

تولید و مشخصه‌یابی نانو الیاف نوین با پایداری گرمایی از مخلوط پلی‌آمید۶۶/پلی‌آمید-ایمید

مریم جهان بیگلری^۱، روح اله سممانی رهبر^{۲*}، میثم شعبانیان^۳

۱ دانشجوی دکتری، گروه پژوهشی نساجی و چرم، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، البرز، ایران

۲ استادیار، گروه پژوهشی نساجی و چرم، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، البرز، ایران

۳ استادیار، گروه پژوهشی پتروشیمی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، البرز، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۰۹/۲۸

تاریخ پذیرش:

۹۷/۱۱/۱۵

چکیده

استفاده از پلی‌آمیدهای آلیفاتیک در تهیه نانو الیاف با توجه به خاصیت فرآیندپذیری مطلوب و قابلیت بالای الکتروریسی به شدت مورد توجه است. اما این پلیمرها پایداری گرمایی بالایی ندارند که این امر استفاده از آنها را در برخی از کاربردها با محدودیت مواجه ساخته است. یکی از روش‌های حل این مشکل مخلوط کردن با پلیمرهای دیگر است. برای این منظور در پژوهش حاضر برای اولین بار از پلیمر پلی‌آمید-ایمید (PAI) جدید سنتز شده برای مخلوط کردن با پلی‌آمید ۶۶ خالص (PA66) استفاده شد و نانو الیاف PA66 و PA66/PAI حاوی مقادیر مختلف پلیمر PAI با استفاده از روش الکتروریسی تهیه شدند. ریخت‌شناسی، خواص مکانیکی-دینامیکی و پایداری گرمایی نانو الیاف با میکروسکوپ الکترونی پویشی، آنالیز مکانیکی-دینامیکی و گرماسنجی وزنی ارزیابی شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان پلیمر PAI در محلول ریسنجی، قطر متوسط نانو الیاف از 319 ± 66 نانومتر در نمونه PA66 به 522 ± 65 نانومتر در نمونه حاوی ۵۰٪ پلیمر PAI افزایش یافته است. آنالیز مکانیکی-دینامیکی نشان می‌دهد که مقدار مدول ذخیره در دمای 60°C از حدود $16/85$ مگاپاسکال در نمونه PA66 به حدود 70 مگاپاسکال در نمونه حاوی ۵۰٪ پلیمر PAI افزایش یافته و چهار برابر شده است. همچنین با افزودن پلیمر PAI به پلیمر PA66، دمای انتقال شیشه‌ای به مقادیر بالاتر منتقل شده است. با افزایش میزان پلیمر PAI در ماتریس PA66، پایداری گرمایی نانو الیاف به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود یافته و دمای T_{\max} در نمونه PA66/PAI-50 نسبت به نمونه PA66، 65°C افزایش را نشان می‌دهد.

پلی‌آمید ۶۶، پلی‌آمید-ایمید، الکتروریسی، ریخت‌شناسی،

پایداری گرمایی

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

الکتروروسی روشی ساده و کم هزینه برای تولید نانو الیاف با ساختار پیوسته و مطلوب می‌باشد. در این روش، یک میدان الکتریکی با ولتاژ بالا به قطرات بسیار ریز یک سیال (مذاب یا محلول) که از یک نازل خارج شده‌اند، اعمال می‌شود. این امر منجر به تغییر شکل قطرات و نهایتاً خروج جت باردار شده از نازل به سمت صفحه‌ی جمع‌کننده و تولید الیاف پیوسته از محلول‌های پلیمری خواهد شد [۹-۱]. پلی‌آمیدها را می‌توان یکی از مهم‌ترین پلیمرهای مورد استفاده در تولید نانوالیاف به روش الکتروروسی به شمار آورد. استفاده از پلی‌آمیدهای آلیفاتیک در تهیه نانوالیاف با توجه به خاصیت فرآیندپذیری مطلوب، مقاومت شیمیایی مناسب، غیر سمی بودن و قابلیت بالای الکتروروسی به شدت مورد توجه است [۱۲-۱۰]. اما این پلیمر به علت دارا بودن زنجیر کربنی خطی، پایداری گرمایی بالایی ندارد که این مساله موجب شده است علیرغم مزایای ذکر شده، استفاده از آن در برخی از کاربردهای نهایی با محدودیت مواجه شود. برای بهبود پایداری گرمایی این پلیمر و نیز افزایش ثبات ابعادی آن در اثر جذب رطوبت، می‌توان از روش‌های مختلفی از جمله مخلوط کردن با پلیمرهای دیگر و نیز به‌کارگیری افزودنی‌ها استفاده نمود [۱۳]. مساله مهم در مخلوط کردن پلیمرها سازگاری اجزای مخلوط می‌باشد و بنابراین استفاده از پلیمرهایی با ساختاری مشابه پلی‌آمیدها بسیار حایز اهمیت است. یکی از پلیمرهای مورد استفاده، پلی‌ایمیدها می‌باشند که دسته مهمی از پلیمرها با کارایی بالا بوده و دارای واحدهای تکراری حاوی گروه‌های ایمیدی هستند [۱۴، ۱۵]. وجود زنجیرهایی با نظم و فشردگی بالا در ساختار این پلیمرها موجب برهمکنش قوی در بین زنجیرها شده و در نتیجه خواص منحصر به فردی مانند بلورینگی بالا، پایداری گرمایی بالا، خواص مکانیکی مطلوب (خزش کم، استحکام بالا) و مقاومت شیمیایی مناسب را در پی خواهد داشت [۱۹-۱۶]. ولی مشکل اصلی پلی‌ایمیدها عدم حلالیت و فرآیندپذیری آنها است. در سال‌های اخیر تحقیقات متعددی در مورد اصلاح ساختار این پلیمر به منظور افزایش حلالیت و فرآیندپذیری آن انجام شده است که یکی از مهم‌ترین آنها افزودن گروه‌های جانبی حجیم یا زنجیرهای جانبی انعطاف‌پذیر به زنجیرهای حلقوی پلیمر است. بدین ترتیب می‌توان ساختار پلی‌ایمیدها را تغییر داده و آنها را به پلیمرهایی مانند پلی‌آمید-ایمید (PAI) تبدیل نمود که این امر می‌تواند هم در بهبود خواص پلیمر پلی‌آمید و هم فرآیندپذیری پلیمر پلی‌ایمید موثر باشد [۲۷-۲۰]. پلی‌آمیدهای آلیفاتیک-آروماتیک مانند پلی‌آمید-ایمید دسته جدیدی از پلیمرهای گرمانرم نیمه‌بلوری هستند که دارای خواص مکانیکی مناسب، مقاومت شیمیایی، پایداری گرمایی بالا، شفافیت مناسب و حلالیت خوب می‌باشند. این پلیمرها ترکیبی از گروه‌های عاملی آروماتیک و آلیفاتیک می‌باشند که وجود ساختار نیمه‌بلوری در آنها، ویژگی‌های گرمایی و مکانیکی ویژه‌ای مشابه پلیمرهای گران قیمت به آن می‌دهد. علاوه بر این، تاثیر رطوبت بر روی پلیمر پلی‌آمید-

ایمید نسبت به پلی‌آمید آلیفاتیک مانند پلی‌آمید ۶۶ (PA66) کمتر است و از ثبات ابعادی بالاتری برخوردار می‌باشد [۲۸، ۲۹]. در این تحقیق، تلاش بر این است تا اثر حضور زنجیرهای آروماتیک بر ساختار و خواص گرمایی PA66 مورد بررسی قرار گیرد. برای این منظور، در ابتدا پلیمر PAI سنتز شد و سپس نانوالیاف از مخلوط PA66/PAI حاوی درصد‌های مختلف PAI با استفاده از روش الکتروروسی بدست آمد. اثر حضور پلیمر PAI بر ریخت‌شناسی سطحی، خواص مکانیکی-دینامیکی و پایداری گرمایی نانو الیاف مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. بر طبق مطالعات انجام شده تاکنون هیچ گزارش علمی مبنی بر سنتز این نوع پلیمر PAI و سپس مخلوط سازی آن با یک پلیمر آلیفاتیک و تهیه نانوالیاف از آنها ارائه نشده است. پلیمر PAI سنتز شده حاوی درصد بالایی از گروه‌های آروماتیک می‌باشد که انتظار می‌رود موجب بهبود خواص پلیمر آلیفاتیک PA66 شود.

۲) بخش تجربی

۱) مواد

برای تهیه دی‌کربوکسیلیک اسید، از ۴ و ۴-ایزوپروپیلیدن دی فنوکسی (بیس (فتالیک انیدرید)، ۴-آمینو بنزوئیک اسید محصول شرکت سیگما-آلدريج، استیک اسید گلاسیال، پیریدین، اسید کلریدریک و استن محصول شرکت مرک آلمان استفاده شد. دی‌آمین مورد استفاده در سنتز PAI، ۴ و ۴-ایزوپروپیلیدن دی فنیل ۱ و ۱-دی‌ال دی‌اکسی دی‌آنیلین) محصول شرکت سیگما-آلدريج بوده و کلسیم کلرید، تری فنیل فسفیت، پیریدین، N-متیل-۲-پیرولیدین (NMP) و متانول از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

۲) دستگاه‌ها

برای بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی دی‌کربوکسیلیک اسید و پلیمر PAI سنتز شده، از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل مادون قرمز (FTIR) ساخت شرکت Perkin Elmer در گستره عدد موجی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ استفاده شد و همچنین طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته (HNMR1) با استفاده از طیف‌سنج Bruker 400 MHz به‌دست آمد. برای مطالعه ریخت‌شناسی نانو الیاف از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) VEGA 2 ساخت شرکت Tescan تحت ولتاژ ۲۰ kv استفاده شد و نمونه‌ها پیش از قرارگیری در دستگاه، با طلا پوشش داده شدند. قطر الیاف به وسیله‌ی نرم‌افزار Measurement و از روی تصاویر نانو الیاف به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی تعیین شد. برای این منظور قطر ۵۰ لیف گوناگون اندازه‌گیری و با استفاده از آن، میانگین، انحراف معیار و ضریب تغییرات محاسبه شد. پایداری گرمایی نانو الیاف با استفاده از دستگاه گرماسنج وزنی (TGA) ساخت شرکت Perkin Elmer مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌ها در حضور نیتروژن با گرمادهی از دمای محیط تا دمای 800°C با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد. همچنین با استفاده از دستگاه آزمون گر

شده (b در شماتیک ۲) به همراه ۴و۴-۴و۴-ایزوپروپیلیدن دی فنیل ۱'و۱-دی ال دی اکسی) دی آنیلین (a در شماتیک ۲) به میزان ۱ g (۱/۲۲۴ mmol) و ۰/۱ g (۰/۹ mmol) کلسیم کلرید، ۱/۶۸ تری فنیل فسفیت، ۰/۲ mL پیریدین و ۳ mL -N متیل-۲-پیرولیدین (NMP) در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۱۰ h تحت رفلاکس پلیمر شدن قرار گرفتند. پس از اتمام فرآیند پلیمر شدن، رسوب کرم رنگ پلی آمید-ایمید (c در شماتیک ۲) با افزودن ۵۰ mL متانول جمع آوری شده و به مدت ۱۲ h در دمای اتاق خشک گردید.

۳(۳)۲ تهیه محلول های ریسندگی

برای تهیه محلول های ریسندگی جهت الکتروریسی از اسید فرمیک به عنوان حلال استفاده شد و محلول های پلیمری PA66 خالص و مخلوط PA66/PAI با غلظت (۲۲ w/v%) تهیه شدند. برای تهیه محلول مخلوط پلیمرها، ابتدا مقدار مشخصی PA66 در حلال حل شد و در ادامه درصد معینی از پلیمر PAI به محلول اضافه شده و به مدت ۴۰ min در حمام فراصوت و سپس به مدت ۱۰ min در دستگاه فراصوت پروبی در دمای ۴۰ °C قرار گرفتند تا محلول همگنی به دست آید.

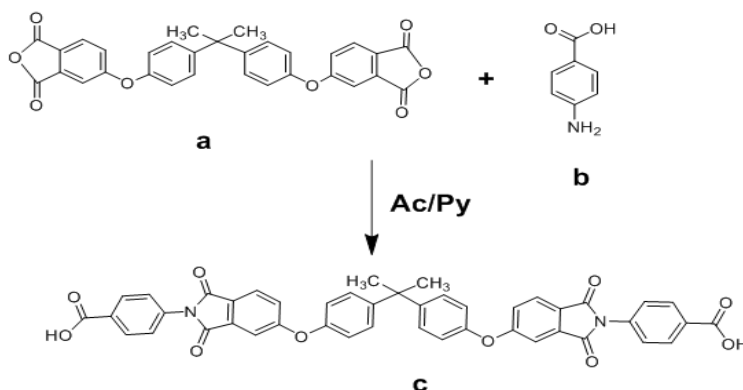
مکانیکی-دینامیکی (DMTA) مدل Tritec 2000 ساخت شرکت Triton Technology در محدوده دمایی ۲۵-۲۵۰ °C، بسامد ۱ Hz و سرعت گرمادهی ۵ °C/min، رفتار مکانیکی-دینامیکی نانو الیاف مورد بررسی قرار گرفت.

۳(۲) روش های آزمایشگاهی ۱(۳)۲ سنتز دی کربوکسیلیک اسید

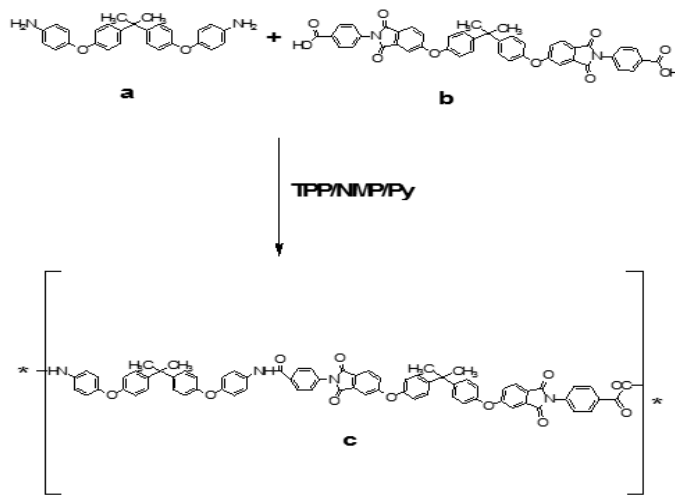
برای سنتز دی کربوکسیلیک اسید از ۴و۴-۴و۴-ایزوپروپیلیدن دی فنو کسی) بیس (فتالیک انیدرید)، ۴-۴-آمینو بنزوئیک اسید به همراه ۲ mL پیریدین و ۳۰ mL استیک اسید گلاسیال استفاده شد. پلیمریزاسیون به مدت ۴ ساعت تحت رفلاکس در دمای ۱۱۰ °C انجام شد و با استفاده از ۴۰ mL آب و چند قطره اسید کلریدریک غلیظ (۳۷%)، رسوب دی اسید جدا گردید و در دمای ۷۰ °C به مدت ۱۲ h ساعت خشک شد. ساختار دی کربوکسیلیک اسید سنتز شده در شماتیک ۱ نشان داده شده است.

۲(۳)۲ سنتز پلیمر PAI

سنتز پلیمر PAI با استفاده از روش یامازاکی [۳۰] انجام گرفت (شماتیک ۲). ۰/۵ g (۱/۲۲۴ mmol) دی کربوکسیلیک اسید سنتز



شماتیک ۱: ساختار دی کربوکسیلیک اسید سنتز شده (c) از ۴و۴-۴و۴-ایزوپروپیلیدن دی فنو کسی) بیس (فتالیک انیدرید) (a) و ۴-آمینو بنزوئیک اسید (b)



شماتیک ۲: سنتز پلیمر پلی آمید-ایمید (c) از ۴و۴-۴و۴-ایزوپروپیلیدن دی فنیل ۱'و۱-دی ال دی اکسی) دی آنیلین (a) و دی کربوکسیلیک اسید (b)

۴(۳) الکترورسی

پس از بررسی شرایط الکترورسی مختلف و انجام آزمایش‌های اولیه متعدد، شرایط بهینه برای تولید نانو الیاف با ساختار مطلوب به دست آمد. فرآیند الکترورسی با استفاده از سوزن G22 (قطر خارجی: mm ۰/۷ و طول: mm ۳۴)، در ولتاژ ۲۰ kV، فاصله نوک سوزن تا صفحه جمع‌کننده ۱۵ cm و سرعت تغذیه ۰/۲۵ mL/h انجام شد. نمونه‌های نانو الیاف مخلوط پلیمری با درصدهای ۱۰٪، ۲۵٪ و ۵۰٪ از پلیمر PAI (نسبت به وزن پلیمر PA66) تهیه و به ترتیب با کدهای PA66/PAI-10، PA66/PAI-25 و PA66/PAI-50 نامگذاری شدند.

۳ نتایج و بحث

۱(۳) طیف FTIR دی‌کربوکسیلیک اسید و پلیمر PAI

سنتز شده

طیف FTIR دی‌کربوکسیلیک اسید در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، طیف دی‌کربوکسیلیک اسید سنتز شده دارای یک پیک په‌ن در ناحیه $3200-2500\text{ cm}^{-1}$ می‌باشد که مربوط به گروه هیدروکسیل است. همچنین یک پیک بسیار قوی در 1717 cm^{-1} ظاهر شده است که نشان دهنده گروه کربونیل در حلقه متقارن و نامتقارن ایمیدی می‌باشد.

طیف FTIR مربوط به پلیمر PAI سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک جذبی در 1373 cm^{-1} مرتبط با ارتعاش کششی حلقه آروماتیکی در PAI است و پیک ظاهر شده در 2966 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش پیوند C-H گروه‌های آلیفاتیک و آروماتیکی می‌باشد. همچنین پیک‌های مستقر در اعداد موج 769 cm^{-1} و 1079 cm^{-1} مربوط به حلقه‌های آروماتیکی هستند. پیک ظاهر شده در عدد موج 3362 cm^{-1} مربوط به پیوند آمیدی N-H می‌باشد که نمایانگر شکل‌گیری موفقیت‌آمیز پلیمر است.

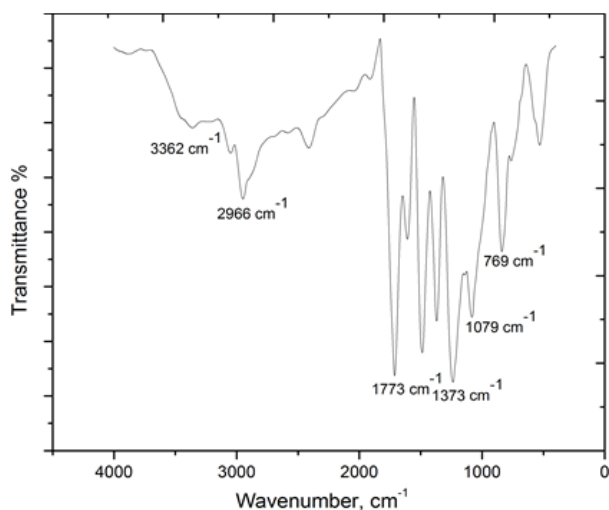
۲(۳) طیف 1HNMR دی‌کربوکسیلیک اسید و پلیمر PAI

سنتز شده

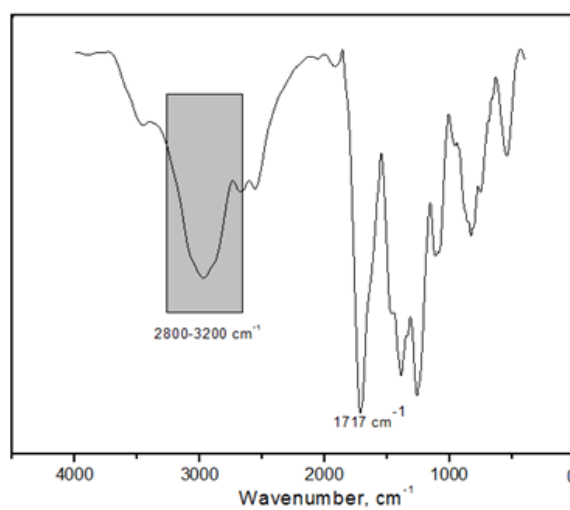
به‌منظور مطالعه ساختار دی‌کربوکسیلیک اسید و همچنین پلیمر PAI سنتز شده از آنالیز 1HNMR استفاده شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. براساس نتایج بدست آمده از 1HNMR دی‌کربوکسیلیک اسید، پیک‌های ظاهر شده در محدوده ۸ ppm مربوط به حلقه‌های تری متیلیکی می‌باشد و چهار سری پیک در محدوده ۷/۹-۷ ppm مربوط به پروتون‌های حلقه دی‌آمین هستند. همچنین پیک در ۱۳ ppm مربوط به پروتون‌های دی‌کربوکسیلیک اسید است. در طیف 1HNMR پلیمر PAI نیز می‌توان پیک‌هایی را در محدوده ۸-۶/۵ ppm مشاهده نمود که مربوط به پروتون‌های حلقه‌های آروماتیکی می‌باشند و پیک‌های محدوده ۷/۶ ppm گروه‌های متیلنی را نشان می‌دهند. پیک مستقر در ۱۰/۳۶ ppm نیز مربوط به گروه‌های آمیدی در زنجیر پلیمری می‌باشد.

۳(۳) ریخت‌شناسی نانو الیاف

در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی و نیز توزیع قطر نانو الیاف تولیدی نشان داده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد که امکان تولید نانو الیاف یکنواخت، مداوم و مطلوب از تمام محلول‌های پلیمری فراهم شده است و نانو الیاف حتی در حضور مقادیر بالای PAI، فاقد دانه تسبیح و گره می‌باشند. عدم وجود دانه تسبیح در ساختار نانو الیاف نشان می‌دهد که از یک سو شرایط سنتز پلیمر بهینه بوده و کیفیت پلیمر تولیدی بالاست و از سوی دیگر، ذرات پلیمر PAI در محلول به خوبی از یکدیگر جدا شده و در ماتریس پلیمر PA66 پراکنده شده‌اند که این امر نشانگر به‌کارگیری روش مناسبی برای پخش آنها می‌باشد. با توجه به شکل ۴ می‌توان گفت که با افزایش میزان پلیمر PAI در محلول ریسندگی، قطر متوسط نانو الیاف افزایش یافته است به نحوی که این قطر از $319 \pm 66\text{ nm}$ با



شکل ۲: طیف FTIR پلیمر PAI سنتز شده



شکل ۱: طیف FTIR دی‌کربوکسیلیک اسید سنتز شده

بودن قطر نانو الیاف تولید شده، پوسته سختی به دور جت مایع شکل می‌گیرد که در حقیقت ساختار هسته-پوسته ایجاد می‌شود. بدین ترتیب حلال بیشتری در درون الیاف حبس شده و در نتیجه به دلیل تخییر آهسته حلال، فروپاشی پوسته رخ داده و سطح مقطع استوانه‌ای نانو الیاف به حالت نواری و تخت تغییر شکل می‌یابد.

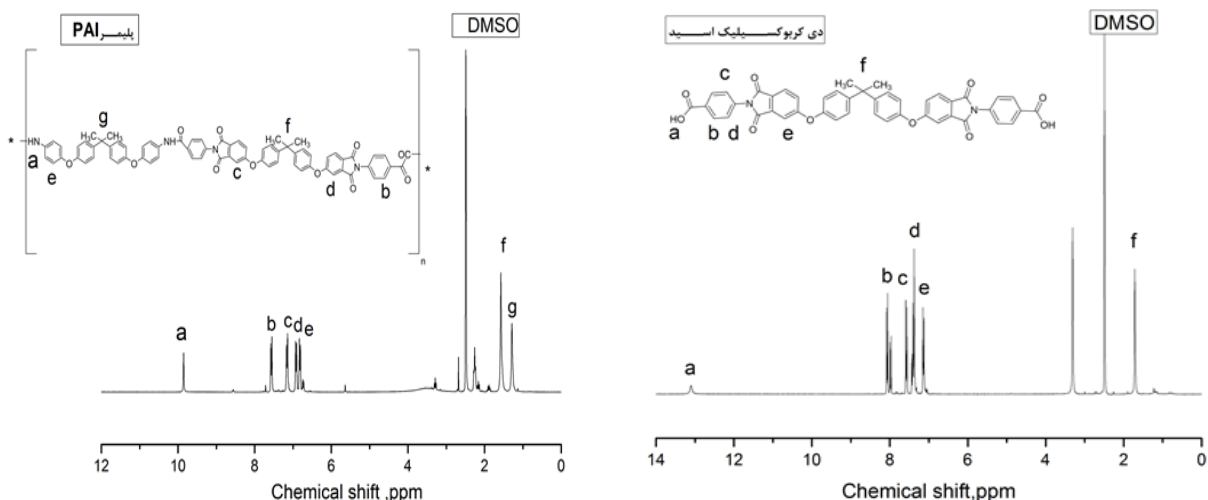
۴(۳) خواص مکانیکی - دینامیکی

منحنی مدول ذخیره و ضریب اتلاف نانو الیاف تولیدی در شکل ۵ نشان داده شده است. داده‌های به دست آمده از این منحنی‌ها نیز در جدول ۱ ارائه شده است. همانطور که شکل ۵ نشان می‌دهد، مدول ذخیره تمام نمونه‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد. همچنین مقدار مدول ذخیره نانو الیاف با افزایش میزان پلیمر PAI به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود یافته است. مدول ذخیره بیانگر سختی دینامیکی ماده است که از پاسخ کشسان آن ناشی می‌شود. وجود حلقه‌های آروماتیک و پیوندهای ایمیدی در زنجیر اصلی پلیمر PAI (شکل ۳) موجب سخت شدن ساختار، افزایش مدول و کاهش انعطاف‌پذیری آن در مقایسه با PA66 می‌شود که این امر منجر به افزایش مدول ذخیره نمونه‌های PA66/PAI نسبت به نمونه PA66 خالص شده است. باید توجه داشت که برای انتقال بار وارد شده به پلیمر PAI، لازم است چسبندگی بین سطحی به وسیله برهم‌کنش‌های شیمیایی و فیزیکی بین ذرات پلیمر PAI و پلیمر ماتریس پلیمر PA66 برقرار باشد که نتایج نشان می‌دهد به واسطه ایجاد این لایه بین سطحی، بار اعمالی به خوبی به ذرات پلیمر PAI منتقل شده است. نتایج مطالعات قبلی نشان می‌دهد که عوامل مختلفی بر این لایه بین سطحی اثر می‌گذارند ولی مهم‌ترین عامل را می‌توان پخش و توزیع مناسب ذرات در بستر پلیمر ماتریس دانست [۴۱، ۳۴]. همانطور که در شکل ۵ و جدول ۱ ملاحظه می‌شود، مدول ذخیره نانو الیاف PA66/PAI هم در ناحیه شیشه‌ای و هم در ناحیه لاستیکی

ضریب تغییرات ۲۰٪ در نمونه PA66 به 522 ± 65 نانومتر با ضریب تغییرات ۱۳٪ در نمونه PA66/PAI-50 رسیده است. همچنین ضریب تغییرات قطر نانو الیاف نیز در نمونه PA66/PAI-50 نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر بوده که این امر نمایانگر تولید نانو الیاف با ساختار یکنواخت است. به منظور بررسی معنی‌دار بودن تغییرات در قطر نانو الیاف، از تحلیل واریانس در سطح اطمینان ۹۵٪ استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که تفاوت میان مقادیر قطر نانو الیاف تولیدی در سطح اطمینان یاد شده با یکدیگر معنی‌دار است.

تحقیقات پیشین نشان می‌دهد که مهم‌ترین عامل تاثیرگذار بر قطر نانو الیاف در فرآیند الکتروریسی، غلظت محلول پلیمری است. در اینجا نیز افزایش میزان پلیمر PAI موجب افزایش غلظت محلول ریسنده می‌شود که این امر افزایش گرانروی محلول پلیمری را در پی دارد که در نتیجه مقاومت محلول در مقابل نیروی کششی حاصله از بارهای موجود در داخل جریان افزایش خواهد یافت و بدین ترتیب نیروی ویسکوالاستیک در فرآیند الکتروریسی افزایش یافته و در نهایت به افزایش قطر می‌انجامد که این موضوع توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است [۳۴-۳۱]. این نکته نیز شایان ذکر است که به دلیل افزایش گرانروی محلول در حضور پلیمر PAI، امکان تولید یک جت پایدار و در نتیجه نانو الیاف فاقد عیوب ساختاری از محلول پلیمری حاوی ۵۰٪ پلیمر PAI نیز میسر شده است.

نکته دیگری که از بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو الیاف برداشت می‌شود، تغییر شکل سطح مقطع الیاف از دایروی به نواری در نمونه PA66/PAI-50 است. تغییر شکل سطح مقطع نانو الیاف از دایروی به نواری به وسیله محققان مختلفی مورد بررسی قرار گرفته و دلایل گوناگونی برای ظهور آن گزارش شده است که از این میان می‌توان به تاثیرگذاری نوع حلال یا پلیمر، غلظت و ویسکوزیته، دمای فرآیند و نرخ تغذیه اشاره نمود [۴۰-۳۵]. در این تحقیق به نظر می‌رسد که در طی الکتروریسی نمونه نانو الیاف PA66/PAI-50، به دلیل بالا



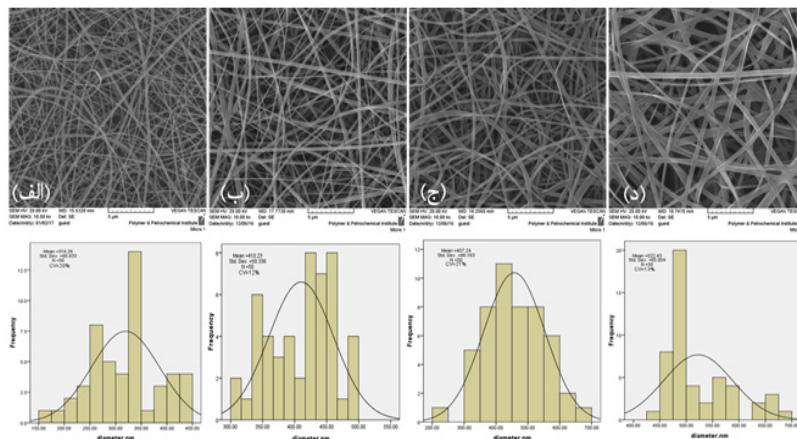
شکل ۳: طیف HNMR1 دی‌کربوکسیلیک اسید و پلیمر PAI سنتز شده

صرف انرژی بیشتر جهت ظهور دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود. همچنین شکل ۵ نشان می‌دهد که برای نانو الیاف PA66/PAI بدون توجه به مقدار پلیمر PAI، یک پیک اتلاف مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده شده است که این موضوع می‌تواند بیانگر امتزاج‌پذیری دو پلیمر به دلیل شباهت ساختاری آنها باشد.

۳) گرماسنجی وزنی نانو الیاف

منحنی گرماسنجی وزنی نانو الیاف بدست آمده از پلیمر PA66 خالص و پلیمرهای PA66/PAI در شکل ۶ نشان داده شده است. داده‌های بدست آمده از منحنی‌ها شامل دمای کاهش وزن ۵٪ ($T_{5\%}$) و ۱۰٪ ($T_{10\%}$)، دمای کاهش وزن بیشینه (T_{max}) و نیز مقدار ماده باقیمانده در 800°C از جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۶ و داده‌های جدول ۲ ملاحظه می‌شود، با افزایش میزان پلیمر PAI در ماتریس PA66، پایداری گرمایی نانو الیاف افزایش یافته است که علت این امر به بالا بودن پایداری گرمایی پلیمر PAI به دلیل وجود ساختار آروماتیکی آن مربوط است. دمای T_{max} از 390°C برای نمونه PA66 خالص به 455°C در نمونه PA66/PAI-50 رسیده است که افزایش قابل ملاحظه‌ای به‌شمار می‌رود. داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش درصد پلیمر PAI، مقدار ماده باقی‌مانده در دمای 800°C به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. این نکته نیز قابل ذکر است که میزان ماده باقی‌مانده در نمونه‌های PA66/PAI-10 و PA66/PAI-25 نسبت به نمونه PA66 خالص تفاوت

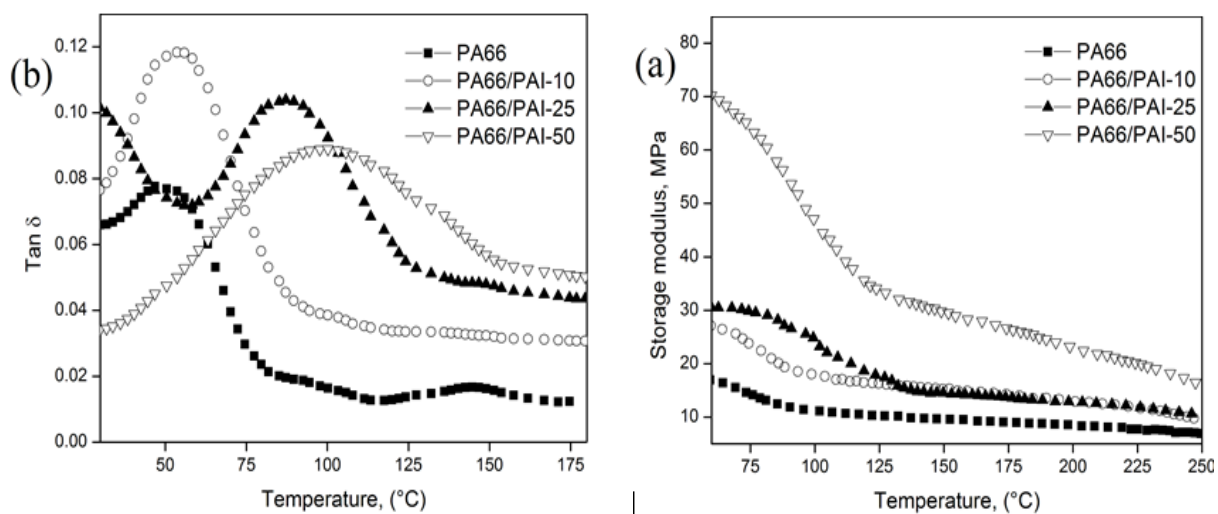
نسبت به نانو الیاف PA66 بیشتر است؛ هر چند تفاوت میان دو نمونه PA66/PAI-10 و PA66/PAI-50 چندان قابل ملاحظه نیست. مقدار مدول ذخیره در دمای 60°C از حدود $16/85$ مگاپاسکال در نمونه PA66 خالص به حدود 70 مگاپاسکال در نمونه PA66/PAI-50 رسیده است که تقریباً چهار برابر افزایش را نشان می‌دهد. تغییرات ضریب اتلاف در برابر دما در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک ظاهر شده در منحنی ضریب اتلاف مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای است. مطالعات نشان می‌دهد که هر چه حرکت زنجیرهای اصلی پلیمر سخت‌تر باشد و با عوامل تشدیدکننده این موضوع بیشتر باشند، دمای انتقال شیشه‌ای افزایش خواهد یافت [۴۱]. همانطور که در شکل ۵ و جدول ۱ ملاحظه می‌شود، با افزودن پلیمر PAI به پلیمر PA66، دمای انتقال شیشه‌ای به مقادیر بالاتر منتقل شده است به نحوی که دمای انتقال شیشه‌ای از $47/5^{\circ}\text{C}$ برای نانو الیاف PA66 به $98/9^{\circ}\text{C}$ در نمونه PA66/PAI-50 افزایش یافته است. این جابجایی به دماهای بالاتر به علت کاهش حرکت زنجیرهای PA66 در اثر افزودن پلیمر PAI رخ داده است که این امر به حضور حلقه‌های آروماتیکی در زنجیر اصلی این پلیمر مربوط می‌باشد (شکل ۳ را ببینید). برهم‌کنش‌های میان زنجیر پلیمرهای PA66 و PAI و برقراری اتصالات فیزیکی و شیمیایی بین آنها موجب بروز محدودیت در تحرک زنجیرهای پلیمری خواهد شد. بنابراین توزیع یکنواخت پلیمر PAI و برهم‌کنش‌های آن با زنجیر پلیمر PA66 موجب افزایش مقاومت زنجیرهای پلیمری در برابر حرکات مولکولی و در نتیجه



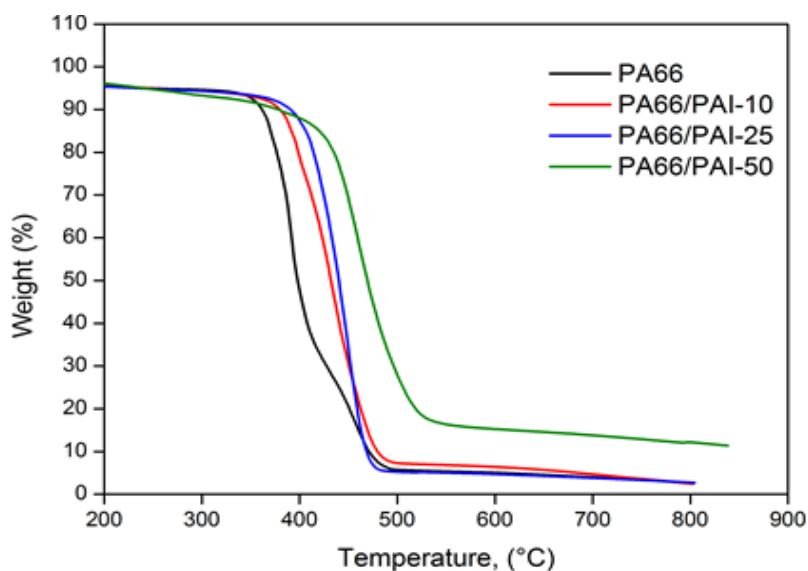
شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی نانو الیاف (الف) PA66 (ب) PA66/PAI-10 (ج) PA66/PAI-25 (د) PA66/PAI-50 به همراه توزیع قطری آنها

جدول ۱: داده‌های بدست آمده از آنالیز مکانیکی - دینامیکی برای نمونه PA66 خالص و نمونه‌های PA66/PAI

| PA66/PAI-50 | PA66/PAI-25 | PA66/PAI-10 | PA66 | کد نمونه |
|-------------|-------------|-------------|-------|---------------------------------------|
| ۹۸/۹ | ۸۷/۱ | ۵۵/۱ | ۴۷/۵ | T_g (Tan δ temperature max.) |
| ۶۹/۹۹ | ۳۰/۵۸ | ۲۷/۱۶ | ۱۶/۸۵ | مدول ذخیره (MPa) در |
| ۳۵/۰۷ | ۱۸/۶۳ | ۱۶/۴۴ | ۱۰/۶۷ | دمای |
| ۲۲/۸۴ | ۱۲/۷۹ | ۱۲/۰۳ | ۸/۵۰ | 200°C |



شکل ۵: منحنی (a) مدول ذخیره در برابر دما و (b) ضریب اتلاف در برابر دما برای نمونه PA66 خالص و نمونه‌های PA66/PAI



شکل ۶: منحنی گرماسنجی وزنی نمونه PA66 خالص و نمونه‌های PA66/PAI

جدول ۲: نتایج آزمون گرماسنجی وزنی برای نمونه PA66 خالص و نمونه‌های PA66/PAI

| وزن ماده باقی‌مانده در دمای ۸۰۰ °C (%) | T_{max} (°C) | $T_{10\%}$ (°C) | $T_{5\%}$ (°C) | نمونه |
|--|----------------|-----------------|----------------|-------------|
| ۲/۷۱ | ۳۹۰ | ۳۴۶ | ۲۴۸ | PA66 |
| ۲/۷۵ | ۴۳۰ | ۳۶۳ | ۲۴۹ | PA66/PAI-10 |
| ۳/۸۱ | ۴۴۰ | ۳۷۵ | ۲۵۳ | PA66/PAI-25 |
| ۱۱/۳۷ | ۴۵۵ | ۳۹۰ | ۲۷۶ | PA66/PAI-50 |

$T_{5\%}$: دمای کاهش وزن به میزان ۵٪؛ $T_{10\%}$: دمای کاهش وزن به میزان ۱۰٪؛ T_{max} : دمای کاهش وزن بیشینه

۵ مراجع

- [1] I. Alghoraibi. Fabrication and characterization of polyamide-66 nanofibers via electrospinning technique: Effect of concentration and viscosity, *Int. J. Chemtech Res.*, 7(2014), 974-4290.
- [2] L. M. Guerrini, M. C. Branciforti, T. Cava, R. E. S. Bretas. Electrospinning and characterization of polyamide 66 nanofibers with different molecular weights, *Mater. Res.*, 12(2009), 181-190.
- [3] S. Wu, B. Wang, G. Zheng, S. Liu, K. Dai, C. Liu, C. Shen. Preparation and characterization of macroscopically electrospun polyamide 66 nanofiber bundles, *Mater. Lett.*, 124(2014), 77-80.
- [4] Y. Huang, A. Baji, H. Tien, Y. Yang, S. Yang, C. M. Ma, H. Liu, Y. Mai, N. Wang. Self-assembly of graphene onto electrospun polyamide 66 nanofibers as transparent conductive thin films, *Nanotechnology*, 22(2011), 475603-475610.
- [5] Z. Li and C. Wang. Effects of working parameters on electrospinning, in *One-Dimensional Nanostructures: Electrospinning Technique and Unique Nanofibers*, Springer, Berlin. 2013, 15-29.
- [6] L.M. Guerrini, M.C. Branciforti, T. Cava, R.E. Bretas. Electrospinning and characterization of polyamide 66 nanofibers with different molecular weights, *Mater. Res.*, 12(2009), 181-190.
- [7] A. Abbasi, M.M. Nasef, M. Takeshi, R. Faridi-Majidi. Electrospinning of nylon-6, 6 solutions into nanofibers: rheology and morphology relationships, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1(2014), 793-804.
- [8] B.K. Gu, M.K. Shin, K.W. Sohn, S.I. Kim, S.J. Kim, S.K. Kim, H. Lee, J.S. Park. Direct fabrication of twisted nanofibers by electrospinning, *Appl. Phys. Lett.*, 90(2007), 263902.
- [9] N.S. Halim, M.D. Wirzal, M.R. Bilad, A.R. Yusoff, N.A. Nordin, Z.A. Putra, J. Jaafar. Effect of solvent vapor treatment on electrospun nylon 6,6 nanofiber membrane. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 429(2018), 012019.
- [10] G. Amini, S. Samiee, A.A. Gharehaghaji, F. Hajiani. Fabrication of polyurethane and nylon 66 hybrid electrospun nanofiber layer for waterproof clothing applications. *Adv. Polym. Tech.*, 35(2016), 419-427.
- [11] J. Matulevicius, L. Kliucininkas, D. Martuzevicius, E. Krugly, M. Tichovas, J. Baltrusaitis. Design and characterization of electrospun polyamide nanofiber media for air filtration applications, *J. Nanomater.*, 1(2014), 14-28.
- [12] Y. Wan, J. He., J. Yu. Experimental verification of scaling law between current and applied voltage in electrospinning, *Iran. Polym. J.*, 15(2006), 265-268.
- [13] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W-E. Teo, T-C. Lim, Z. Ma. An introduction to electrospinning and nanofibers, World scientific publishing, Hackensack, NJ. 2005, 20-80.
- [14] Y. Chen, R. Huang, Q. Zhang, W. Sun, X. Liu. Synthesis and properties of highly soluble branched polyimide based on 2, 4, 6-triaminopyrimidine, *High Perform. Polym.*, 29(2017), 68-76.
- [15] Y. Chen, D. Mu, D.Chen. Synthesis, structure and properties of TAP-PMDA hyperbranched polyimides with different terminat-

قابل ملاحظه‌ای ندارد ولی در نمونه PA66/PAI-50 نسبت به سایر نمونه‌ها به مراتب بیشتر بوده و به ۱۱/۳۷٪ رسیده است.

۴ نتیجه گیری

در این تحقیق، سنتز یک پلیمر PAI جدید به‌عنوان پلیمر آلیفاتیک-آروماتیک برای اولین بار انجام شد و نانو الیاف از مخلوط پلیمرهای PA66 و PAI با استفاده از روش الکترورسی تهیه شدند. نتایج به دست آمده از آزمون‌های طیف‌سنجی مادون قرمز و طیف‌سنجی مغناطیسی هسته نشان دادند که در دی کربوکسیلیک اسید سنتز شده، گروه‌های کربونیل در حلقه متقارن و نامتقارن ایمیدی وجود دارند و در زنجیر اصلی پلیمر PAI نیز حضور گروه‌های آمیدی آلیفاتیک و آروماتیک، حلقه آروماتیک و پیوند آمیدی N-H به اثبات رسیده است. نتایج بدست آمده از بررسی ریخت‌شناسی نانو الیاف نشان می‌دهد که به دلیل افزایش گرانشی محلول در حضور پلیمر PAI، امکان تولید یک جت پایدار و در نتیجه نانو الیاف فاقد عیوب ساختاری از محلول‌های پلیمری PA66/PAI میسر شده است. نتایج بدست آمده از آزمون مکانیکی-دینامیکی نشان می‌دهد که مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای نسبت به نمونه PA66 خالص افزایش یافته است. این رفتار را می‌توان با سخت شدن ساختار در نمونه‌های PA66/PAI به دلیل وجود حلقه‌های آروماتیک و پیوندهای ایمیدی در زنجیر اصلی پلیمر PAI و نیز برهم‌کنش‌های مطلوب میان دو پلیمر توضیح داد. همچنین ظهور یک پیک اتلاف مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای در نمونه‌های PA66/PAI می‌تواند بیانگر امتزاج‌پذیری دو پلیمر به دلیل شباهت ساختاری آنها باشد.

منحنی‌های گرماسنجی وزنی نشان می‌دهند که با افزایش میزان پلیمر PAI در ماتریس PA66، پایداری گرمایی نانو الیاف افزایش یافته است که علت این امر به بالا بودن پایداری گرمایی پلیمر PAI به دلیل وجود ساختار آروماتیک در آن مربوط است. علاوه بر این، با افزایش درصد پلیمر PAI، مقدار ماده باقی‌مانده در دمای ۸۰۰ °C به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. از آنجایی که PAI پلیمری با پایداری گرمایی بالاست، در حالت مخلوط با PA66 به‌صورت نانو الیاف منجر به بهبود خواص ماتریس اولیه شده و نانو الیاف بدست آمده می‌تواند گزینه مناسبی در کاربردهای مختلف با پایداری گرمایی و مقاومت مکانیکی بالا به‌شمار آید.

- high temperature applications, *Polym. Bull.*, 70(2013), 3241–3260.
- [30] N. Yamazaki, M. Matsumoto. Reactions of the N-Phosphonium salts of pyridines., *J. Polym. Sci.*, 13(1975), 1373–1380.
- [۳۱] گ. سلیم بیگی، ک. نصوری، ا. موسوی شوشتری، اثر غلظت محلول پلیمری بر روی ساختار نانو الیاف پلی(وینیل الکل)، فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین، ۴ (۱۳۹۲)، ۲۱-۳۳
- [32] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N. C. B. Tan. The effect of processing variables on the morphology morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polymer*, 42(2001), 261-272.
- [33] J. J. Feng. Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 116(2003), 55-70.
- [۳۴] ا. ربیعی، ا. ا. لنگرودی، ه. جمشیدی، م. گیلانی، تهیه و شناسایی نانو کامپوزیت هیبریدی پلی اکریل آمید- نانو ذرات سیلیکا، نشریه علمی-پژوهشی علوم و تکنولوژی پلیمر، (۱۳۹۱)، ۲۵، ۴۰۵-۴۱۴
- [35] N. Amiralayan, M. Nouri, M. H. Kish. Effects of some electrospinning parameters on morphology of natural silk-based nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 113(2009), 226-234.
- [36] A. Celebioglu, T. Uyar. Electrospun porous cellulose acetate fibers from volatile solvent mixture, *Mater. Lett.*, 65 (2011), 2291-2294.
- [37] S. H. Chen, Y. Chang, K. R. Lee, J. Y. Lai. A three-dimensional dual-layer nano/microfibrous structure of electrospun chitosan/poly(D,L-lactide) membrane for the improvement of cytocompatibility, *J. Membrane Sci.*, 450(2014), 224-234.
- [38] M. Dhanalakshmi, J. P. Jog. Preparation and characterization of electrospun fibers of nylon 11, *Express Polym. Lett.*, 2(2008), 540-548.
- [39] A. Koski, K. Yim, S. Shivkumar. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning, *Mater. Lett.*, 58(2004), 493-497.
- [40] S. Koombhongse, W. Liu, D. H. Reneker. Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 39(2001), 2598-2606.
- [41] F. Mammeri, E. Le Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials, *J. Mater. Chem.*, 15(2005), 3787-3811.
- ed groups, *J. Macromol. Sci. A*, 1(2018), 1-8.
- [16] M. Shabaniyan, N. Basaki, H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, K. Hedayati, and U. Wagenknecht. Novel nanocomposites consisting of a semi-crystalline polyamide and Mg-Al LDH: Morphology, thermal properties and flame retardancy, *Appl. Clay Sci.*, 90(2014), 101–108.
- [17] W. Wang, X. Wang, B. Liu, R. Li, E. Wang, Y. Zhang. Environment-friendly synthesis of long chain semiaromatic polyamides with high heat resistance, *J. Appl. Polym. Sci.*, 114(2009), 2036–2042.
- [18] S. Zulfiqar, M. I. Sarwar. Synthesis and characterization of aromatic-aliphatic polyamide nanocomposite films incorporating a thermally stable organoclay, *Nanoscale Res. Lett.*, 5(2009), 391–399.
- [19] M. Trigo-Lopez et al. Recent patents on aromatic polyamides, *Recent Patents Mater. Sci.*, 2(2010), 190–208.
- [20] S. Agrawal, A.K. Narula. Facile synthesis of new thermally stable and organosoluble polyamide-imides based on non-coplanar phosphorus and silicon containing amines, *J. Chem. Sci.*, 1(2014), 1849-1859.
- [21] M-S. Huang, M-C. Yang, S. Chou. Preparation and properties of thermoplastic polyamide-imide and polyurea-amide-imide/copper foil composites, *Polym. Polym. Compos.*, 1(2005), 777-795.
- [22] Z. Rafiee, M. Kolaei. Synthesis and characterization of chiral poly (amide-imide) composite thin films containing functionalized multiwalled carbon nanotubes, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 11(2018), 0892705717744829.
- [23] S. Mallakpour, M. Dinari. Effect of organically modified Ni-Al layered double hydroxide loading on the thermal and morphological properties of l-methionine containing poly (amide-imide) nanocomposites, *RSC Adv.*, 5(2015), 28007-28013.
- [24] P. Thiruvassagam, M. Vijayan. Synthesis of new diacid monomer and poly (amide-imide)s: study of structure–property relationship and applications, *J. Polym. Res.*, 1(2012), 9845-9854.
- [25] I. Sava, Compared properties of some poly (amide-imide)s obtained by direct polycondensation, *Bulletin of the Transilvania University of Brasov, Series I: Engineering Sciences*, 1(2009), 51-60.
- [26] S. Dal Kim, B. Lee, T. Byun, I. S. Chung, J. Park, I. Shin, N. Y. Ahn, M. Seo, Y. Lee, Y. Kim, W.Y. Kim. Poly (amide-imide) materials for transparent and flexible displays, *Sci. adv.*, 1(2018), 577-585.
- [27] Y. T. Chang, C. F. Shu. Synthesis of hyperbranched aromatic poly (amide-imide): Copolymerization of B 'B2 monomer with A2 monomer, *Macromolecules*, 11(2003), 661-666.
- [28] L. Setiawan, R. Wang, K. Li, A. G. Fane. Fabrication of novel poly (amide-imide) forward osmosis hollow fiber membranes with a positively charged nanofiltration-like selective layer, *J. Membrane Sci.*, 369(2011), 196-205.
- [29] S. Agrawal, A. Kumar. Synthesis and characterization of phosphorus containing aromatic poly (amide-imide)s copolymers for