

Tổng hợp polyimide từ melamine và pyromellitic dianhydride bằng phương pháp chiếu xạ vi sóng

- Hoàng Ngọc Cường
- Huỳnh Anh Vũ

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 21 tháng 03 năm 2016, nhận đăng ngày 21 tháng 11 năm 2016)

TÓM TẮT

Dưới tác dụng của vi sóng, thời gian phản ứng giữa PMDA và melamine trong DMSO được rút ngắn chỉ còn 30 phút. Cấu trúc của polyimide được xác định bằng FTIR và tính chất nhiệt được

xác định bằng TGA. Bằng phương pháp gia nhiệt thông thường, phản ứng giữa PMDA và melamine trong DMSO cần kéo dài đến 30 giờ.

Từ khóa: dianhydrid pyromellitic, melamin, polyimid, vi sóng, TGA.

MỞ ĐẦU

Trong thời gian qua, polyimide mạch thẳng có vi xốp nội và mạng lưới polyimide vi xốp khâu mạch cao đã được công bố [1-7]. Polyimide vi xốp có cấu trúc mạng lưới ba chiều, có mạch chính dị nguyên tử rất cứng, chịu được nhiệt độ cao và hóa chất. Ngoài ra, sự tồn tại của các nguyên tử nitrogen và oxygen trong vòng imide làm cho mạng lưới polyimide có tương tác thích hợp với khí CO₂.

Phương pháp phổ biến nhất để tổng hợp polyimide là quá trình hai giai đoạn, trước hết tạo thành amic acid từ monome dianhydride và diamine ở nhiệt độ thấp, sau đó khử nước và đóng vòng ở nhiệt độ cao. Do đó, cần sử dụng các dung môi phân cực phi proton có nhiệt độ sôi cao như dimethyl formamide, dimethyl acetamide và *N*-methylpyrrolidone [8]. Hơn nữa, dung môi độc hại (như *m*-cresol) và chất xúc tác (thí dụ như isoquinoline) thường được sử dụng trong phản ứng tổng hợp polyimide nhưng hạn chế sử dụng trong công nghiệp polyimide xốp.

Guiyang Li và Zhonggang Wang [9] đã tổng hợp được các vật liệu khung hữu cơ cộng hóa trị (COF) trên cơ sở phản ứng tạo thành polyimide từ

tetrakis (4-aminophenyl) methane, tris(4-aminophenyl)amine và 1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene với pyromellitic dianhydride (PMDA).

Sheng Chu cùng cộng sự [10] đã tổng hợp polyimide bằng cách gia nhiệt trực tiếp hỗn hợp đồng mol melamine với PMDA với tốc độ 7 °C/phút đến 325 °C trong 4 giờ. Bằng phương pháp này, các tác giả khẳng định thu được polyimide có cấu trúc tinh thể, khác với phương pháp dung dịch trong dung môi DMSO chỉ tạo thành cấu trúc vô định hình.

Quá trình tổng hợp polyimide xốp với diện tích bề mặt lớn bằng quá trình trùng ngưng melamin và các dianhydride thơm như pyromellitic dianhydride (PMDA), dianhydride 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic (BPDA), naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride (NTCD) đã được Yali Luo thực hiện [5]. Hỗn hợp melamine (10 mmol) và monome dianhydride (15 mmol) được đun nóng ở 180 °C khoảng 72 giờ trong 30 mL dimethyl sulfoxide (DMSO) trong môi trường khí trơ. Sau phản ứng, rửa kết tủa bằng acetone, tetrahydrofuran và methylene chloride. Hiệu suất sau khi cô lập polyimide được 37 – 65 %. Các tác

chất trong nghiên cứu này có cấu trúc phẳng, khác rất nhiều so với cấu trúc xoắn được sử dụng để tổng hợp polyimide xốp trước đây.

Phản ứng hóa học có hỗ trợ chiếu xạ vi sóng được nghiên cứu nhiều do có ưu điểm là thời gian phản ứng ngắn hơn, hiệu suất cao hơn và giảm các phản ứng phụ so với phản ứng được thực hiện bằng phương pháp gia nhiệt thông thường. Có nhiều công trình tổng kết về phản ứng polymer hóa có hỗ trợ chiếu xạ vi sóng [11-14].

Dao và cộng sự [15] đã điều chế các copolyimide có thành phần khác nhau từ 4,4'-oxidianiline và các hỗn hợp acid benzene-1,2,4,5-tetra-carboxylic/acid 4,4'-(hexafluoroisopropyliden) diphthalic có chiếu xạ vi sóng. Điều kiện phản ứng là chiếu xạ vi sóng trong 45 phút ở 190 °C với tỷ lệ số mol 2:1:1, thu được polymer có phân tử lượng 31500 g/mol và nhiệt độ thủy tinh hóa 347 °C.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

Pyromellitic dianhydride (Sigma Aldrich, Mỹ); (Dimethyl sulfoxide); (Scharlau, Tây Ban Nha); Melamin (Merck).

Dụng cụ

Lò vi sóng gia dụng hiệu Sanyo EM-G205AW, Lò nung Gallenkamp Muffle Furnace Size 2.

Phương pháp phân tích

Nhận danh các nhóm chức, phân tích định tính các sản phẩm bằng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) EQUINOX 55 của hãng Bruker (Đức) hoặc hãng Shimadzu (Nhật). Tạo mẫu bằng phương pháp ép viên KBr hoặc phản xạ ATR. Phổ được quét trong vùng số sóng 400–4000 cm^{-1} , số lần quét là 64, độ phân giải 4 cm^{-1} .

Độ bền nhiệt được khảo sát bằng máy TGA Q500 V20.10 Build 36.

Tổng hợp polyimide từ melamine và PMDA bằng phương pháp nhiệt thông thường

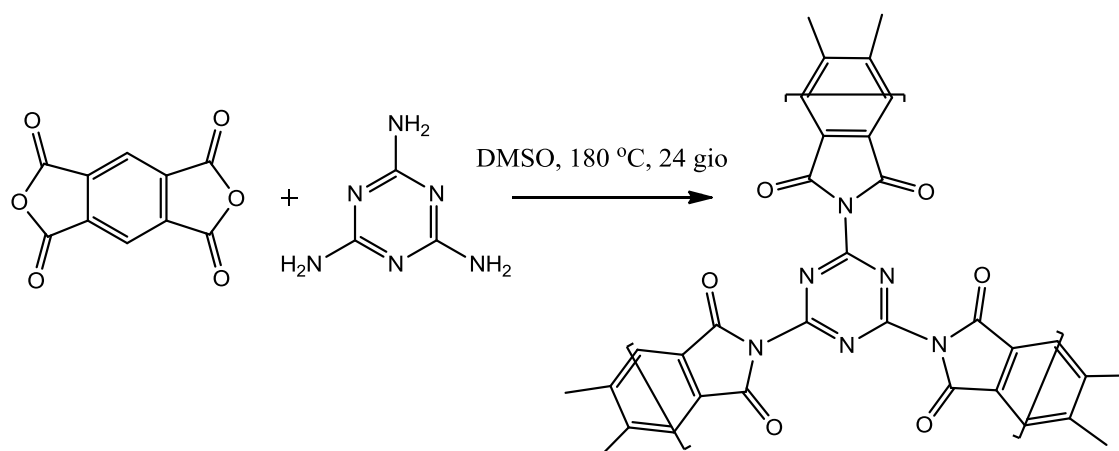
Cân 0,2616 g PMDA (1,2 mmol) cho vào bình cầu và hòa tan với 3 mL DMSO thu được dung dịch trong suốt không màu, sục khí N_2 qua hệ để có môi trường khí trơ. Cùng lúc đó, hòa tan 0,1008 g melamin (0,8 mmol) vào 1 mL DMSO. Sau đó cho từ từ dung dịch melamine vào hệ phản ứng, dung dịch vẫn trong suốt không màu. Lắp hệ gia nhiệt, tăng nhiệt độ từ từ đến 180 °C, sau 3 giờ thấy có kết tủa trắng, phản ứng thêm 9 giờ nữa thấy dung dịch trong trở lại, đun hoàn lưu hệ trong 24 giờ. Sau đó cho hỗn hợp phản ứng vào methanol và li tâm, lọc rửa bằng methanol, sấy khô thu được 0,1940 g. Hiệu suất 63 %. Phân tích sản phẩm bằng phổ FTIR và nhiệt trọng lượng TGA.

Tổng hợp polyimide từ melamine và PMDA gia nhiệt bằng vi sóng

Cân PMDA (0,6558 g, 3 mmol) và melamine (0,2522 g, 2 mmol) cho vào erlen 50 mL. Thêm 4,00 g DMSO, trộn đều hóa chất trong 30 phút, thu được dạng huyền phù. Chiếu vi sóng mức 1 (125 W) trong 10 phút (với mỗi đợt 2 phút, nghỉ 2 phút), chất rắn tan ra, thu được dung dịch trong. Chiếu vi sóng tiếp 4 phút, thu được hỗn hợp đục. Chiếu vi sóng thêm 2 phút nữa, hỗn hợp trở nên đặc và xốp lên. Chiếu vi sóng tiếp 16 phút (4x4). Trong suốt quá trình trên đặt erlen bằng 1 becher 100 mL. Nung chất rắn thu được ở 150 °C trong 2 giờ, 200 °C trong 2 giờ và 250 °C trong 2 giờ. Làm nguội chất rắn đến nhiệt độ phòng, rửa bằng acetone 2 lần, mỗi lần 20 mL. Sấy sản phẩm ở 60 °C trong 24 giờ. Khối lượng sản phẩm 0,6929 g. Hiệu suất phản ứng 86,6 %.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

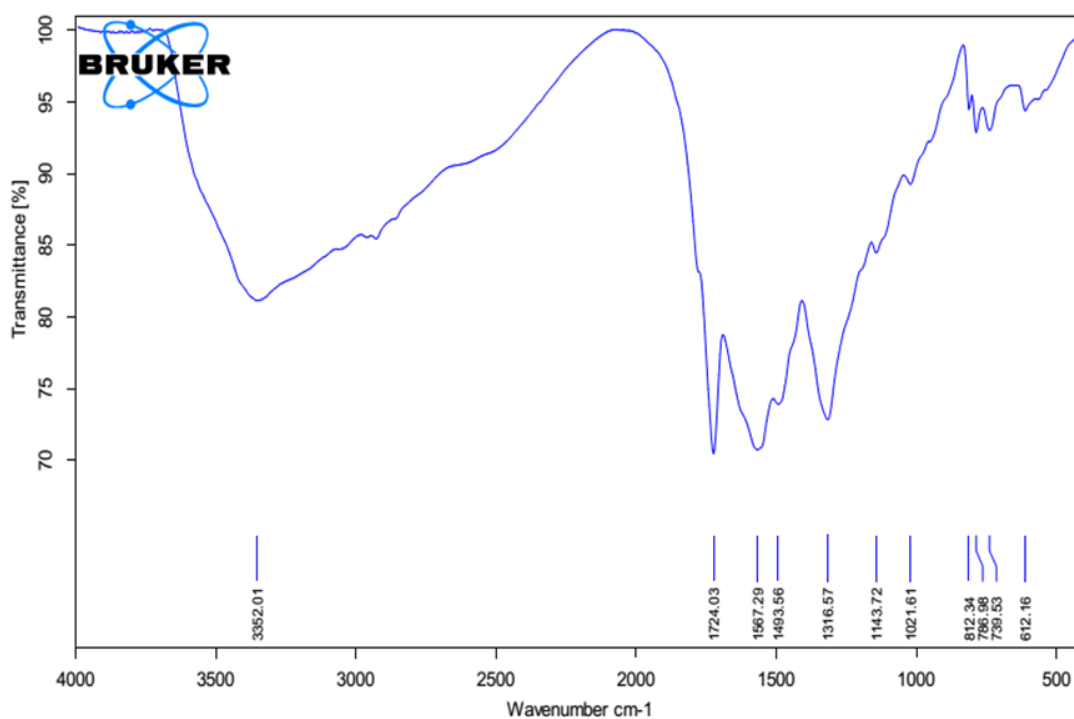
Phương trình phản ứng của PMDA với melamin được trình bày trong Hình 1.



Hình 1. Tổng hợp trực tiếp polyimide từ PMDA và melamine trong DMSO.

Tổng hợp polyimide bằng phương pháp gia nhiệt thông thường

Sản phẩm polyimide sau khi tinh chế được phân tích bằng phổ FTIR.

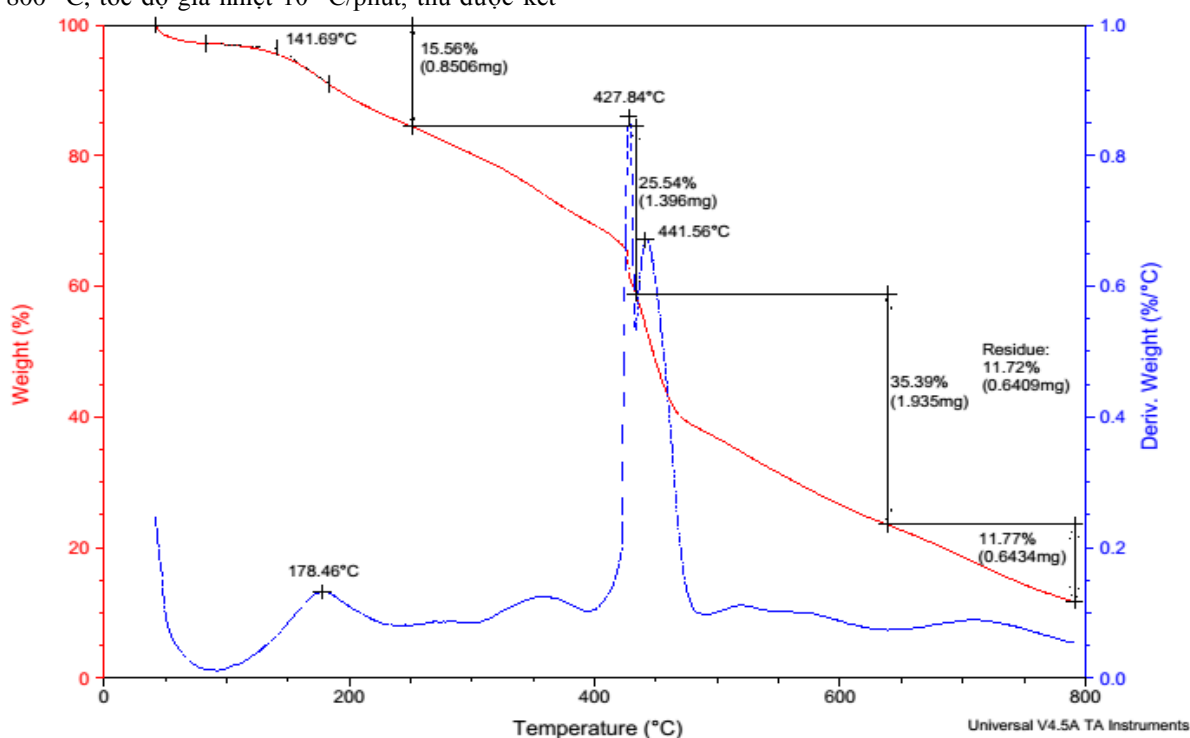


Hình 2. Phổ FTIR của PI-PMDA-Mel tổng hợp bằng phương pháp dung dịch

Phổ FTIR của PI-PMDA-Mel (Hình 2) cho thấy các tín hiệu đặc trưng cho cấu trúc imide như dải 1797 (mũi vai), 1724 cm^{-1} do dao động kéo dãn của C=O imide. Các tín hiệu đặc trưng cho melamine ở 1567 (vCN) và 1493 cm^{-1} (vCN). Hai dải này bầu chứng tỏ có nhiều mũi tín hiệu chồng lấp nhau như C=C của vòng thơm. Tín hiệu ở 3352 cm^{-1} tương ứng dao động kéo dãn của liên kết N-H còn khá mạnh có thể là do phản ứng của melamine với PMDA xảy ra chưa hoàn toàn nên còn nhóm NH tự do.

Phân tích TGA của PI-PMDA-Mel trong điều kiện khí nitrogen, gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 800 °C, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút, thu được kết

quả trong hình 3, thấy có ba khoảng mất khối lượng: (1) Khoảng nhiệt độ từ 81 đến 141 °C, mất 3,33 % khối lượng, có thể chất bị mất nước tự do. (2) Khoảng nhiệt độ từ 141 đến 256 °C, mất 15,56 %, nhiệt độ cực đại là 178 °C. Giai đoạn này có thể là do nhóm chức amine và anhydride còn lại tiếp tục phản ứng và khử nước. (3) Khoảng nhiệt độ từ 256 đến 431 °C, mất 25,54 % khối lượng, nhiệt độ cực đại là 427 °C và khoảng nhiệt độ từ 431 đến 637 °C, mất 35,39 % khối lượng, nhiệt độ cực đại là 441 °C. Thực ra hai mũi này có lẽ chỉ đặc trưng cho một quá trình phân hủy nhiệt của polyimide mới tạo thành. Lượng tro còn lại ở 800 °C là 11,72 %.



Hình 3. Giảm đồ TGA của sản phẩm PI tổng hợp từ PMDA và melamine trong điều kiện khí nitrogen, gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 800 °C, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút

Kết quả phân tích TGA trên cho thấy cấu trúc PI-PMDA-Mel trên hoàn toàn không có cấu trúc ổn định theo nhiệt độ, do đó cấu trúc PI tạo thành hoàn toàn kém bền có thể là do còn tồn tại nhiều nhóm chức hoạt tính như amine và, anhydride.

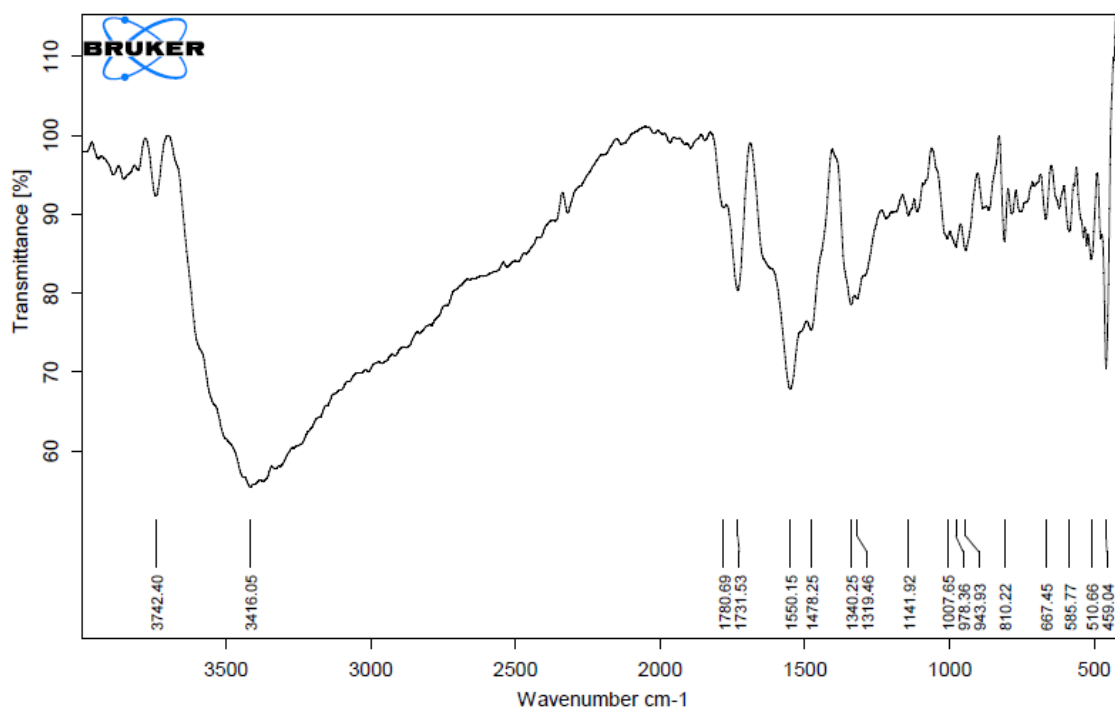
Phản ứng ở 180 °C có lẽ chưa đủ cao để chuyển hóa hoàn toàn các nhóm chức có khả năng phản ứng. Tuy nhiên khi sử dụng dung môi DMSO, nhiệt độ phản ứng không thể vượt quá giá trị nhiệt độ sôi.

Tổng hợp PI bằng phương pháp vi sóng

Hỗn hợp melamine và PMDA theo tỷ lệ sau khi trộn, nghiền được xử lý bằng vi sóng không dung môi, không thấy có phản ứng xảy ra do hỗn hợp rắn này hấp thu vi sóng kém. Lượng nhỏ DMSO được thêm để giúp vào làm môi trường hấp thu vi sóng. Trước khi chiếu vi sóng, ở nhiệt độ phòng, hỗn hợp phản ứng có dạng huyền phù đặc. Sau khi chiếu vi sóng một thời gian, nhiệt độ

tăng, thu được dung dịch trong suốt. Tiếp tục chiếu vi sóng làm cho DMSO bay hơi và thu được chất rắn. Sau 32 phút, lượng dung môi DMSO còn lại không đáng kể nên hầu như không còn phản ứng xảy ra trong điều kiện vi sóng. Chất rắn thu được tiếp tục được nung theo nhiệt độ tăng dần.

Sản phẩm phản ứng giữa PMDA và melamine trong điều kiện vi sóng, dung môi DMSO sau khi tinh chế được phân tích bằng phổ FTIR (Hình 4).

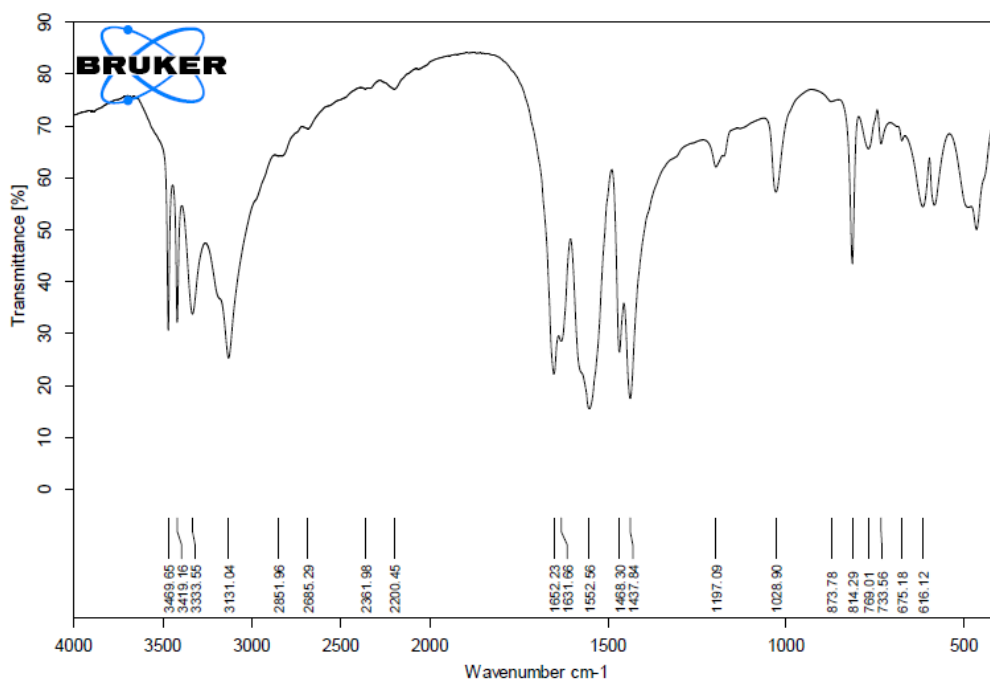


Hình 4. Phổ FTIR của mẫu PI-PMDA-Mel-VS (không nung)

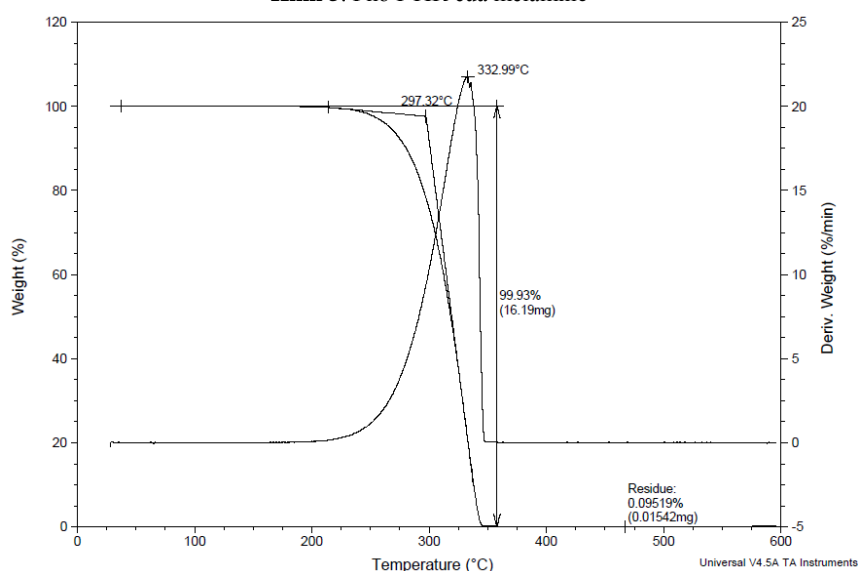
Trên phổ không còn thấy mũi 1862 cm⁻¹ chứng tỏ không còn PMDA ban đầu. Xuất hiện hai dải ở 1781 và 1732 cm⁻¹ tương ứng dao động kéo dãn C=O imid. Các dải đặc trưng cho nhóm NH₂ của melamin như 3470, 3419, 3334, 3131 (νNH) và 1652 cm⁻¹ (δNH₂) (Hình 5) hoàn toàn biến mất chứng tỏ các nhóm NH₂ đã tham gia phản ứng tạo thành imide. Dao động của CN trong vòng triazine của melamine được thấy ở 1553 cm⁻¹ (νCN).

Có thể so sánh với các tín hiệu đặc trưng cho melamin (Hình 5) ở 1652 (δNH₂), 1553 (νCN + δNH₂) và 1438 cm⁻¹ (νCN + δNH₂). Dải 814 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động ngoài mặt phẳng vòng triazin.

Giải đồ TGA của melamine (Hình 6) cho thấy melamine bắt đầu bị phân hủy ở 200 °C, nhiệt độ bắt đầu phân hủy ngoại suy ở 297 °C và nhiệt độ tại đỉnh ở 333 °C. Melamine bị phân hủy qua 1 giai đoạn và phân hủy hoàn toàn.



Hình 5. Phổ FTIR của melamine

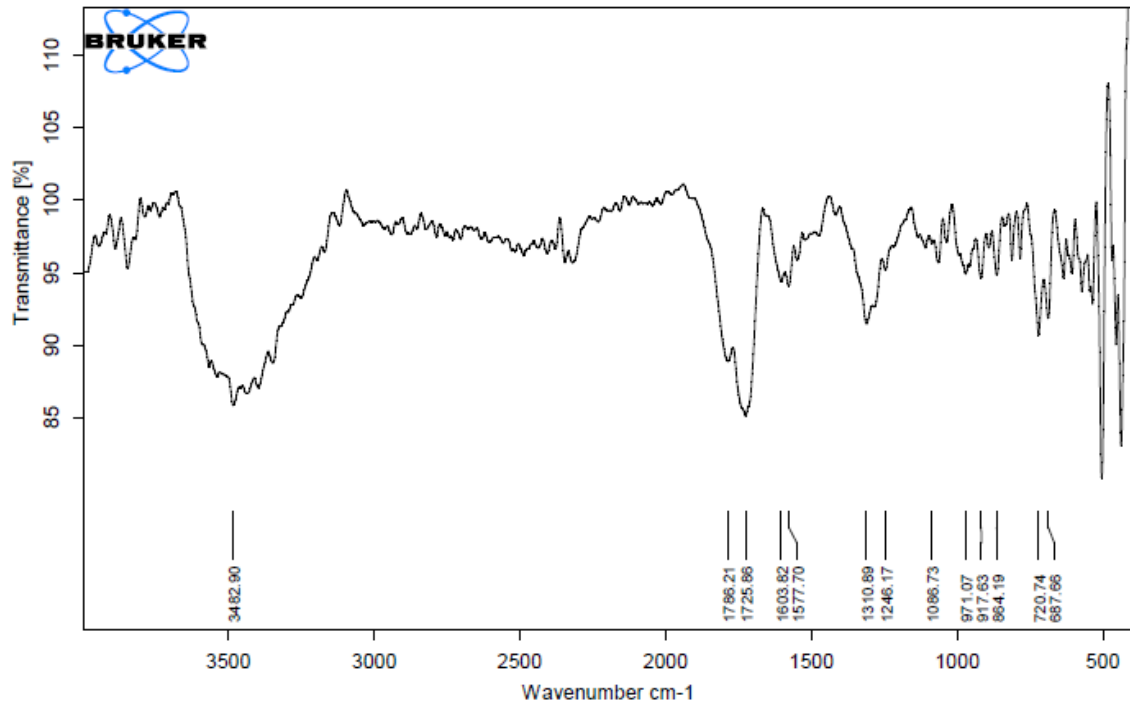


Hình 6. Giảm độ TGA của melamine

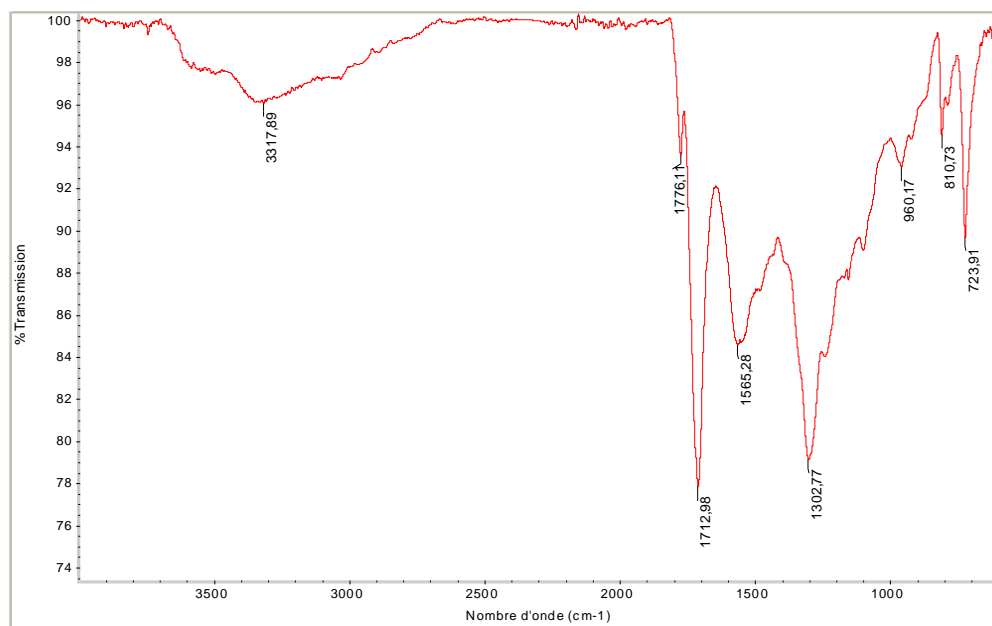
Phổ FTIR bằng kỹ thuật truyền qua (Hình 7) của PI-PMDA-Mel-VS tổng hợp bằng vi sóng và sau đó nung cho thấy mẫu bị đục nên có độ hấp thụ thấp. Phổ FTIR đo bằng kỹ thuật phản xạ (Hình 8) cho tín hiệu phổ tốt hơn. Các dải ở 1776 và 1713 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động C=O của imide. Dải 1303 cm⁻¹ có thể là của dao động kéo dãn C-N-C.

Dải 811 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động ngoài mặt phẳng vòng triazine. Cấu trúc của triazin xuất hiện dưới dải bầu ở 1565 cm⁻¹ (ν_{CN}).

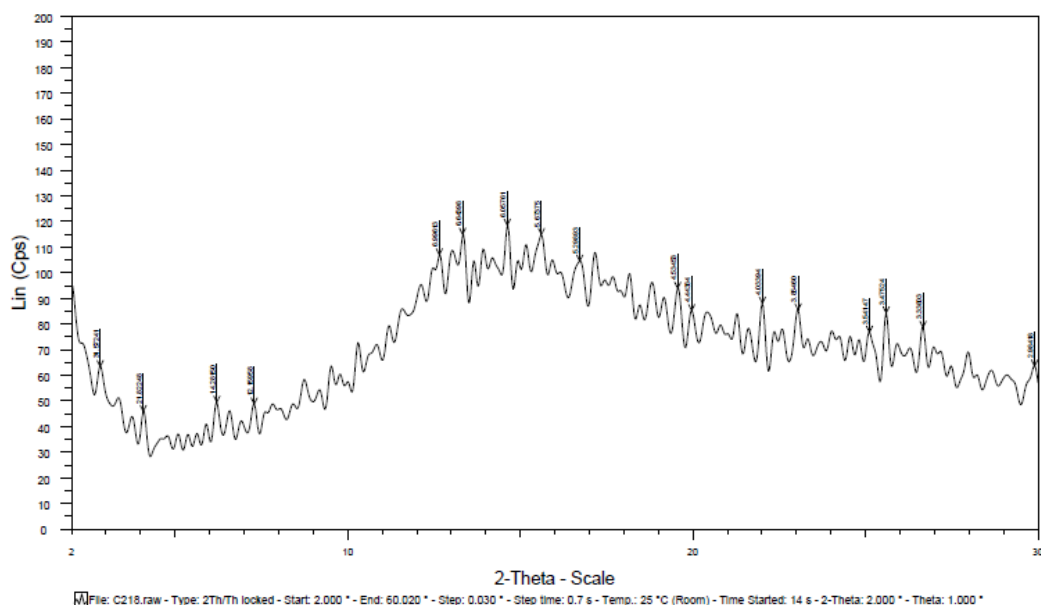
So với phổ FTIR của mẫu tương tự chưa nung (Hình 4), các tín hiệu của NH giảm rõ rệt sau khi nung.



Hình 7. Phổ FTIR của PI-PMDA-Mel-VS tổng hợp bằng chiếu xạ vi sóng, sau khi nung, đo truyền qua

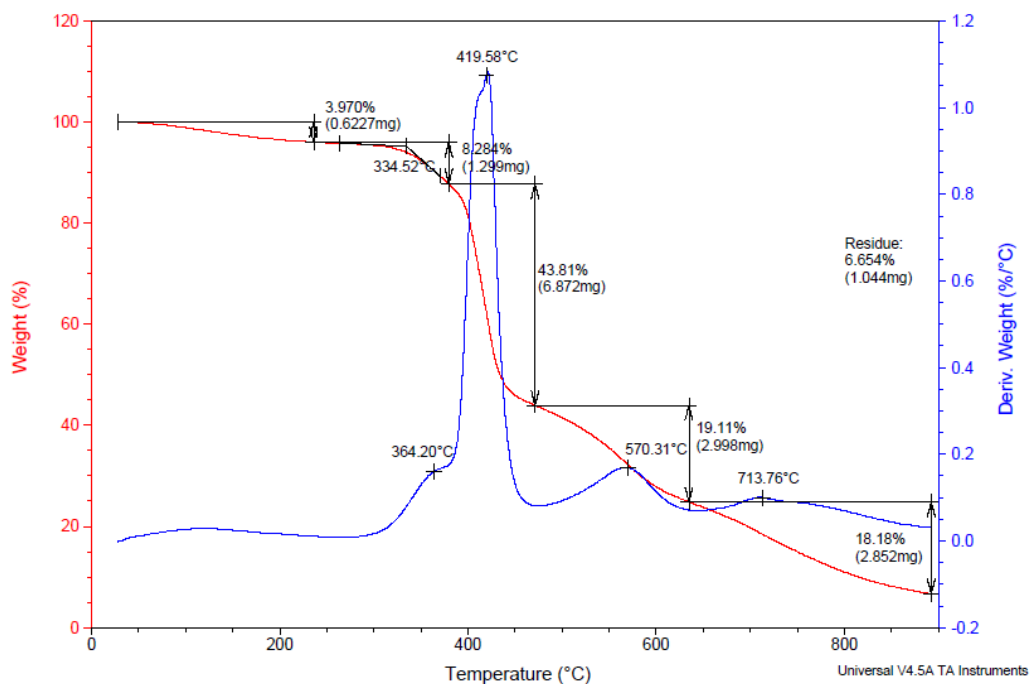


Hình 8. Phổ FTIR của PI-PMDA-Mel-VS tổng hợp bằng chiếu xạ vi sóng, sau khi nung, đo phản xạ (ATR).



Hình 9. Giải đồ XRD của PI-PMDA-Mel-VS tổng hợp bằng chiếu xạ vi sóng, sau khi nung.

Giải đồ XRD (Hình 9) cho thấy sản phẩm PI-PMDA-Mel-VS thu được hầu như có cấu trúc vô định hình.



Hình 10. Giải đồ TGA của PI-PMDA-Mel-VS, sau khi nung

Quá trình phân hủy nhiệt của PI-PMDA-Mel-VS (Hình 10) có thể được chia thành 3 vùng: (1) Từ nhiệt độ phòng đến 300 °C, mất 3,97% là do chất dễ bay hơi bị hấp phụ trong PI. Cấu trúc trong vùng này khá ổn định cho tới khi phân hủy nhiệt. (2) Từ 300 đến 470 °C, mất 52,09 %, đây là quá trình phân hủy nhiệt của PI. (3) Trên 470 °C mất 37,29 % và còn lại 6,65 % ở 900 °C.

Giản đồ TGA trên cho thấy đã hình thành cấu trúc polyimide. So với melamine (đỉnh phân hủy/thăng hoa ở 333°C), PI có nhóm melamine cho thấy có độ bền nhiệt tăng rõ rệt (đỉnh 420 °C).

So với kết quả phân tích TGA của mẫu tổng hợp bằng phương pháp dung dịch (Hình 3), mẫu PI từ phương pháp vi sóng mặc dù có đỉnh phân hủy chính thấp hơn nhưng có cấu trúc ổn định hơn cho đến khi phân hủy PI.

Kết quả trên cho thấy việc xử lý nhiệt ở 180 °C trong dung môi DMSO chưa đủ để chuyển hóa hoàn toàn nhóm chức anhydride và amine thành polyimide, do đó xử lý ở nhiệt độ cao là cần thiết.

Việc sử dụng phương pháp cung cấp nhiệt bằng vi sóng có ưu điểm là tập trung nhiệt nhanh. Sử dụng DMSO vừa là dung môi có nhiệt độ sôi cao vừa là môi trường phân cực hấp thụ vi sóng tốt, nhờ đó quá trình hòa tan tác chất xảy ra nhanh và đạt được nhiệt độ cao trong thời gian ngắn.

Cũng nhờ đó, quá trình thăng hoa của PMDA hầu như không xảy ra, vì vậy kiểm soát được tỷ lượng tác chất cho phản ứng tốt hơn.

KẾT LUẬN

Vi sóng được sử dụng để thay cho nguồn nhiệt thông thường để tổng hợp PI từ PMDA và melamine có sử dụng thêm lượng nhỏ dung môi DMSO. Nhiệt tạo thành do vi sóng vừa làm cho phản ứng xảy ra, vừa làm bay hơi dung môi DMSO, vừa khử nước từ phản ứng nên phản ứng xảy ra khá hiệu quả và nhanh, chỉ trong khoảng 30 phút. Cấu trúc của polyimide được xác định bằng FTIR, TGA. Độ bền nhiệt của PI-PMDA-Mel cao hơn của melamine, tuy nhiên vẫn thấp hơn so với các polyimide không chứa melamine khác. Cho tới nay chưa có công trình nào công bố về tiến hành phản ứng tổng hợp PI từ melamine bằng phương pháp vi sóng. Việc sử dụng dung môi DMSO có khả năng hòa tan tốt melamine và là dung môi phổ biến, rẻ và ít độc hơn so với các dung môi khác thường dùng trong tổng hợp polyimide cũng có ý nghĩa quan trọng. Kết quả xác định độ xốp và diện tích bề mặt của vật liệu polyimide đang được tiến hành và sẽ được công bố trong một bài báo khác.

Lời cảm ơn : Đề tài này được tài trợ của đề án nghiên cứu khoa học mã số MANAR-CS2014-05.

Preparation of polyimide from melamine and pyromellitic dianhydride by microwave irradiation

- Hoang Ngoc Cuong
- Huynh Anh Vu

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Under microwave irradiation, the reaction time of PMDA and melamine in DMSO was shortened to just 30 minutes. Structure of the obtained polyimide was characterized by FTIR,

and its thermal stability was confirmed by TGA analysis. The longer reaction time in DMSO solution up to 30 h at high temperature was required.

Keywords: pyromellitic dianhydride, melamine, polyimide, microwave reaction, TGA, FTIR.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. J. Weber, Q. Su, M. Antonietti, A. Thomas, Exploring polymers of intrinsic microporosity–microporous, soluble polyamide and polyimide, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 1871–1876 (2007).
- [2]. B.S. Ghanem, N.B. McKeown, P.M. Budd, N.M. Al-Harbi, D. Fritsch, K. Heinrich, L. Starannikova, A. Tokarev, Y. Yampolskii, Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a novel group of polymers with intrinsic microporosity: PIM-polyimides, *Macromolecules*, 42, 7881–7888 (2009).
- [3]. Z.G. Wang, B.F. Zhang, H. Yu, L.X. Sun, C.L. Jiao, W.S. Liu, Microporous polyimide networks with large surface areas and their hydrogen storage properties, *Chem. Commun.*, 46, 7730–7732 (2010).
- [4]. Z.G. Wang, B.F. Zhang, H. Yu, G.Y. Li, Y.J. Bao, Synthetic control of network topology and pore structure in microporous polyimides based on triangular triphenylbenzene and triphenylamine units, *Soft Matter*, 7, 5723–5730 (2011).
- [5]. Y. Luo, B. Li, L. Liang, B. Tan, Synthesis of cost-effective porous polyimides and their gas storage properties, *Chem. Commun.*, 47, 7704–7706 (2011).
- [6]. K.V. Rao, R. Haldar, C. Kulkarni, T.K. Maji, S.J. George, Perylene Based Porous Polyimides: Tunable, high surface area with tetrahedral and pyramidal monomers, *Chem. Mater.*, 24, 969–971 (2012).
- [7]. C.J. Shen, Y.J. Bao, Z.G. Wang, Tetraphenyladamantane-based microporous polyimide for adsorption of carbon dioxide, hydrogen, organic and water vapors, *Chem. Commun.*, 49, 3321–3323 (2013).
- [8]. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Hergenrother, *Polyimides*, Blackwell, London 1990, 297.
- [9]. G. Li, Z. Wang, Microporous polyimids with uniform pores for adsorption and separation of CO₂ gas and organic vapors, *Macromolecules*, 46, 3058–3066 (2013).
- [10]. S. Chu, Y. Wang, Y. Guo, P. Zhou, H. Yu, L. Luo, F. Kong, Z. Zou, Facile green synthesis of crystalline polyimide photocatalyst for hydrogen generation from water, *J. Mater. Chem.*, 22, 15519–15521 (2012).
- [11]. F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Microwave-assisted polymer synthesis: state-of-the-art and future perspectives, *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 1739–1764 (2004).
- [12]. S. Sinnwell, H. Ritter, Recent advances in microwave-assisted polymer synthesis, *Aust. J. Chem.*, 60, 729–743 (2007).
- [13]. R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent developments in a rapidly expanding field of research, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 368–386 (2007).
- [14]. C. Ebner, T. Bodner, F. Stelzer, F. Wiesbrock, One decade of microwave-assisted polymerizations: Quo vadis?, *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 254–288 (2011).
- [15]. B.N. Dao, A.M. Groth, J.H. Hodgkin, Microwave-assisted aqueous polyimidization using high-throughput techniques, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 604 (2007).