صورتی که ترمیم غیرذاتی از راه رهایش عنصر ترمیم که از پیش به ماده اضافه شده است صورت می‌پذیرد [۲]. بر همین اساس، عدم نیاز به عنصر ترمیم و متعاقباً عدم نیاز به ایجاد سازگاری سامانه پلیمری در مکانیسم ترمیم شونده ذاتی، باعث ایجاد برتری این مکانیسم نسبت به ترمیم پذیری غیرذاتی می‌گردد.

واکنش‌های برگشت پذیر تشکیل حلقه، از جمله واکنش‌هایی هستند که برای سنتز پلیمرهای ترمیم پذیر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴]. در میان این واکنش‌ها، واکنش دیلز-آلدِر به دلیل نیاز به مقدار انرژی بسیار کمی که برای انجام واکنش‌های رفت و برگشت آن لازم است، به یکی از مناسب‌ترین واکنش‌ها برای ساخت پلیمرهای خود ترمیم کننده تبدیل شده است [۲]. به علاوه، این واکنش نه تنها دارای ویژگی‌های منحصر به فرد واکنش‌های click مانند سریع بودن، بازده مناسب، تطبیق پذیری و گزینش پذیری خوب است بلکه می‌تواند در غیاب کاتالیزورهای فلزی نیز پیش برود [۵]. از میان ترکیبات مختلف با قابلیت انجام واکنش دیلز-آلدِر، ترکیب‌های فوران و مالیمید به دلیل نیاز به انرژی بسیار جزیی برای انجام واکنش‌های رفت و برگشت، زیست تخریب پذیری گروه‌های فوران و همچنین تولید آن از منابع تجدید پذیر در سنتز پلیمرهای ترمیم پذیر مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند (شکل ۱).

ذکر این نکته ضروری به نظر می‌رسد که نزدیک بودن سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO فوران و همچنین LUMO مالیمید موجب می‌شود که انجام واکنش رفت و برگشت دیلز-آلدِر میان فوران و مالیمید با دریافت کمترین میزان حرارت نسبت به سایر ترکیبات مورد استفاده در واکنش دیلز-آلدِر صورت بپذیرد [۴].

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500MHz):  $\delta$ = 1.7 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.36 (t, 4H, 2CH<sub>2</sub>N), 6.96 (d, 4H, 4CH).

### ۲-۳- سنتز عامل شبکه‌کننده تترافورانی (4FS)

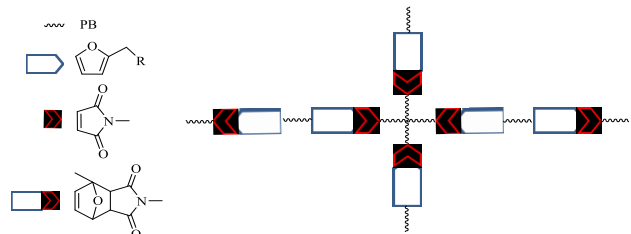
در یک بالن دو دهانه ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۲/۶ گرم (۱۳/۲ میلی‌مول) فوریل سوکسینیک‌اسید [۱۳]، ۰/۴ گرم (۳/۳ میلی‌مول) DMAP و ۰/۴ گرم (۳ میلی‌مول) پنتااریتیتول در ۳۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان حل شدند. بعد از حل شدن کامل مواد در حلال، محلول واکنش به حمام آب یخ منتقل و پس از رسیدن دمای محلول به زیر ۵ °C، ۲/۷ گرم (۱۳/۲ میلی‌مول) N,N-دی‌سیکلو-هگزیل کربودییمید (DCC) به آرامی به آن اضافه شد. سپس محلول از حمام یخ خارج و به آرامی تا دمای اتاق گرم شد و محلول واکنش تحت همین شرایط به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. بعد از اتمام زمان واکنش، رسوب سفیدرنگ به وسیله کاغذ صافی از مخلوط واکنش جدا شد و محلول زیر صافی سه بار با HCl نیم مولار، سه بار با NaOH نیم مولار و سه بار با آب دیونیزه شسته شد. سپس حلال به وسیله دستگاه تبخیر چرخان از محصول حذف شده و برای خارج کردن دی‌سیکلوهگزیل‌اوره (DCU) و (DCC) اضافی مقداری اتیل استات خشک به محلول روغنی اضافه شد که در نتیجه آن DCU و همچنین DCC اضافی رسوب کرده و با کاغذ صافی از محلول واکنش جدا شد. با حذف حلال با استفاده از دستگاه تبخیر چرخان، محصول خالص به دست آمد [۱۴]:

FT-IR (KBr):  $\nu_{\max}$  = 749 (Bending C-H), 1226 (Stretching C-O), 1502 (Furan C-O), 1735 (C=O), 2854, 2933 (Acetoxy C-H), 3127 (Furan C-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz):  $\delta$ = 2.63 (m, 16H, 8CH<sub>2</sub>), 4.12 (s, 8H, 4CH<sub>2</sub>), 5.05 (s, 8H, 4CH<sub>2</sub>), 6.33 (dd, 4H, 4CH), 6.37 (d, 4H, 4CH), 7.39 (d, 4H, 4CH).

### ۲-۴- سنتز پلی‌بوتادی‌ان با گروه فوران انتهایی (FTPB)

مقدار ۵ گرم (۳/۲ میلی‌اکی‌والان) HTPB در بالن یک دهانه مجهز به همزن مکانیکی ریخته و با استفاده از پمپ خلاء در دمای ۸۰ °C خشک شد. سپس دمای محلول پلیمری به ۶۵ °C رسانده شد و مقدار ۰/۷ گرم (۶/۴ میلی‌اکی‌والان) ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) و یک قطره دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات به آن اضافه و محلول مجدداً به وسیله پمپ خلاء به مدت یک ساعت بیشتر خشک شد. در ادامه جریان خلاء قطع و با جریان گاز نیتروژن جایگزین شد و واکنش به مدت ۳ ساعت بیشتر در همان دمای ۶۵ °C ادامه پیدا کرد. در نهایت ۰/۳ گرم (۳/۲ میلی‌اکی‌والان) فورفوریل‌الکل به مخلوط اضافه و واکنش به مدت ۱ ساعت تحت همان شرایط ادامه یافت.



شکل ۲- شمای کلی تشکیل پلیمر ترمیم‌پذیر فوران/ مالئیمید.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

مالئیمیک‌انیدرید، سوکسینیک‌انیدرید، پنتااریتیتول، دی‌آمینوپروپان، DMF، استیک‌انیدرید، فورفوریل‌الکل، پتاسیم کربنات، پیریدین، دی‌متیل‌آمینوپیریدین (DMAP)، ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI)، دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات (DBTDL)، N,N-دی‌سیکلوهگزیل کربودییمید امید از شرکت های تجاری معتبر خارجی تهیه شدند. کلروفرم، پتاسیم‌هیدروکسید، اتیل استات و هیدروکلریک‌اسید آبی از شرکت ایرانی به نام مجللی و HTPB با عدد هیدروکسیل ( $\frac{eq\ KOH}{g}$ ) ۰/۶۴ از یک شرکت چینی تهیه شدند.

طیف‌های FT-IR با دستگاه Nicolet 800، طیف‌های  $^1\text{H-NMR}$  با دستگاه Bruker DMX-500MHz و نتایج TGA-DSC با دستگاه METTLER TGA/DSC1-TOLEDO ثبت شده‌اند. نقطه ذوب در لوله مویین سر باز با دستگاه Gallenkamp اندازه‌گیری و بدون تصحیح گزارش شده است. سختی پلیمرهای پخت شده نیز با استفاده از دستگاه سختی‌سنج CHECK-LINE مدل AD-100-A اندازه‌گیری شده است.

### ۲-۲- سنتز بیس مالئیمید پروپان (BMI)

مقدار ۲۴/۵ گرم (۲۵۰ میلی‌مول) مالئیک‌انیدرید در یک بالن سه دهانه مجهز به قیف چکاننده و همزن مغناطیسی ریخته شده و تحت جریان گاز نیتروژن در ۷۵ میلی‌لیتر DMF حل شد. سپس ۱۰/۴۲ میلی‌لیتر (۱۲۵ میلی‌مول) دی‌آمینوپروپان در ۱۵ میلی‌لیتر DMF حل شد و به وسیله قیف چکاننده به صورت قطره‌قطره طی یک ساعت به محلول اولیه اضافه شد. در ادامه دمای محلول واکنش با استفاده از حمام روغن به ۴۰ °C رسانده شد و واکنش به مدت یک ساعت در همین شرایط ادامه یافت. بعد از گذشت این زمان، واکنش با افزایش ۲۸/۳۵ میلی‌لیتر (۳۰۰ میلی‌مول) استیک‌انیدرید و به دنبال آن ۵ گرم پتاسیم کربنات به مدت ۳ ساعت بیشتر در همان دما ادامه یافت. بعد از خاتمه زمان واکنش، مخلوط تا دمای اتاق سرد شده و رسوب حاوی محصول خام به وسیله فیلتر جداسازی، با آب یخ شسته و خشک شد [۱۲]. در نهایت محصول جامد بنفش‌رنگ با دمای ذوب ۱۶۸ °C و با بهره ۷۰٪ به دست آمد:

FT-IR (KBr):  $\nu_{\max}$  1291 (C-N), 1585 (C=C), 1691 (C=O), 2898, 2937 (C-H), 3091 (ring C-H)  $\text{cm}^{-1}$

نمونه‌ها به وسیله یک نگه‌دارنده متصل به سیم ضدزنگ که به یک پایه متصل شده است در داخل دو بشر محتوی آب با دمای  $25^{\circ}\text{C}$  غوطه‌ور شدند و جرم نمونه و نگه‌دارنده آن در آب اندازه‌گیری شد. همچنین برای اندازه‌گیری چگالی، جرم نگه‌دارنده نمونه و آب درون بشر نیز اندازه‌گیری شد و با استفاده از رابطه‌ی (۲) مقدار چگالی نمونه به دست آمد.

$$E = \frac{a}{b - c - d} \quad (2)$$

که در این رابطه  $a$  جرم اولیه نمونه،  $b$  جرم بشر به همراه نمونه درون آب،  $c$  و  $d$  نگه‌دارنده، جرم بشر به همراه آب و  $d$  جرم نگه‌دارنده است. **اندازه‌گیری تورم نمونه‌های پلی یورتانی:** اندازه‌گیری نسبت تورم برای نمونه‌های پلی‌یورتانی مطابق با استاندارد ASTM D 471-06 انجام گرفت. به این ترتیب که نمونه‌های در ابعاد مشخص از پلیمرها تهیه شد و جرم آن‌ها به‌عنوان جرم اولیه یادداشت گردید. سپس نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت در یک ظرف در بسته حاوی حلال دی‌کلرومتان قرار داده شدند. پس از این مدت نمونه‌ها از حلال خارج شده و سطح آن‌ها به وسیله کاغذ صافی خشک شد و جرم آن‌ها به‌عنوان جرم تورم یافته یادداشت گردید. از نتایج این آزمون جهت اندازه‌گیری میزان نسبت تورم، کسر حجمی نمونه متورم شده، ضریب برهم‌کنش پلیمر-حلال، جرم مولکولی بین اتصالات عرضی و چگالی پیوندهای عرضی با استفاده از معادله فلوری-رینر<sup>۱</sup> استفاده می‌شود.

**اندازه‌گیری سختی:** اندازه‌گیری میزان سختی نمونه‌ها مطابق دستور کار DIN 53504 انجام گرفت. قطعات مورد آزمایش باید حداقل ۳ میلی‌متر پهنا و حداکثر ۶ میلی‌متر ضخامت داشته و دارای سطحی صاف و تخت باشند. یک قطعه از هر پلیمر را انتخاب کرده و این آزمون بر روی نقاطی از نمونه که تحت تنش‌های مکانیکی نباشد، انجام گرفت. اندازه‌گیری در پنج نقطه از پلیمر تکرار شد که این نقاط حداقل ۵ میلی‌متر از یکدیگر فاصله داشته و حداقل در فاصله ۱۳ میلی‌متری از کناره‌های قطعه مورد آزمایش واقع شده‌اند.

**آزمون ترمیم‌پذیری:** برای انجام این آزمون ابتدا چند خراش روی هر دو نمونه پلیمر پخت شده ایجاد شد. سپس نمونه‌ها درون آون با دمای  $150^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت قرار داده شدند. بعد از این زمان دما تا  $65^{\circ}\text{C}$  پایین آورده شد و نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت تحت این دما قرار گرفتند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی روند سنتز عوامل ترمیم‌کننده

همان‌گونه که اشاره شد، برای ایجاد خاصیت ترمیم‌پذیری در پلی‌یورتان‌های بر پایه HTPB از واکنش میان گروه‌های فوران و مالیمید استفاده شد. برای سنتز این ترکیبات ابتدا عامل فوران با استفاده از

FT-IR (KBr):  $\nu_{\max} = 1387$  (C-H), 1515 (Furan C=C), 1502 (Furan C-O), 1715 (C=O), 2844, 2913 (Stretching C-H), 3077 (Furan C-H), 3337 (Stretching N-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ۲-۵- واکنش دیلز-آلدِر FTPB و بیس‌مالئیمید

مقدار ۰/۴ گرم (۳/۲ میلی‌اکی‌والان) بیس‌مالئیمید در ۵۰ میلی‌لیتر THF خشک حل و تحت جریان گاز نیتروژن به یک بالن سه دهانه مجهز به یک مبرد بازروانی و یک همزن مغناطیسی اضافه شد. سپس ۵ گرم (۳/۲ میلی‌اکی‌والان) FTPB در ۵۰ میلی‌لیتر THF خشک حل و با استفاده از قیف چکاننده به‌صورت قطره قطره به ظرف واکنش اضافه شد. دمای مخلوط واکنش با استفاده از حمام روغن به دمای بازروانی حلال THF رسانده شده و مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در جو نیتروژن بازروانی شد. بعد از اتمام زمان واکنش، مخلوط در یک قالب ریخته و جهت خروج حلال و تکمیل فرآیند پخت به آون خلاء با دمای  $65^{\circ}\text{C}$  منتقل شد.

#### ۲-۶- واکنش دیلز-آلدِر FTPB/تترافوران و بیس‌مالئیمید

ابتدا ۰/۵ گرم عامل شبکه‌کننده تترافوران و ۵ گرم (۳/۲ میلی‌اکی‌والان) FTPB در ۳۰ میلی‌لیتر THF حل شد. سپس مقدار هم‌ارز اکی‌والانی مجموع مواد فورانی از طریق رابطه (۱) محاسبه و به همان مقدار (۰/۶ گرم) ترکیب بیس‌مالیمید در ۲۰ میلی‌لیتر THF حل و به محلول واکنش اضافه شد. سپس محلول واکنش به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد و بعد از اتمام زمان واکنش، محصول قالب‌گیری شده و جهت خروج حلال و تکمیل فرآیند پخت در آون خلاء با دمای  $65^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد.

$$R = \frac{\frac{\text{جرم بیس مالئیمید}}{\text{جرم مولکولی بیس مالئیمید}}}{\frac{\text{جرم تترافوران}}{\text{جرم مولکولی تترافوران}} + \frac{\text{جرم مولکولی بیس مالئیمید}}{\text{عدد هیدروکسیل}}} = 1$$

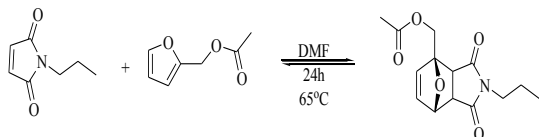
#### ۲-۷- مشخصه یابی محصولات

**آزمون DSC:** مقدار مشخصی از هر دو پلیمر سنتز شده برای انجام آزمون گرماسنجی پیمایشی تفاضلی (DSC) اندازه‌گیری و آماده‌سازی شد. شرایط اندازه‌گیری برای پلیمر سنتز شده از واکنش FTPB و بیس‌مالئیمید در گستره دمایی  $25^{\circ}\text{C}$  تا  $170^{\circ}\text{C}$  و برای پلیمر دوم نیز در محدوده دمایی بین  $25^{\circ}\text{C}$  تا  $250^{\circ}\text{C}$  با سرعت پیمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و تحت نیتروژن در نظر گرفته شد.

**اندازه‌گیری چگالی پلی یورتان‌های پخت شده:** اندازه‌گیری چگالی نمونه‌های پخت شده پلی یورتانی با عامل پخت ایزوسیاناتی از طریق استاندارد ASTM D 792-08 انجام می‌گیرد. برای انجام این آزمایش مقدار مشخصی از هر دو نمونه را وزن نموده و در مرحله بعد و پس از آماده کردن تجهیزات لازم از جمله ترازو، سیم ضدزنگ، بشر و دماسنج،

### ۲-۳- سنتز و بررسی پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش دیلز آلدرد مدل

حلقه‌زایی دیلز-آلدرد میان دیان و دیان‌دوست می‌تواند منجر به تشکیل محصولات اندو (محصول سینتیکی) و اگزو (ترمودینامیکی) گردد. از آنجاکه سرعت تشکیل محصول فضایی بر سرعت ترمیم‌پذیری پلیمر مؤثر است، در این پژوهش با بهره‌گیری از محاسبات مکانیک کوانتوم، پارامترهای سینتیکی، ترمودینامیکی و ثابت سرعت تولید محصولات اندو و اگزو در واکنش مدل (شکل ۵) بررسی شد و با استفاده از آن دمای بهینه برای تکمیل شدن فرآیند ترمیم در پلی‌یورتان محاسبه شد. جدول‌های (۱) و (۲) نتایج محاسبات پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش مدل را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. با استفاده از مفاهیم نظریه حالت گذار، معادله آیرینگ (رابطه ۳) و معادله آرنیوس (رابطه ۴) می‌توان ثابت سرعت و انرژی فعال‌سازی واکنش مدل را برای تولید محصول اگزو و اندو محاسبه کرد.



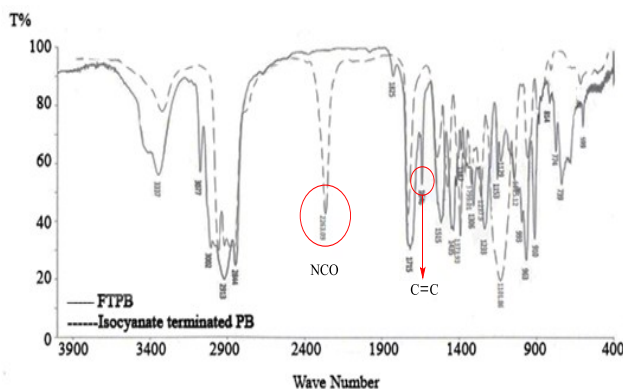
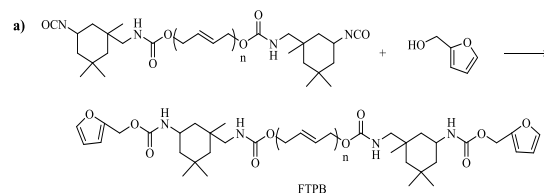
شکل ۵- واکنش مدل میان ترکیب مالیمییدی و فورفوریل استات.

$$k = K_B T/h \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$$

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A$$

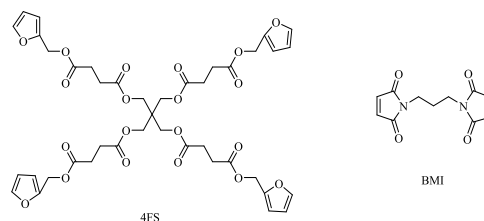
در این معادلات  $\Delta G^\ddagger$  انرژی آزاد گیبس فعال‌سازی،  $k$  ثابت سرعت واکنش،  $K_B$  ثابت بولتزمن،  $h$  ثابت پلانک،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی،  $R$  ثابت گازهای ایدال،  $T$  دمای مطلق و  $A$  فاکتور پیش‌نمایی است. نتایج محاسبات (جدول ۱) نشان می‌دهد که در دمای  $25^\circ\text{C}$ ، هم محصول افزایشی اندو و هم محصول افزایشی اگزو ایجاد می‌شود ولی راندمان محصول افزایشی اندو، اندکی بیشتر از محصول اگزو است. اما در دماهای بالاتر محصول اگزو سریع‌تر از محصول اندو تشکیل می‌شود و در نتیجه اگزو، محصول ترمودینامیکی واکنش دیلز آلدرد است. از طرفی دیگر نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد که با افزایش دما اختلاف انرژی اکتیواسیون محصول اندو کمتر از اگزو خواهد شد در نتیجه می‌توان انتظار داشت که بعد از حرارت دادن به پلیمر و طی واکنش دیلز-آلدرد برگشتی، ابتدا محصول افزایشی اندو و سپس محصول اگزو به دیان و دیان‌دوست تفکیک می‌شود. کارایی واکنش ترمیم‌پذیری در سیستم‌های پلیمری دیلز آلدردی وابسته به سرعت واکنش دیلز آلدرد برگشتی است نتایج جدول (۳) نشان می‌دهد که با افزایش دما، ثابت سرعت واکنش دیلز آلدرد و دیلز آلدرد برگشتی زیاد می‌شود ولی این افزایش برای واکنش برگشتی خیلی شدیدتر است و فرآیند دینامیکی دیلز آلدرد-دیلز آلدرد برگشتی در دماهای بالاتر بهتر مشاهده می‌شود و یا به عبارتی فرایندهای ترمیم‌پذیری در واکنش دیلز آلدرد در دمای بالاتر از  $60^\circ\text{C}$  سریع‌تر رخ خواهد داد.

واکنش میان HTPPB با گروه انتهایی ایزوسیانات و فورفوریل الکل تهیه شد (شکل ۳a). با توجه به اینکه رزین HTPPB استفاده شده دارای عاملیت هیدروکسیل برابر با  $2/15$  است لذا رزین پلی‌بوتادیان با گروه انتهایی فوران (FTPFB) تهیه شده ساختار شبکه‌ای داشته و مقدار چگالی شبکه پلی‌یورتان/دیلز-آلدرد حاصل از آن کم است. روند انجام این واکنش با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز بررسی شد. در طی روند انجام واکنش و تشکیل پیوند یورتانی در زنجیر از شدت پیک مربوط به گروه ایزوسیانات کاسته می‌شود که این کاهش شدت را می‌توان به مصرف گروه ایزوسیانات و واکنش آن با فورفوریل الکل برای تشکیل پیوند یورتانی نسبت داد (شکل ۳b). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، کاهش پیک مربوط به گروه ایزوسیانات همراه با ظاهر شدن پیک مربوط به باند دوگانه گروه فوران اثبات می‌کند که در جریان این واکنش ایزوسیانات مصرف شده و فوران به انتهای پلیمر اضافه شده است.



شکل ۳- (a) واکنش میان HTPPB با گروه انتهایی ایزوسیانات با فورفوریل الکل؛ (b) مقایسه طیف FT-IR پلی‌بوتادیان با گروه انتهایی فوران و ایزوسیانات

همچنین، در این پژوهش گروه‌های مالیمییدی و فورانی به‌صورت عوامل زنجیرافزاینده و همچنین شبکه‌کننده مورد استفاده قرار گرفتند. این دو ترکیب علاوه بر ایفای نقش به‌عنوان عامل پخت و ترمیم، باعث افزایش چگالی اتصالات عرضی در ساختار پلیمر می‌شوند (شکل ۴).



شکل ۴- عامل شبکه‌کننده تترافورانی و زنجیرافزاینده بیس‌مالیمییدی.

جدول ۱- پارامترهای ترمودینامیکی و سنتیکی واکنش دیلز - آلدِر.

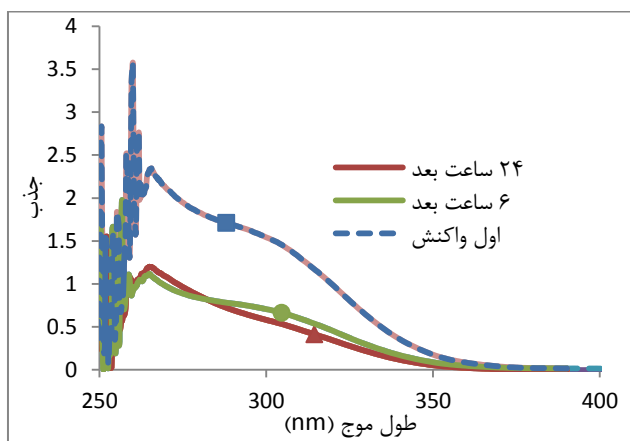
$\Delta G_r^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S_r^\ddagger$ (cal/mol.K)	$\Delta H_r^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta G_r^0$ (kcal/mol)		$\Delta S_r^0$ (cal/mol.K)	$\Delta H_r^0$ (kcal/mol)	دمای واکنش (°C)	محصول واکنش DA
			$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$	$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$				
+۱۷/۴۹	-۴۷/۵۶	+۳/۳۲	-۲۱/۲۲	-۲۱/۲۲	-۴۵/۰۶	-۳۴/۶۳	۲۵	endo
+۱۸/۹۵	-۴۷/۱۴	+۳/۲۶	-۱۹/۷۰	-۱۹/۷۰	-۴۴/۷۵	-۳۴/۶۱	۶۰	
+۱۹/۷۴	-۵۱/۹۲	+۴/۲۷	-۲۱/۶۵	-۲۱/۶۵	-۴۵/۳۴	-۳۵/۱۷	۲۵	exo
+۲۱/۴۲	-۵۱/۵۹	+۴/۲۴	-۲۰/۱۵	-۲۰/۱۵	-۴۵/۰۴	-۳۵/۱۵	۶۰	

جدول ۲- پارامترهای ترمودینامیکی و سنتیکی واکنش دیلز - آلدِر برگشتی.

$\Delta G_r^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S_r^\ddagger$ (cal/mol.K)	$\Delta H_r^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta G_r^0$ (kcal/mol)		$\Delta S_r^0$ (cal/mol.K)	$\Delta H_r^0$ (kcal/mol)	دمای واکنش (°C)	محصول واکنش rDA
			$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$	$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$				
+۳۲/۰۶	-۲/۵۰	+۳۱/۳۲	+۲۱/۲۲	+۲۱/۲۲	+۴۵/۰۶	+۳۴/۶۳	۲۵	endo
+۳۲/۱۴	-۲/۳۹	+۳۱/۳۵	+۱۹/۷۰	+۱۹/۷۰	+۴۴/۷۵	+۳۴/۶۱	۶۰	
+۳۲/۹۴	-۶/۸۵	+۳۰/۹۰	+۲۱/۶۵	+۲۱/۶۵	+۴۵/۳۴	+۳۵/۱۷	۲۵	exo
+۳۳/۰۹	-۶/۵۵	+۳۰/۹۱	+۲۰/۱۵	+۲۰/۱۵	+۴۵/۰۴	+۳۵/۱۵	۶۰	

جدول ۳- ثابت سرعت واکنش رفت و برگشت برای تشکیل محصولات افزایشی اندو و اگزو در واکنش دیلز آلدِر مدل.

Ea (kcal/mol)		kDA / krDA	ثابت سرعت واکنش k (mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		محصول واکنش	دمای واکنش °C
rDA	DA		rDA	DA		
۳۲/۰۶	۱۶/۹۰	۴/۸۷×۱۰ <sup>+۱۰</sup>	۱/۸۹×۱۰ <sup>-۱۱</sup>	۹/۲۲×۱۰ <sup>-۱</sup>	endo	۲۵
۳۲/۱۴	۱۸/۳۱	۴/۶۸×۱۰ <sup>+۹</sup>	۴/۹۸×۱۰ <sup>-۹</sup>	۲/۳۳		۶۰
۳۱/۳۸	۱۹/۵۱	۳/۲۸×۱۰ <sup>+۶</sup>	۲/۵۴×۱۰ <sup>-۶</sup>	۸/۳۴		۱۰۰
۳۲/۳۵	۱۹/۹۹	۰/۸۸×۱۰ <sup>+۴</sup>	۱/۱۹×۱۰ <sup>-۴</sup>	۱/۰۵×۱۰ <sup>+۲</sup>		۱۵۰
۳۲/۹۴	۱۷/۶۷	۴/۸۵×۱۰ <sup>+۹</sup>	۴/۲۴×۱۰ <sup>-۱۲</sup>	۲/۰۶×۱۰ <sup>-۲</sup>	exo	۲۵
۳۳/۰۹	۲۰/۸۳	۴/۵۸×۱۰ <sup>+۷</sup>	۱/۱۸×۱۰ <sup>-۹</sup>	۵/۴۱×۱۰ <sup>-۲</sup>		۶۰
۳۳/۳۰	۲۲/۲۷	۳/۲۷×۱۰ <sup>+۵</sup>	۶/۴۲×۱۰ <sup>-۷</sup>	۰/۲۱		۱۰۰
۳۳/۷۵	۲۲/۹۷	۱/۳۸×۱۰ <sup>+۵</sup>	۲/۴۵×۱۰ <sup>-۵</sup>	۳/۴		۱۵۰



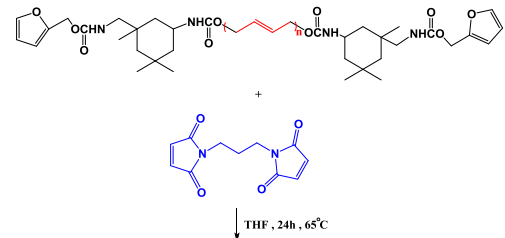
شکل ۶- تغییرات طیف UV-Vis در طول انجام واکنش حلقه‌زایی دیلز- آلدِر.

همچنین برای انتخاب حداقل زمان برای تکمیل فرآیند ترمیم پلی‌یورتان بر پایه HTPB، سینتیک واکنش حلقه‌زایی در واکنش مدل به‌وسیله آزمون UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. چون پیک جذب انتقال n به  $\pi^*$  پیوند مزدوج C=C=O بیس مالئیمید در استونیتریل در ۳۱۰ nm ظاهر می‌شود. لذا بررسی کاهش شدت این پیک در طی واکنش دیلز آلدِر به‌عنوان شاهد برای پیشرفت واکنش در نظر گرفته می‌شود. تغییرات جذب پیوند مزدوج C=C=O ترکیب مالئیمید در واکنش دیلز آلدِر مدل در طی ۲۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که میزان تغییر جذب در ناحیه ۳۱۰ نانومتر بعد از ۶ ساعت به آهستگی انجام می‌شود (شکل ۶). در نتیجه می‌توان مدت زمان ۶ ساعت را به‌عنوان حداقل زمان برای ترمیم‌پذیری پلی‌یورتان انتخاب کرد.



### ۳-۳- سنتز پلی یورتان های ترمیم پذیر

برای بررسی ترمیم پذیری دو سیستم شبکه‌ای دیلز آلدردی بر پایه FTPB که دارای چگالی شبکه متفاوت هستند، سنتز شد. در فرمول بندی پلی یورتان با چگالی شبکه پایین، از واکنش FTPB و BMI استفاده شد. شکل (۷) ساختار سیستم پلی یورتان خطی بر پایه HTPB دارای واحدهای دیلز آلدردی فوران/مالثیمید را نشان می دهد.



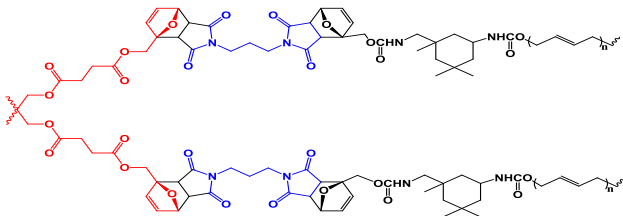
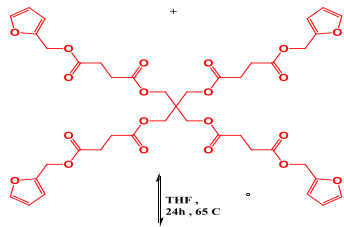
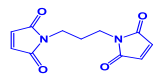
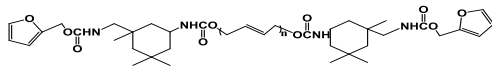
شکل ۷- واکنش دیلز - آلدردی FTPB/ شبکه کننده تترافورانی با بیس مالثیمید.

با افزایش تعداد حلقه های فوران در سیستم دیلز آلدردی فوران مالثیمید می توان چگالی محصول افزایشی فوران مالثیمید را در شبکه پلیمری افزایش داده و ترمیم پذیری پلیمر را تقویت کرد. لذا در این مرحله برای ایجاد شبکه دیلز آلدردی، از شبکه کننده چهار عاملی فورانی، و FTPB و بیس مالثیمید استفاده شد و میزان حلقه های محصول افزایشی دیلز آلدردی در سیستم افزایش یافت. شکل (۸) ساختار شبکه پلی یورتانی FTPB/ شبکه کننده تترافورانی با بیس مالثیمید را نشان می دهد.

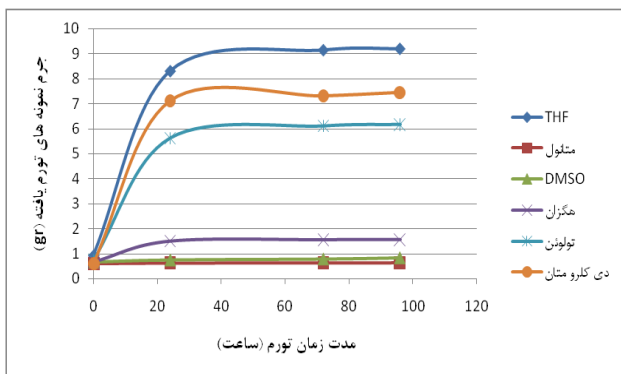
### ۳-۴- اندازه گیری میزان چگالی شبکه در پلی یورتان های ترمیم پذیر بر اساس آزمون تورم

جذب حلال به وسیله مواد پلیمری از اهمیت بالایی برخوردار است زیرا در کاربردهای بسیاری احتمال قرارگیری قطعه پلیمری در مجاورت حلال ها و یا مولکول های کوچک دیگر وجود دارد. تماس این گونه مواد با پلیمرها می تواند در کارایی نهایی قطعه تأثیرگذار باشد، به نحوی که سبب کاهش عمر قطعه و یا افت ویژگی های فیزیکی و مکانیکی آن شود [۱۵]. جذب حلال به وسیله پلیمرهای تولیدی را می توان با استفاده از آزمون تورم مورد ارزیابی قرار داد. این آزمون را می توان به عنوان معیاری از کیفیت تورم، میزان چگالی پیوندهای عرضی، خواص مکانیکی و برهم کنش های شیمیایی بین پلیمر و حلال به حساب آورد [۱۶]. میزان تورم نمونه های پلی یورتانی بر پایه HTPB متأثر از میزان چگالی اتصالات عرضی و جرم مولکولی بین اتصالات است که از پارامترهای بسیار مهم برای تعیین مشخصات شبکه های سه بعدی

می باشند. هرچقدر چگالی اتصالات عرضی بیشتر باشد میزان تورم یا نفوذ پذیری حلال در نمونه های پلی یورتانی کاهش می یابد، زیرا با افزایش چگالی اتصالات عرضی، زنجیره های پلیمر بیشتر به هم نزدیک شده و در نتیجه فضای کمتری بین زنجیره ها قرار می گیرد. با توجه به اینکه برای هر دو نمونه پلیمری پخت شده نسبت عامل پخت ایزوسیاناتی یکسان است تنها عاملی که می تواند روی افزایش چگالی اتصالات عرضی تأثیرگذار باشد، ساختار خود نمونه ها است. بنابراین انتظار می رود با افزودن تترافوران به مخلوط FTPB و بیس مالثیمید و ایجاد پلیمری با ساختار شبکه ای تر بر میزان چگالی اتصالات عرضی افزوده شده و پلیمر کمتر متورم شود. آزمون تورم به منظور تأیید ساختارهای مورد انتظار از پلی یورتان های پخت شده، در حلال های مختلف انجام شد. منحنی های تورم تعادلی نمونه ها بر حسب زمان برای هر یک از آمیزه های پلیمری در شکل های (۹) و (۱۰) نشان داده شده اند.



شکل ۸- واکنش دیلز - آلدردی FTPB/ شبکه کننده تترافورانی با بیس مالثیمید.



شکل ۹ - نمودار تورم BMI-FTPB در طی زمان و حلال های مختلف.

جدول ۴- مقادیر چگالی اتصالات و جرم مولکولی بین اتصالات اندازه‌گیری شده به وسیله معادله فلوری- رینر.

ویژگی	تورم تعادلی	حجم مولی حلال دی کلرو متان	پارامتر حلالیت پلیمر	کسر حجمی	چگالی بین اتصالات عرضی	جرم مولکولی بین اتصالات
BMI-FTPFB	۱۱/۳۸	۶۳/۸۶	۹/۷۰	۰/۱۱۴	$۹/۷ \times 10^{-5}$	۹/۳۷۷
BMI-FTPFB/4FS	۸/۹۷	۶۳/۸۶	۹/۷۰	۰/۱۲۷	$۱۱/۹ \times 10^{-5}$	۸/۵۴۷

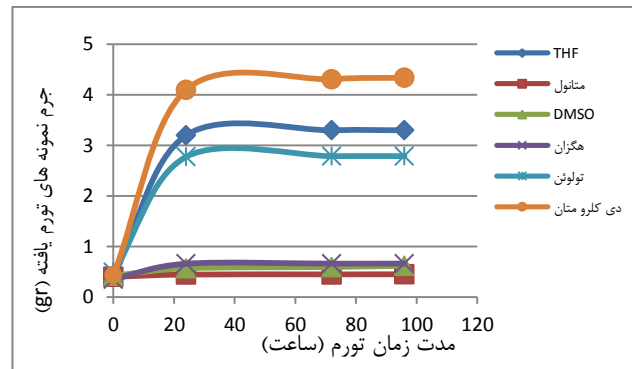
داده‌های به دست آمده از اندازه‌گیری میزان تورم نمونه‌ها در حلال‌دی-کلرومتان تأییدی بر ساختار شبکه‌ای تر پلیمر BMI-FTPFB/4FS است. پس می‌توان به این نتیجه رسید که هرچقدر عاملیت نمونه‌ها بیشتر باشد، چگالی اتصالات عرضی دارای واحدهای دیلز آلدری در شبکه پلی یورتانی افزایش می‌یابد.

### ۳-۵- بررسی کیفی افزایش چگالی اتصالات عرضی بر اساس آزمون سختی

سختی، به عنوان مقاومت سطح پلیمر در برابر نفوذ تعریف می‌شود و بزرگی آن در الاستومرها با مقیاس shore A گزارش می‌شود. از آنجایی که آزمون سختی از نظر تجهیزات به انرژی و مواد کمی نیاز دارد، در نتیجه یکی از آزمون‌های رایج در تعیین خواص مکانیکی مواد است. همچنین این آزمون جزء آزمون‌های غیر مخرب محسوب می‌شود. بررسی سختی دو نمونه پلیمری سنتز شده با واکنش دیلز آلدر پرداخته شده است. مقدار سختی طبق استاندارد در نقاط مختلف از دو پلیمر اندازه‌گیری شد همان طور که انتظار می‌رفت میزان سختی پلی‌یورتان BMI-FTPFB/4FS نسبت به BMI-FTPFB بیشتر است که به دلیل بیشتر بودن عاملیت و جرم مولکولی نمونه BMI-FTPFB/4FS و چگالی اتصالات عرضی بیشتر و در نتیجه افزایش سختی آن است.

جدول ۵- نتایج حاصل از اندازه‌گیری سختی پلیمرها.

میانگین سختی (shore A)	میزان سختی (shore A)					نمونه پلیمر ترمیم‌پذیر
	۳۲	۳۰	۳۱	۳۲	۲۹	
۳۰/۸						BMI-FTPFB
۴۱	۴۲	۴۵	۴۱	۴۰	۳۷	BMI-FTPFB/4FS



شکل ۱۰- نمودار تورم BMI-FTPFB/4FS در طی زمان و حلال‌های مختلف.

با استفاده از نمودارهای فوق، جرم نمونه بعد از تورم تعادلی،  $m_2$  تعیین می‌شود و با استفاده از وزن اولیه نمونه،  $m_1$  می‌توان نسبت تورم تعادلی،  $Q$ ، در هر حلال را از طریق رابطه (۳) محاسبه کرد. چون مقدار تورم تعادلی در سیستم شبکه‌ای با چگالی بالا در حلال دی‌کلرومتان بیشتر است، لذا محاسبات مربوط به چگالی اتصالات و جرم مولکولی بین اتصالات بر اساس تورم تعادلی در حلال دی‌کلرومتان انجام شده است.

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (3)$$

با استفاده از مقدار تورم تعادلی در هر حلال، کسر حجمی پلیمر در نمونه‌های پلیمری متورم شده با استفاده از رابطه ۴ محاسبه می‌شود.

$$v = \frac{1}{1 + \left\{ \frac{m_2 - m_1}{m_1} \right\} \left\{ \frac{\rho_p}{\rho_s} \right\}} \quad (4)$$

در رابطه‌ی (۴)،  $v$  کسر حجمی،  $\rho_p$  چگالی پلیمر و  $\rho_s$  چگالی حلال است. تعداد اتصالات عرضی در حجم معین، چگالی اتصالات عرضی نامیده می‌شود. چگالی اتصالات عرضی نشان‌دهنده تعداد مول شبکه مؤثر در هر سانتی‌متر مکعب زنجیر است که با رابطه‌ی فلوری-رینر (رابطه ۵) محاسبه می‌شود.

$$\mu = \frac{-[\ln(1-v) + v + \chi v^2]}{V_s \left[ \sqrt[3]{\frac{v}{2}} - \frac{v}{2} \right]} \quad (5)$$

در رابطه‌ی (۵)،  $\mu$  چگالی بین اتصالات عرضی،  $v$  کسر حجمی،  $\chi$  ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر و  $V_s$  حجم مولی حلال است.  $\chi$  ضریب برهم‌کنش حلال-پلیمر است که با رابطه‌ی (۶) تعیین می‌شود.

$$\chi = 0.34 + \frac{V_s}{RT} (\delta_{polymer} - \delta_{solvent})^2 \quad (6)$$

در این رابطه،  $T$  دمای مطلق،  $R$  ثابت گازها و  $\delta$  پارامتر حلالیت پلیمر و حلال است. جرم مولکولی بین اتصالات از رابطه (۷) محاسبه می‌شود

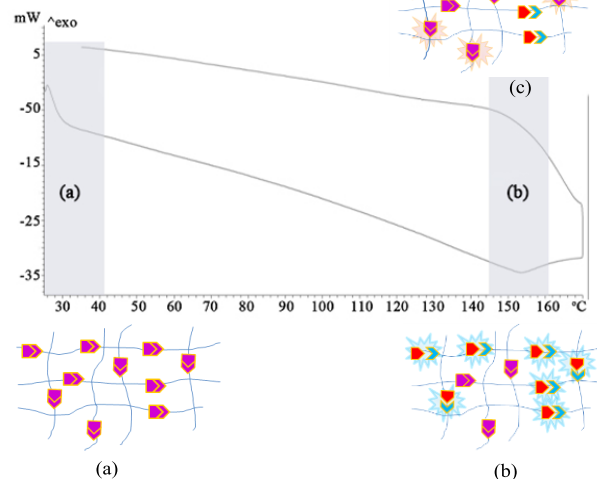
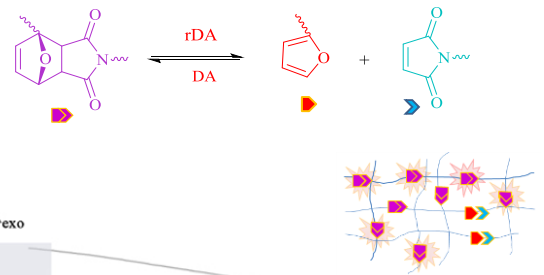
$$M_c = \frac{\rho_p}{\mu} \quad (7)$$

در رابطه‌ی (۷)،  $M_c$  جرم مولکولی بین اتصالات عرضی،  $\mu$  چگالی بین اتصالات عرضی و  $\rho_p$  چگالی پلیمر است. جدول (۴)، مقادیر چگالی اتصالات و جرم مولکولی بین اتصالات اندازه‌گیری شده به وسیله معادله فلوری-رینر در حلال دی‌کلرومتان نشان می‌دهد.



### ۳-۶- بررسی ترمیم پذیری سیستم دیلز-آلدر FTPB و بیس مالئیمید با آزمون DSC

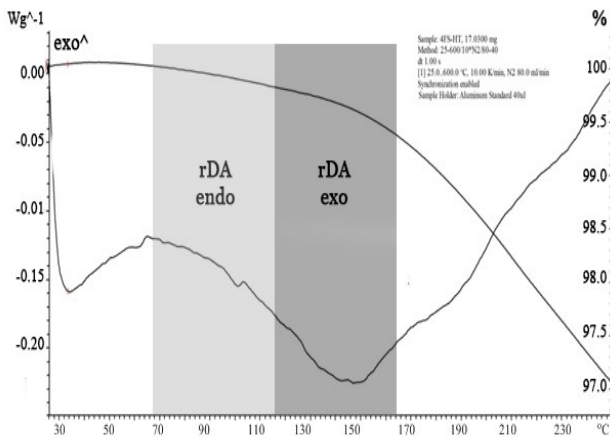
آزمون DSC یکی از مناسبترین روشها برای بررسی واکنش رفت و برگشت دیلز-آلدر است، دمای واکنش دیلز-آلدر برگشتی متناسب با مقدار بیشینه پیک گرماگیر است. بنابراین این آزمون را یکی از مناسبترین روشها جهت تأیید برگشت پذیری واکنش دیلز-آلدر و بررسی خاصیت ترمیم پذیری در پلیمرهای دارای پیوند دیلز-آلدر به حساب آورد. به همین دلیل در این مقاله دمای پیشرفت واکنش رفت و برگشت دیلز-آلدر FTPB و بیس مالئیمید در پلیمر پخت شده با استفاده از آزمون گرماسنجی پیمایشی تفاضلی (DSC) مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش دمای پیک گرماگیر در ناحیه بین ۱۱۰ تا ۱۵۰°C مشاهده می شود این پیک مربوط به واکنش دیلز-آلدر برگشتی فوران-مالئیمید است. معمولاً دمای واکنش دیلز-آلدر برگشتی برای محصول اندو کمتر و برای ایزومر اگزو بیشتر است. هنگامی که دما به ۱۵۰°C می رسد بیشتر حلقه های سیکلوهگزنی به فوران و مالئیمید شکسته می شوند در ادامه با سرد کردن نمونه، یک پیک گرمازا ظاهر می شود که مربوط به تشکیل حلقه های سیکلوهگزنی است و با سرد کردن بیشتر در دمای ۲۵°C تقریباً همه واحدهای فورانی و مالئیمیدی با هم واکنش داده و محصول افزایشی دیلز-آلدر مجدداً تشکیل می شود (شکل ۱۱).



شکل ۱۱- نمایش فرایندهای دینامیکی rDA/DA در گرمانگاشت DSC پلیمر ترمیم پذیر حاوی گروه های بیس فوران و بیس مالئیمید.

### ۳-۷- بررسی ترمیم پذیری سیستم شبکه ای FTPB/ شبکه کننده تترافورانی و بیس مالئیمید با آزمون DSC

شکل (۱۲) گرمانگاشت DSC/TGA شبکه پلی یورتانی دارای واحدهای دیلز-آلدری فوران/مالئیمید را نشان می دهد. نتایج این آزمون یک پیک گرماگیر شدید را در محدوده دمایی بین ۸۰ تا ۱۶۰°C را نشان می دهد. در گرمانگاشت سیستم شبکه ای دیلز-آلدری مورد بررسی دو پیک گرماگیر مشاهده می شود. نقطه آغازی پیک گرماگیر اولیه از حدود ۸۰°C شروع شده و مقدار بیشینه آن ۱۰۵°C می رسد این پیک مربوط به واکنش دیلز-آلدر برگشتی محصول افزایشی اندو است. پیک گرماگیر شدید دیگر از ۱۱۰°C شروع شده و مقدار بیشینه آن در ۱۵۰°C به حداکثر مقدار می رسد. این پیک مربوط به واکنش دیلز-آلدر برگشتی محصول افزایشی اگزو است. در طی فرآیند دینامیکی واکنش rDA/DA تغییرات وزن در طی این دو رخداد حرارتی حدود ۳٪ است که احتمالاً مربوط به مواد فرار یا حلال باقیمانده در شبکه پلیمری است.



شکل ۱۲- گرمانگاشت DSC-TGA محصول افزایشی FTPB و شبکه کننده تترافورانی با بیس مالئیمید.

### ۳-۸- بررسی ترمیم پذیری نمونه ها بر اساس مشاهده ترمیم خراش

سرعت ترمیم پلی یورتان های ترمیم پذیر فوران مالئیمید وابسته به دمای محیط نمونه دارد. با افزایش دمای محیط نسبت سرعت kDA / ktDA کوچک تر شده و سرعت ترمیم پذیری افزایش می یابد. جدول (۶) سرعت ترمیم پذیری نمونه را به صورت شماتیک نشان می دهد. همچنین تصاویر شکل (۱۳)، فرایند ترمیم پذیری پلیمر را به طور تجربی در قبل و بعد از اعمال تغییرات دمایی (متناسب با واکنش رفت و برگشت دیلز-آلدر و در دمای ۶۰°C) نشان می دهد. همان طور که انتظار می رود، پلی یورتان های پخت شده، پس از ایجاد خراش و آسیب، توانستند بعد از ۴۸ ساعت خود را ترمیم کنند.

جدول ۶- نمایش سرعت ترمیم پذیری پلیمر بر حسب دما و نسبت  $k_{DA}/k_{rDA}$ 

kDA / krDA		سرعت ترمیم پذیری	دمای ترمیم پذیری	نمونه اولیه
exo	endo			
$4/87 \times 10^{+10}$	$4/85 \times 10^{+9}$		۲۵ °C	
$4/68 \times 10^{+9}$	$4/58 \times 10^{+7}$		۶۰ °C	
$3/28 \times 10^{+6}$	$3/27 \times 10^{+5}$		۱۰۰ °C	
$0/88 \times 10^{+2}$	$1/38 \times 10^{+5}$		۱۵۰ °C	

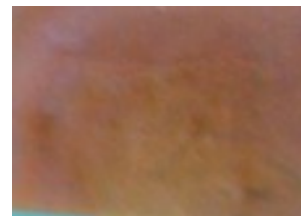
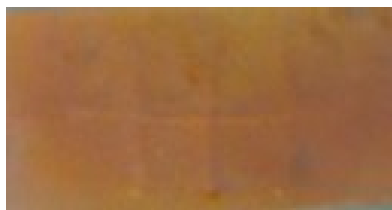
BMI-FTPБ



BMI-FTPБ/4FS



ایجاد خراش



ترمیم بعد از ۴۸ ساعت در دمای ۶۵°C

شکل ۱۳- ترمیم پذیری در سیستم‌های پلی یورتانی BMI-FTPБ و BMI-FTPБ/4FS

#### ۴- نتیجه گیری

پلی یورتان‌های ترمیم پذیر بر پایه HTPB با استفاده از واکنش دیلز-آلدر فوران و مالئیمید سنتز شده و ترمیم پذیری آن‌ها با استفاده از آزمون DSC و آزمون ترمیم پذیری تأیید شد. آزمون‌های سختی و تورم نیز برای تأیید ساختار خطی و شبکه‌ای پلیمرها و همچنین محاسبه میزان چگالی اتصالات عرضی و جرم مولکولی بین اتصالات انجام گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که این پلیمرها قابلیت بالایی در ترمیم آسیب ایجاد شده در ساختار خود را دارند. تحقیقات ما بر روی سایر عوامل ترمیم کننده در ساختار پلیمر ادامه دارد.

با توجه به برگشت پذیری گرمایی، سریع بودن، گزینش پذیری خوب واکنش دیلز-آلدر، در دسترس بودن مواد اولیه و عدم نیاز به یک عامل خارجی به عنوان عنصر ترمیم، می‌توان این واکنش را واکنشی موفق و روشی مناسب برای جایگزینی روش‌های غیر ذاتی در ایجاد خاصیت ترمیم پذیری دانست. از سوی دیگر، پلی یورتان‌ها کاربرد گسترده‌ای در صنایع چسب، پوشش، هوافضا، پیش‌رانه و غیره دارند که این مسئله باعث می‌شود مورد توجه بسیاری از محققان قرار گیرند. در این تحقیق،

## مراجع

- [10] Li, J.; Zhang, G.; Deng, L.; Zhao, S.; Gao, Y.; Jiang, K.; Sun, R.; Wong, Ch. "In situ Polymerization of Mechanically Reinforced, Thermally Healable Graphene Oxide/Polyurethane Composites Based on Diels-Alder Chemistry"; *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 20642-20649.
- [۱۱] سالاری منش، فریده "تأثیر اکسایش حرارتی و شیمیایی بر روی خواص رزین پلی بوتادی ان با گروه هیدروکسیل انتهایی (HTPB)", پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد، رشته شیمی آلی، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۳.
- [12] Lorenzini, R. G.; Sotzing, G. A. "Furan/Imide Diels-Alder Polymers as Dielectric Materials"; *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 40179, 1-5.
- [13] Yamashiro, M.; Inoue, K.; Iji, M. "Recyclable Shape-Memory and Mechanical Strength of Poly (Lactic Acid) Compounds Cross-Linked by Thermo-Reversible Diels-Alder Reaction"; *Polym. J.* 2008, 40, 657-662.
- [14] Weizman, H.; Nielsen, C.; Weizman, O. S.; Nemat-Nasser, S. "Synthesis of a Self-Healing Polymer Based on Reversible Diels-Alder Reaction: An Advanced Undergraduate Laboratory at the Interface of Organic Chemistry and Materials Science"; *J. Chem. Educ.* 2011, 88, 1137-1140.
- [15] Aminabhavi, T. M.; Khinnavar, R. S. "Diffusion and Sorption of Organic Liquids Through Polymer Membranes: Polyurethane, Nitrile-Butadiene Rubber and Epichlorohydrin Versus Aliphatic Alcohols"; *Polymer* 1993, 34, 1006-1018.
- [16] Shah, J.; Yuan, Q.; Misra, R. D. K. "Synthesis, Structure and Properties of a Novel Hybrid Bimodal Network Elastomer with Inorganic Cross-Links: The Case of Silicone-Nanocrystalline Titania"; *Mater. Sci. Eng. A* 2009, 523, 199-206.
- [1] Hager, M. D.; Greil, P.; Leyens, C.; Zwaag, S.; Schubert, U. S. "Self-Healing Materials"; *Adv. Mater.* 2010, 22, 5424-5430.
- [۲] امامی، مهرداد؛ امامی، الهام؛ مهدویان، علیرضا "پلیمرهای هوشمند : ۳- پلیمرهای خودترمیمی"، فصل نامه علمی - ترویجی بسیپارش، شماره ۱، صفحه ۲۷-۳۸، ۱۳۹۲.
- [3] Nathalie, K. G.; Kim, K. O.; Jiawen, Z.; Stefan, H.; Friedrich, G. S.; Christopher, B. "Current Trends in the Field of Self-Healing Materials"; *Macromol. Chem. Phys.* 2011, 212, 131-143.
- [4] Dohler, D.; Michael, P.; Binder, W. "Principles of Self-Healing Polymers"; *Self-Healing Polymers* 2013, 5-60.
- [5] Tasdelen, M. A. "Diels-Alder "Click" Reaction : Recent Applications in Polymer and Material Science"; *Polym. Chem.* 2011, 2, 2133-2145.
- [6] Gandini, A. "The Furan/Maleimide Diels-Alder Reaction : A Versatile Click - Unclick Tool in Macromolecular Synthesis"; *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 1-29.
- [7] Gaina, C.; Ursache, O.; Gaina, V. "Remendable Polyurethanes"; *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2011, 50, 712-718.
- [8] Yoshie, N.; Saito, S.; Oya, N. "A Thermally-Stable Self-Mending Polymer Networked by Diels-Alder Cycloaddition"; *Polymer* 2011, 52, 6074-6079.
- [9] Liu, X.; Du, P.; Liu, L.; Zheng, Z.; Wang, X.; Joncheray, T.; Zhang, Y. "Kinetic Study of Diels-Alder Reaction Involving in Maleimide-Furan Compounds and Linear Polyurethane"; *Polym. Bull.* 2013, 2319-2335.