

ساخت ریز ذره‌های مکعبی از کوپلیمر پلی (فنیلن اکساید) - قطعه - پلی (فنیل ایزوسیانات)

محمدعلی سمسارزاده*، آرزو ش دادخواه

بخش مهندسی پلیمر و پلیمریزاسیون، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۱۴۳ - ۱۴۱۵۵، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، کوپلیمر اتری آمیدی به صورت ساختار قطعه از پلی فنیلن اکساید (PPO) و مونومر فنیل ایزوسیانات (PIC) به روش پلیمریزاسیون کنوردیناسیون در حضور کاتالیزتیتانیوم تتراکلرید ($TiCl_4$) در حلال تولوئن خشک سنتز شد. اثر دما، زمان واکنش، نسبت پلی اتر به تیتانیوم کلرید ($TiCl_4/PPO$)، میزان مونومر ایزوسیاناتی و حلال تولوئن بر بازده کوپلیمریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. ساختار شیمیایی کوپلیمر قطعه‌ای شده توسط رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ($^1H NMR$) بررسی شد. نتیجه‌های $^1H NMR$ با نتیجه‌های کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) مطابقت خوبی نشان می‌دهد. وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی کوپلیمر به ترتیب برابر با 5806 و 1.25 است. ویژگی‌های گرمایی کوپلیمر توسط گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) مورد بررسی قرار گرفت. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) قطعه آمیدی و اتری به ترتیب برابر با $84^\circ C$ و $164^\circ C$ می‌باشد. ذره‌های کوپلیمر از روش آسیاب نمودن تحت نیتروژن مایع در مدت زمان ۲ ساعت ساخته شده و تصویرهای میکروسکوپ الکترونی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) آن گزارش شد. سرانجام اندازه ذره‌های کوپلیمر در حدود نانومتری تخمین زده شده است. نتیجه‌های پراش پرتو ایکس (XRD) به منظور بررسی هویت و ریزساختار بلوری کوپلیمر، ساختاری مکعبی با صفحه‌های بلوری $[100]$ ، $[110]$ و $[111]$ را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: کوپلیمر اتری آمیدی؛ فنیلن اکساید؛ فنیل ایزوسیانات؛ ذره‌ها؛ مکعبی

KEYWORDS: Ether-amide copolymer; Phenylene oxide; Phenyl isocyanate; Particles; Cubic.

مقدمه

شاشو^(۱) و همکاران [۱۰]، در حضور آغازگرهای رادیکالی، فلزهای قلیایی و گرینیار انجام گرفت. در روش یاد شده، به دلیل کنترل نشدن فعالیت مونومرهای ایزوسیاناتی، احتمال تولید فراورده‌های جانبی با درصد بالا مانند تریمرهای حلقوی وجود دارد. ناتا^(۲) و همکاران [۱۰] پلیمریزاسیون فنیل ایزوسیانات را با استفاده از اتیل لیتیم در حلال تولوئن گزارش داده‌اند.

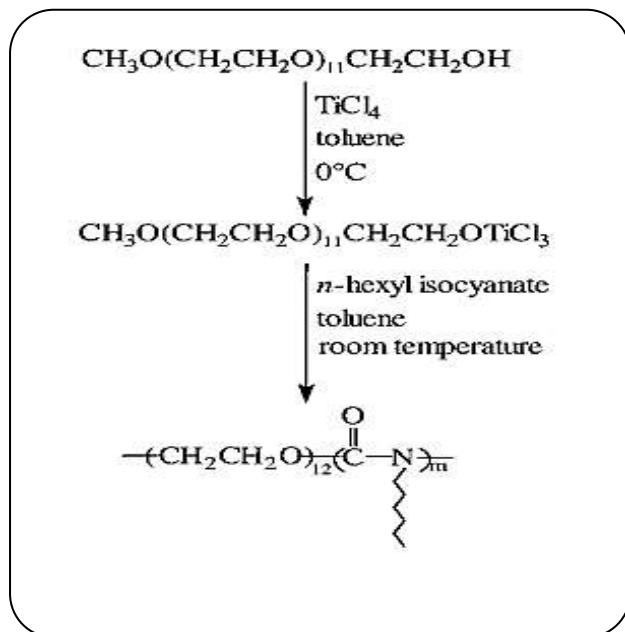
پلی (مونوایزوسیانات) ها به صورت پلی آلکیل و پلی آریل ایزوسیانات در صنعت به عنوان نایلون ۱ شناخته شده و به دلیل برخورداری از ویژگی‌های نوری و در برخی زمان‌ها ویژگی‌های بلورماید همواره مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۶ - ۱]. مطالعه‌های بسیاری بر سنتز پلی ایزوسیانات ها انجام شده است [۷ - ۱۰]. پلیمریزاسیون مونو ایزوسیانات‌ها اولین بار توسط

*عده دار مکاتبات

+E-mail: semsarzadeh@modares.ac.ir

(۱) Shashoua

(۲) Natta



طرح ۱- سنتز کوپلیمر قطعه هگزیل ایزوسیانات- پلی اتیلن گلیکول [۱۱]

در صنایع شیمیایی اشاره نمود [۱۷ - ۱۲]. در این پژوهش، بخش اتری کوپلیمر، پلی فنیلن اکسید (PPO) انتخاب شده است. PPO یکی از ترموپلاستیک های مهندسی پیشرفته است که به دلیل ویژگی هایی مانند پایداری ابعادی، جذب رطوبت پایین، مقاومت الکتریکی بالا، عبور پذیری کنترل شده و پایداری گرمایی بسیار خوب در صنایع اهمیت فراوان یافته است [۲۰ - ۱۸]. به منظور استفاده از ویژگی های PPO در افزایش فرایندپذیری و گسترش ویژگی های فیزیکی مکانیکی سایر پلیمرها، به طور معمول این پلی اتر با سایر پلیمرها مانند پلی آمیدها به صورت مخلوط پلیمری به کار می رود. این پلی اتر از لحاظ ترمودینامیکی به سختی قابل امتزاج و نیازمند مرحله ها و یا عامل های سازگارکننده است. روش هایی برای افزایش سازگاری بخش اتری با آمیدی گزارش شده است که می توان به کوپلیمر پیوندی و پلیمریزاسیون درجا برای اتصال دو پلیمر اشاره نمود. همچنین اتصال دو پلیمر اتری و آمیدی با استفاده از یک جزء واسط پلی متیلن (فنیل ایزوسیانات) گزارش شده است [۲۱]. بنابراین، کوپلیمریزاسیون پلی فنیلن اکسید - قطعه - پلی فنیل ایزوسیانات، پتانسیل افزایش سازگاری

در این روش، بازده پلیمرهای تولید شده در حضور کاتالیست های فلزهای واسطه در دمای پایین (معمولاً -45°C) بسیار کم و هنگامی که دمای واکنش به دمای محیط افزایش می یابد، فرآورده اصلی تریمر بود. سوبور^(۱) و همکاران [۱۰] پلیمریزاسیون فنیل ایزوسیانات را با استفاده از تابش گاما در دماهای -20°C ، -78°C و -196°C با استفاده از روش های توده^(۲) و محلولی در حلال دی متیل فرماید گزارش داده اند. در این نوع پلیمریزاسیون فرایندهای گسست پلیمری^(۳) و گرفتن از پشت^(۴) صورت می گیرد و هنگامی که مونومر در حضور باز قوی یا غلظت بالای آغازگر وارد واکنش می شود، فرآورده های جانبی تریمر، دایمر یا لیگومرهای خطی و حلقوی افزایش می یابد. اوسانماز و سویک^(۵) [۱۰] پلیمریزاسیون آنیونی فنیل ایزوسیانات را در حضور کمپلکس بازی $(\text{NaNH}_2)_m / ((\text{CH}_3)_3\text{CONa})_n$ با نسبت های متفاوت از m/n در دو حالت توده و محلولی در تتراهیدروفوران در دماهای 0°C و -20°C گزارش دادند. پلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون مونوایزوسیاناتها به صورت کنترل شده، تعادلی و بدون پایان اولین بار توسط نوواک و پتن^(۶) [۷، ۸] در حضور گروه کاتالیست های تیتانیوم مانند CpTiCl_2X ($\text{X} = -\text{OR}, -\text{NR}_2, -\text{CR}_3$)، $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2\text{OR}$ و Cp_2TiClOR ($\text{Cp}^* = \text{سیکلوپنتادی انیل}$) در دمای محیط گزارش شده است. وو^(۷) و همکاران [۱۱] کوپلیمریزاسیون کتوردیناسیون پلی اتیلن گلیکول متیل اتر با یک عامل هیدروکسیل را با هگزیل ایزوسیانات در تولوئن با استفاده از تتراکلرو تیتانیوم (TiCl_4) گزارش دادند (طرح ۱). این کوپلیمر به دلیل بخش آمیدی سنتز شده از هگزیل ایزوسیانات دارای ویژگی های بلورماید است. با استفاده از اتصال بخش اتری به پلی آمید سنتز شده از مونوایزوسیانات و اختلاط کوپلیمر سنتز شده با پلی متیل متاکریلات، سازگاری و در نتیجه ویژگی های مکانیکی گرمایی مخلوط پایانی افزایش یافته است [۱۱].

کوپلیمرهای اتر قطعه آمید، به دلیل ویژگی های گرمایی و فرایندپذیری دلخواه، به صورت پلیمرهای مهندسی معرفی شده اند که با سایر ماتریس های پلیمری مخلوط می شوند و از مهم ترین کاربردهای آنها می توان به ساخت وسیله های الکترونیکی، پرکننده برای ساخت کامپوزیت های جدید، جذب گاز و ساخت غشاها

(۱) Sobur

(۲) Bulk

(۳) Depolymerization

(۴) Back Biting

(۵) Usanmaz and Cevik

(۶) Novak and Patten

(۷) Wu

جدول ۱- مواد مورد استفاده در پژوهش.

نام ماده	فرمول شیمیایی	دمای جوش (°C)	دمای ذوب (°C)	وزن مولکولی (g/mol)	درجه خلوص (%)	تهیه شده از شرکت
پلی فنیلن اکساید	Br-(C ₈ H ₈ O) _n -H	-	-	۳۰۰۰	۱۰۰	سنتز شده
فنیل ایزوسیانات	C ₆ H ₅ NCO	۱۶۲-۱۶۳	-۳۰	۱۲۲	≥۹۸	آلدريج
متانول	CH ₃ OH	۶۴٫۷	-	۳۲٫۰۴	۹۹٫۵	مجلی
تولوئن خشک	C ₆ H ₅ CH ₃	۱۱۰٫۶	-	۹۲٫۱۴	≥۹۹	مرک
محلول تیتانیوم تتراکلرید در تولوئن (مولار)	TiCl ₄	۱۳۵	-	۱۹۸٫۶۸	≥۹۹	سیگما آلدريج

۱۰°C/min در جو نیتروژن استفاده شد. برای بررسی گرانیوی فراورده‌هایی از گرانیوی سنج آبلود مدل Schott Gerate Typ 525 10/I App0062319 میکروسکوپ الکترونی روبشی^(۳) (SEM) مدل KYKY-EM3200 با روکش دهی طلا بر نمونه‌ها به منظور تصویربرداری از ذره‌ها با اندازه میکرومتر و میکروسکوپ نوری مدل LEICA آلمان برای دیدن ذره‌ها در حد میلی‌متر استفاده شده است. برای بررسی ریخت ساختار ذره‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری^(۴) (TEM) مدل Zeiss-EM10C ساخت کشور آلمان با ولتاژ ۱۰۰ kV استفاده شده است. برای این آزمون، ابتدا مقدار بسیار کمی از نمونه سنتز شده در یک شیشه دارای پراکنده ساز مناسب (در این پژوهش آب مقطر) قرار داده می‌شود، شایان توضیح است که پراکنده ساز مناسب، مایعی است که با ذره‌ها واکنش ندهد و تنها ذره‌ها را نگه دارد تا امواج منتشر شده از دستگاه فراصوت^(۵) (Misonix- S3000) را به ذره‌ها منتقل کند، شیشه دارای ذره‌ها به همراه پراکنده ساز در دستگاه فراصوت قرار داده می‌شود، زمان و توان مناسبی برای باز کردن ذره‌ها اعمال می‌شود (۳۰ دقیقه). سپس از شیشه محتوی نمونه، چند قطره روی شبکه مسی (USA-Formvar carbon coated grid Cu Mesh 300) به عنوان نگه‌دارنده ذره‌ها برای دستگاه TEM ریخته می‌شود و پس از تبخیر مایع از روی شبکه مسی، به درون دستگاه منتقل می‌شود. برای آنالیز نمونه^(۶) (EDX) از دستگاه Phenom X ساخت کشور هلند استفاده شد. همچنین برای شناسایی ویژگی‌های بلوری کوپلیمر سنتز شده از دستگاه پراش پرتو ایکس^(۷) (XRD) مدل X'Pert MPD-Philips

با ماتریس‌های پلی آمیدی از طریق فنیل ایزوسیانات (قطعه آمیدی) را داراست. در این پژوهش کوپلیمریزاسیون پلی اتر با ایزوسیانات (پلی آمید) [۲۲، ۱۴]، به صورت سنتز کوپلیمر PPO با فنیل ایزوسیانات در حضور کاتالیست TiCl₄ در دمای محیط و ساخت ذره‌ها از کوپلیمر به هدف افزایش سازگاری و فرایندپذیری پلی اتر با ماتریس‌های پلیمری دیگر مانند پلی آمیدها و ارایه فراورده‌ای نوین از خانواده کوپلیمرهای قطعه‌ای آمید - اتر برای استفاده از ویژگی‌های همزمان ایزوسیانات‌ها و PPO، مورد بررسی قرار گرفته، متغیرهای تأثیرگذار بر واکنش، شکل و ریخت ساختار ذره‌ها گزارش شده است.

بخش تجربی

مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است. پیش از استفاده، نکته‌های ایمنی مربوط به این مواد مطالعه شود.

دستگاه‌ها

برای بررسی دقیق ساختار شیمیایی از رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن^(۱) (H NMR) مدل Bruker-Spectrometer 500 MHz استفاده شد. در این آزمون برای آن‌که پیک بخش آروماتیک به خوبی دیده شود، نمونه‌ها در حلال دی متیل سولفوکساید دوتره آبدار حل و طیف‌ها در دمای محیط ثبت شده است. برای بررسی ویژگی‌های گرمایی نمونه‌های سنتز شده از دستگاه کالریمتری روبشی تفاضلی^(۲) (DSC) Netzch-DSC100 با سرعت گرمادهی

(۱) Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance

(۲) Differential Calorimetry

(۳) Scanning Electron Microscope

(۴) Transmission Electron Microscopy

(۵) Ultrasonic

(۶) Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

(۷) X-Ray Diffraction

میانگین و انحراف استاندارد محاسبه شد). پس از خالص‌سازی، بازده واکنش به صورت وزنی محاسبه شد (معادله (۱)) و آزمون‌های شناسایی انجام گرفت. برای ساخت ذره‌ها از کوپلیمر آمیدی اتری آروماتیک، پودر کوپلیمر سنتز شده در اتمسفر نیتروژن مایع در مدت معین آسیاب و از ذره‌های کوپلیمر تصویرهای SEM و TEM و آزمون‌های DSC و XRD تهیه شد. شکل ۱ چگونگی انجام کوپلیمریزاسیون را به طور خلاصه نشان می‌دهد.

$$\text{درصد بازده} = \frac{W_{\text{Copolymer}}}{W_{\text{PPO}} + W_{\text{PIC}}} \times 100 \quad (1)$$

نتیجه‌ها و بحث

اثر نسبت PPO / TiCl₄ بر بازده واکنش کوپلیمریزاسیون پلی اتر آمید در مقدارهای متفاوت حلال

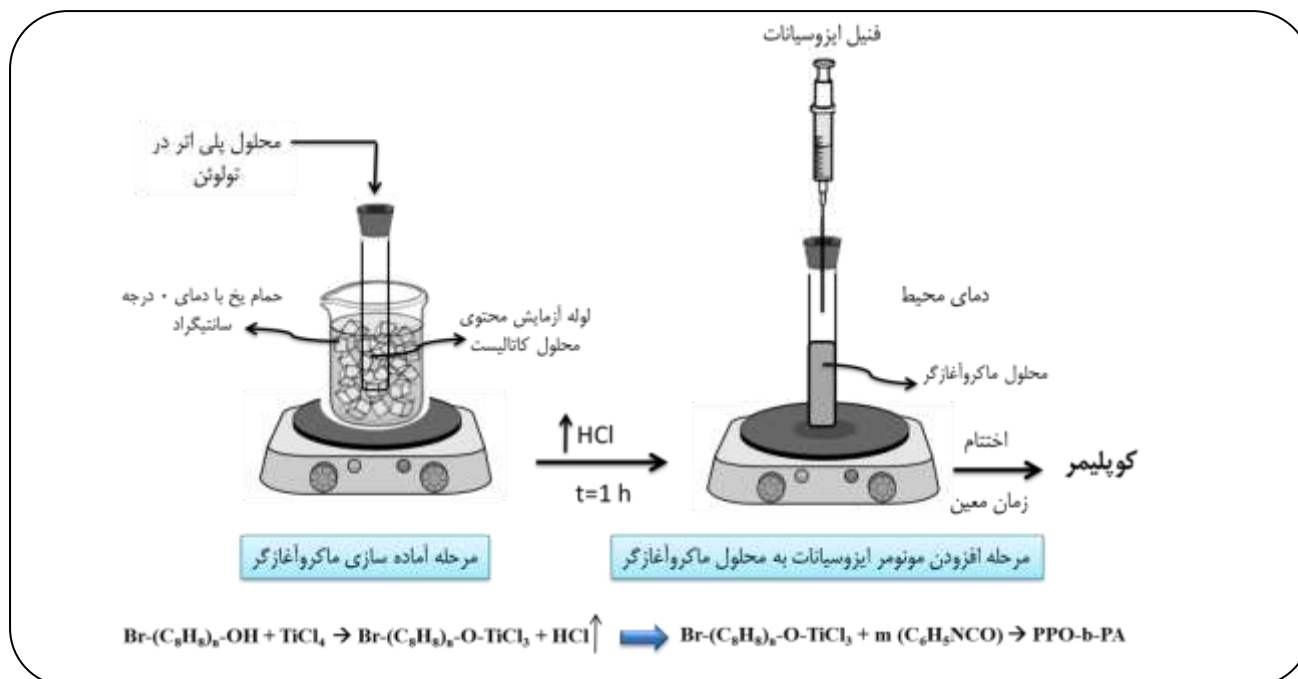
در شکل ۲ نسبت کاتالیست به PPO (TiCl₄ / PPO) در مقدارهای گوناگون حلال بررسی شده است. در این آزمون، زمان و دمای واکنش به ترتیب برابر با ۱ ساعت و ۲۵°C در نظر گرفته شده است [۱۱]. با توجه به سازوکار واکنش در طرح (۱)، نسبت PPO به کاتالیست TiCl₄ مساوی و برابر با ۱ انتخاب می‌شود زیرا این نسبت در تشکیل ماکرو آغازگر برای ادامه واکنش نیاز است. افزایش مقدار مولی TiCl₄ نسبت به PPO همان‌گونه که در نمودار دیده می‌شود، اثری بر بازده واکنش ندارد و تنها میزان ملازاد TiCl₄ را در محیط باقی می‌گذارد که در مراحل خالص‌سازی و جداسازی کاتالیست، به صورت HCl و یا TiO₂ جدا می‌شود و کار را دشوارتر می‌سازد. انتخاب نسبت کم‌تر از ۱، باعث کاهش مقدار مورد نیاز TiCl₄ برای واکنش با پلی اتر می‌شود و بنابراین قسمتی از پلی اتر به کار رفته بدون تبدیل به ماکروآغازگر در محیط حضور داشته و خالص‌سازی و اندازه‌گیری بازده را سرانجام با مشکل روبرو می‌کند. نسبت به‌دست آمده از TiCl₄/PPO با مقاله [۱۱] مطابقت دارد. همچنین با بررسی تأثیر حلال، بازده واکنش با بالا رفتن حلالیت PPO و کاهش گرانی با میزان حلال تولوئن تا ۷ mL، افزایش یافته است و پس از آن بازده واکنش تغییر چندانی نشان نمی‌دهد. در مقایسه با مقاله وو [۱۱] (۵mL حلال تولوئن به ازای پلی اتر آلیفاتیک با وزن مولکولی ۵۵۰ g/mol) میزان بهینه حلال به کار برده شده در این پژوهش بیش‌تر است. اگر چه پارامتر برهم کنش PPO در تولوئن برابر با ۰/۴۷ (زیر ۰/۵) است [۲۳] و بنابراین PPO به راحتی در تولوئن حل می‌شود،

با لوله کبالت استفاده شده است. برای آزمون XRD، نمونه پودری به شکل قرص استفاده شده است. برای ساخت ذره‌ها از آسیاب ارتعاشی مدل SPEX 8000 ساخت آمریکا با حجم ۱mL و جو نیتروژن مایع استفاده شده است.

روش‌ها

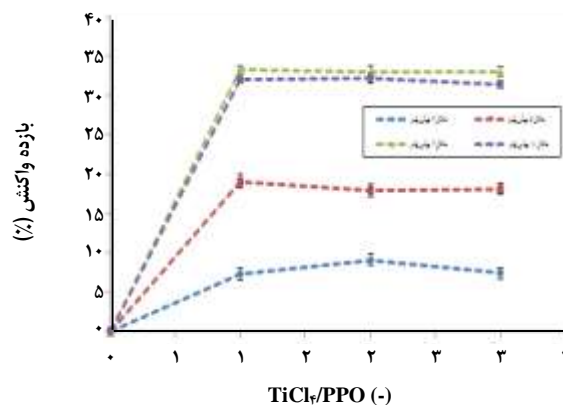
کوپلیمریزاسیون پلی اتر با فنیل ایزوسیانات در تولوئن با حضور کاتالیست TiCl₄ و ساخت ذره‌ها

در این بخش از روش وو [۱۱] برای کوپلیمریزاسیون بهره گرفته شد. زیرا در این روش، احتمال تشکیل تریمر و دیمر به کم‌ترین می‌رسد. با استفاده از این روش، نخست ماکرو آغازگر PPO-TiCl₄ تهیه شد. مقدار معینی محلول یک مولار تولوئن/TiCl₄ در لوله آزمایش ریخته شد و برای جلوگیری از تجزیه شدن کاتالیست به TiO₂ و HCl در مجاورت رطوبت و اکسیژن محیط، تمامی مرحله‌های انتقال این کاتالیست به لوله آزمایش توسط سرنگ شیشه‌ای دارای سوزن ویژه استیل تحت نیتروژن انجام شد و لوله آزمایش در حمام یخ و نمک در ۰°C قرار داده شد. توجه شود، قسمتی از سرنگ از نیتروژن پر شود و در سرنگ یا سوزن هیچ گونه هوایی محبوس نشده باشد. همچنین جریان آرام و مداوم نیتروژن در ظرف واکنش وجود داشته باشد. پلی اتر فنیل اکسید (PPO) (متوسط وزن مولکولی عددی ۳۰۰۰ g/mol) به میزان ۰/۲ mmol به طور کامل در حلال تولوئن خشک حل و تحت نیتروژن به لوله دارای کاتالیست TiCl₄ افزوده شد. زمان داده شد تا مخلوط به طور کامل در دمای ۰°C تحت نیتروژن هم زده شود. سپس حمام را برداشته و شدت هوازدايي به منظور خروج HCl تولید شده افزایش داده شد. پس از خروج کامل HCl از لوله آزمایش و تشکیل جامد پلیمری زرد رنگ (ماکروآغازگر)، برای بررسی تشکیل ماکرو آغازگر و واکنش بین گروه انتهایی هیدروکسیل پلی فنیل اکساید با تیتانیوم کلرید، از لوله آزمایش مقدار بسیار کمی نمونه برداری و حذف گروه انتهایی هیدروکسیل بررسی شد. فنیل ایزوسیانات توسط سرنگ به آرامی تحت نیتروژن افزوده شد. مخلوط در زمان و دمای معین هم زده، سپس فراورده در متانول سرد رسوب داده و در دمای محیط به مدت ۳ روز در خلأ خشک شد. پس از چندین بار رسوب دادن و حل کردن، فراورده‌ی واکنش دوباره در خلأ خشک و اثر متغیرهای واکنش شامل دما، زمان، میزان مونومر، مقدار کاتالیست، میزان حلال بر واکنش بررسی شد (پس از ۳ بار تکرار هر واکنش،



شکل ۱- مرحله‌های انجام کوپلیمریزاسیون پلی فنیلن اکساید با فنیل ایزوسیانات (تمامی مرحله‌های تحت نیتروژن انجام شده است)

این مونومر با PPO امری ضروری است. در جدول ۲ اثر دما بر واکنش کوپلیمریزاسیون PPO با فنیل ایزوسیانات دیده می‌شود. واکنش در دماهای ۱۹۶- (حمام نیتروژن مایع)، ۷۸- (یخ خشک و استون)، ۲۰- (استون، نمک و یخ)، ۵- (یخ و نمک)، ۰ (یخ، نمک و آب)، ۲۵ و ۴۵ °C انجام شد. بازده واکنش از دمای ۰ °C تا ۱۹۶- تا ۵ °C -۵ تا ۲۵ به تقریب ثابت و برابر با ۲۳٪ است. در دماهای ۴۵ °C بازده واکنش دوباره برابر صفر می‌شود. اگر چه هموپلیمریزاسیون فنیل ایزوسیانات در دمای پایین با سادگی بیشتری صورت می‌گیرد [۱۰، ۲۲، ۲۴]، ولی روش استفاده شده در این پژوهش برای کوپلیمریزاسیون فنیل ایزوسیانات با PPO، کتوردیناسیون در حضور کاتالیست TiCl_4 و حلال تولوئن است، که بر اساس گزارش وو [۱۱] این نوع کوپلیمریزاسیون در دمای محیط انجام پذیر است. افزایش دمای واکنش تا ۴۵ °C با تخریب گرمایی همراه می‌شود و فنیل ایزوسیانات را تجزیه می‌کند. در دماهای بسیار پایین از ۲۰ °C تا ۱۹۶- کوپلیمریزاسیون پیشرفتی نشان نمی‌دهد. چندین دلیل برای عدم انجام واکنش در دماهای بسیار پایین وجود دارد، ۱- ایجاد کمپلکس بین ماکروآغازگر PPO-TiCl_3 و مونومر ایزوسیاناتی در واکنش کتوردیناسیون نیازمند انرژی فعال‌سازی بیشتر و دمای مناسب است. ۲- دمای پایین محیط واکنش



شکل ۲- بازده واکنش کوپلیمریزاسیون پلی اتر با فنیل ایزوسیانات بر حسب نسبت TiCl_4/PPO در مقادیر گوناگون حلال (زمان واکنش ۱ ساعت، دمای واکنش ۲۵ °C و میزان فنیل ایزوسیانات ۲۰ mmol).

اما حلالیت پلی اتر PPO با وزن مولکولی حدود ۳۰۰۰ g/mol نیاز به میزان حلال بیشتر (۷ mL) دارد.

اثر دما بر بازده واکنش کوپلیمریزاسیون پلی اتر آمید

فنیل ایزوسیانات ماده‌ای حساس به دما [۱۰، ۲۲، ۲۴] و دمای واکنش بر بازده پلیمریزاسیون و یا کوپلیمریزاسیون این مونومر تأثیرگذار است. بنابراین بررسی تأثیر دما برای کوپلیمریزاسیون

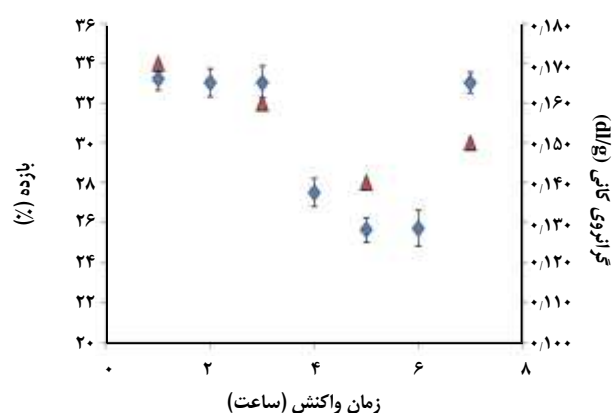
جدول ۲- بازده واکنش کوپلیمریزاسیون بر حسب دما در حضور کاتالیست $TiCl_4$ (زمان واکنش ۱ ساعت، نسبت $TiCl_4/PPO$ برابر با ۱، ۷ mL تولوئن و میزان فنیل ایزوسیانات استفاده شده ۲۰ mmol)

شماره آزمون	دما ($^{\circ}C$)	بازده (%)
۱	-۱۹۶	۰
۲	-۷۸	۰
۳	-۲۰	۰
۴	-۵	۳۳/۱۲
۵	۰	۳۳/۲۰
۶	۲۵	۳۳/۲۳
۷	۴۵	۰

کوپلیمریزاسیون برابر با ۳۳/۲۳٪ است، با افزایش زمان تا ۳ ساعت بازده واکنش تغییر چندانی نمی‌کند (۳۳/۰۴٪ در ۳ ساعت)، تا ۵ ساعت، بازده واکنش کاهش و در ۷ ساعت دوباره در همان حدود ۳۳٪ است. این نتیجه دور از انتظار نمی‌باشد، زیرا نشان داده شده است که پلیمریزاسیون و یا کوپلیمریزاسیون ایزوسیانات‌ها در حضور ترکیب‌های کاتالیست تیتانیوم به صورت رفت و برگشتی (تعادلی) بین پلیمر تولید شده و مونومر انجام می‌گیرد [۸]. در نمودار بازده بر حسب زمان در شکل ۳ از ۱ تا ۳ ساعت، بازده به تقریب ثابت و سرعت واکنش رفت و برگشتی تبدیل مونومر به پلیمر به تقریب برابر است ولی در ۵ ساعت سرعت واکنش برگشت تبدیل پلیمر به مونومر افزایش و سپس سرعت واکنش رفت تبدیل مونومر به پلیمر تا زمان ۷ ساعت افزایش یافته است. در زمان ۱ تا ۳ و ۵ تا ۷ ساعت واکنش در مرحله رفت پلیمریزاسیون و در زمان ۳ تا ۵ ساعت واکنش در حالت برگشتی تعادلی قرار دارد. بنابراین زمان مناسب برای واکنش کوپلیمریزاسیون برابر با ۱ ساعت است. برای اثبات رفتار تعادلی نشان داده شده با توجه به نمودار سنتتیک واکنش، آزمون گرانیوی ذاتی بر حسب زمان برای نمونه‌های ۱، ۳، ۵ و ۷ ساعت بررسی شده است. شکل ۳ این تغییرها را به صورت مشابهی بر روی گرانیوی فراورده‌ی کوپلیمر با زمان واکنش نشان داده است که با نتیجه به‌دست آمده از بازده واکنش و مرجع [۱۱] مطابقت دارد.

اثر میزان مونومر ایزوسیاناتی بر بازده واکنش

تأثیر مقدار مونومر ایزوسیانات در محیط واکنش بر مقدار نهایی رسوب کوپلیمر مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌گونه که در نتیجه‌های نمودار بازده بر حسب زمان (شکل ۳)، توضیح داده شد،



شکل ۳- نمودار بازده واکنش (علامت لوزی) و گرانیوی (علامت مثلث) کوپلیمریزاسیون بر حسب زمان در حضور کاتالیست $TiCl_4$ (دمای واکنش $25^{\circ}C$ ، نسبت $TiCl_4/PPO$ برابر با ۱، ۷ ml تولوئن و میزان فنیل ایزوسیانات ۲۰ mmol).

موجب گرانیوی و کاهش حلالیت PPO در تولوئن در دماهای پایین و یا کاهش فعالیت ماکرو آغازگر $PPO-TiCl_3$ در کئوردیناسیون با مونومرهای ایزوسیاناتی می‌شود. حلالیت پلی اتر در تولوئن دارای اثر مهمی بر بازده و وزن مولکولی فراورده‌ی نهایی کوپلیمریزاسیون است [۱۱]. بازده واکنش در دماهای بالاتر (۰، ۲۵ و $45^{\circ}C$) تغییری نشان نمی‌دهد، بنابراین در این پژوهش، واکنش در دمای محیط (حدود $25^{\circ}C$) انجام شده است.

بررسی سنتیک کوپلیمریزاسیون پلی اتر آمید با استفاده از مونومر فنیل ایزوسیانات در حضور کاتالیست $TiCl_4$

شکل ۳ نمودار بازده واکنش و گرانیوی ذاتی کوپلیمر را بر حسب زمان نشان می‌دهد. در مدت زمان ۱ ساعت، بازده

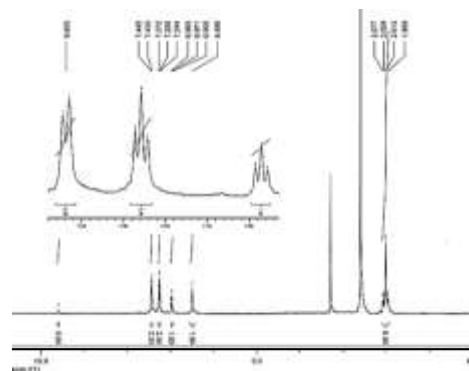
جدول ۳- اثر میزان مونومر فنیل ایزوسیانات بر مقدار محصول پایانی (زمان واکنش ۱ ساعت، دمای واکنش 25°C ، میزان پلی اتر 0.2 mmol ، نسبت TiCl_4/PPO برابر با ۱).

شماره واکنش	مونومر فنیل ایزوسیانات (mmol)	رسوب کوپلیمر خالص شده (g)
۱	۲۰	۰.۹۵۷۸
۲	۱۵	۰.۹۵۷۰
۳	۱۰	۰.۹۵۱۱
۴	۷	۰.۶۸۲۹
۵	۵	۰.۵۵۳۰
۶	۳	۰.۵۰۲۸
۷	۱	۰.۵۰۰۳

بررسی ساختار و شناسایی کوپلیمر پلی اتر - پلی آمید تولید شده

از PPO و فنیل ایزوسیانات در حضور TiCl_4

پس از به دست آوردن مقادیر مناسب از متغیرهای واکنش، ویژگی‌ها و ساختار دقیق نمونه کوپلیمر سنتز شده مورد بررسی قرار داده شد. در شکل ۴ طیف $^1\text{H NMR}$ نمونه حل شده در DMSO دوتره (آب‌دار) دیده می‌شود. پیک‌های دیده شده در نمودار، به طور خلاصه به همراه اطلاعات انتگرال و موقعیت در جدول ۴ آورده شده است. پیک‌های دیده شده در حدود 6.69 ppm و 2 ppm مربوط به بخش اتری است [۲۵، ۲۶]. پیک‌های سه‌تایی در 6.9 ppm مربوط به H پارا، پیک سه‌تایی در 7.2 ppm مربوط به H متا و پیک‌های دوتایی در 7.4 ppm مربوط به H اورتوی متصل به حلقه آروماتیک آمیدی است [۲۷]. پیک کوچک ظاهر شده در 9.65 ppm مربوط به گروه انتهایی N-H است [۲۸]. با استفاده از نسبت انتگرال‌ها (انتگرال یک هیدروژن در ساختار تکرار شونده پلیمر (هیدروژن a در ساختار پلی اتر و هیدروژن e در ساختار پلی آمید) به انتگرال یک هیدروژن گروه انتهایی (هیدروژن f)) مقدار m و n محاسبه شد (مقدار n برابر با $24/25$ و m برابر با ۲۵). با در نظر گرفتن وزن مولکولی واحد تکرار شوند اتر (120 g/mol) و وزن مولکولی واحد تکرار شونده آمید (122 g/mol) وزن مولکولی کوپلیمر برابر با 60.42 g/mol محاسبه می‌شود. با توجه به تقریب برابر بودن m و n نسبت قطعه‌ها $50:50$ است. بنابراین کوپلیمر دو قطعه‌ای پلی اتر - پلی آمید با وزن مولکولی به تقریب 60.42 g/mol در حضور کاتالیست TiCl_4 سنتز شده است. وزن مولکولی به دست آمده از محاسبه‌های $^1\text{H NMR}$

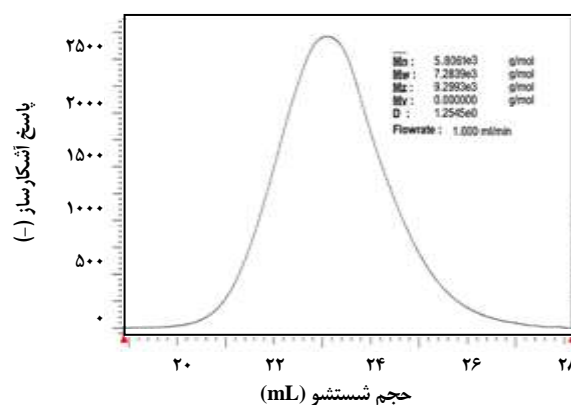
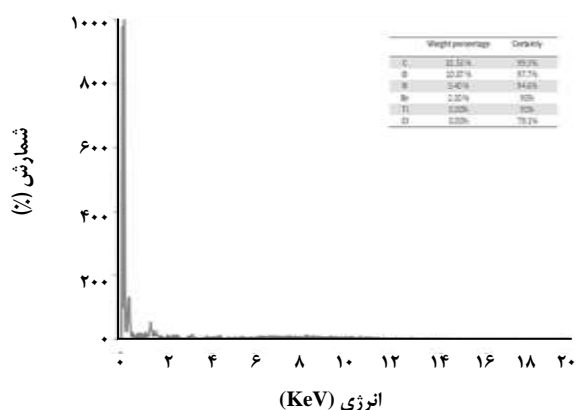


شکل ۴- طیف $^1\text{H NMR}$ کوپلیمر بلاک آمید اتر سنتز شده در حضور TiCl_4 (دمای واکنش 25°C ، زمان واکنش ۱ ساعت، نسبت TiCl_4/PPO برابر با ۱، 7 mL حلال تولوئن، میزان پلی اتر 0.2 mmol و میزان فنیل ایزوسیانات 20 mmol).

کوپلیمریزاسیون کئوردیناسیون به صورت رفت و برگشتی انجام می‌گیرد و مقدار مونومر تأثیر مهمی بر واکنش تعادلی به دست آمده دارد [۷، ۸]. در جدول ۳ کاهش میزان مونومر ایزوسیاناتی از 20 تا 10 mmol تأثیر چندانی بر مقدار رسوب کوپلیمر پایانی نداشته است. اما از 10 تا 1 mmol میزان مونومر در دسترس واکنش با توجه به حجم حلال 7 mL و سایر شرایط واکنش، کاهش یافته است. بنابراین واکنش کئوردیناسیون پلی اتر با فنیل ایزوسیانات به میزان مونومر وابسته است. در صورتی که غلظت مونومر در محیط واکنش تغییر کند، همه متغیرهای واکنش باید دوباره مورد آزمون قرار گیرد.

جدول ۴- ویژگی‌های و تحلیل طیف $^1\text{H NMR}$ نمونه کوپلیمر سنتز شده از PPO و مونومر فنیل ایزوسیانات.

موقعیت پیک (ppm)	انتگرال پیک	تعداد هیدروژن در واحد ساختاری	علامت
۶،۶۹۶	۱،۹۴	۲	a
۱،۹۵۹-۲،۰۷۷	۶،۸۰	۶	b
۷،۴۳۰-۷،۴۴۵	۲،۳۳	۲	c
۷،۲۴۴-۷،۲۷۲	۲،۳۴	۲	d
۶،۹۵۶-۶،۹۸۵	۱	۱	e
۹،۶۰۰	۰،۰۴	۱	f



شکل ۶- آزمون EDX کوپلیمر پلی (اتر) - قطعه - پلی (آمید) سنتز شده در حضور TiCl_4 .

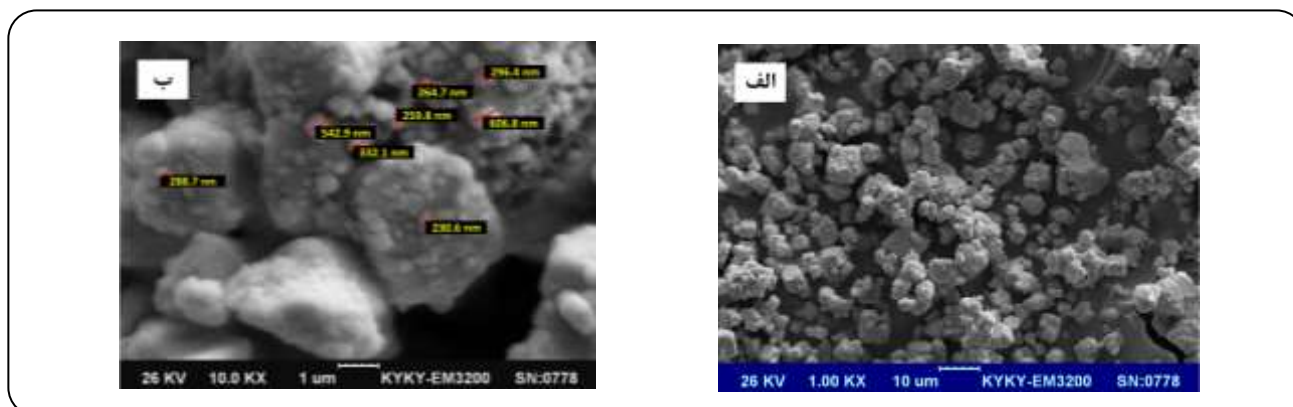
شکل ۵- نمودار GPC کوپلیمر آمیدی اتری سنتز شده از فنیل ایزوسیانات و پلی اتر در حضور TiCl_4 .

بررسی شکل، اندازه و ویژگی‌های فیزیکی ذره‌های ساخته شده از کوپلیمر پلی (اتر) - قطعه - پلی (آمید)

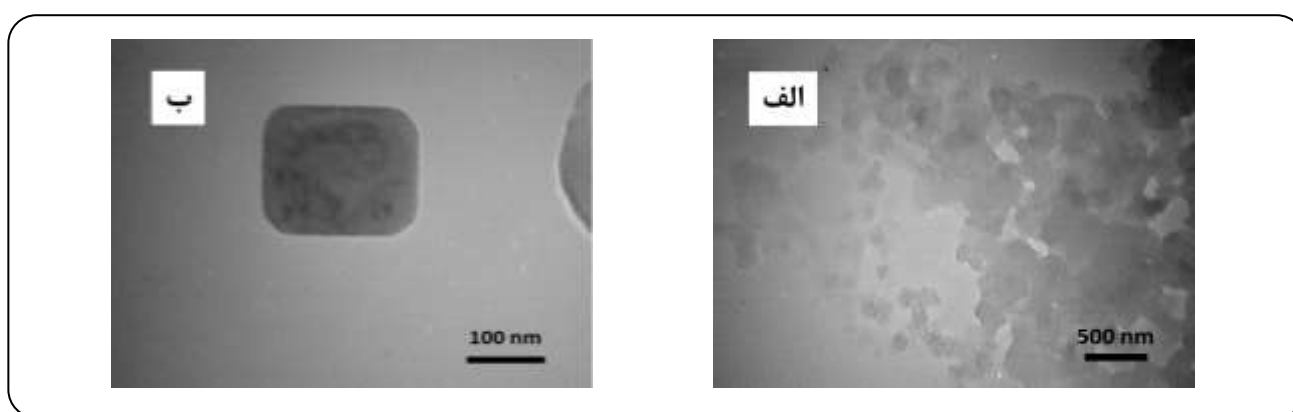
برای ساخت ذره‌ها از کوپلیمر آمیدی اتری آروماتیک، پودر کوپلیمر سنتز شده در نیتروژن مایع آسیاب و از ذره‌های کوپلیمر تصویرهای میکروسکوپ نوری، SEM و TEM تهیه شد (شکل‌های ۷ و ۸). استفاده از آسیاب مکانیکی در نیتروژن مایع (-196°C)، یکی از روش‌های ساخت ذره‌های کوچک‌تر از ذره‌ها با اندازه‌های بزرگ‌تر می‌باشد [۲۹]. آسیاب نمودن به هدف جداسازی ذره‌ها از یک‌دیگر و رسیدن به ذره‌های با اندازه‌های کوچک‌تر انجام گرفت. برای تعیین بهترین نتیجه برای دستیابی به اندازه ذره‌های کوچک‌تر،

با نتیجه آزمون تعیین وزن مولکولی توسط GPC تطابق خوبی نشان داده است، (شکل ۵).

حضور میزان کمی از کاتالیست و یا ناخالصی دیگر در فرآورده‌ی پایانی بر محاسبه‌های مربوط به شناسایی تأثیرگذار است. بنابراین به منظور بررسی خلوص فرآورده به دست آمده و احتمال حضور مقداری از کاتالیست در فرآورده‌ی پایانی از آزمون EDX استفاده شده است (شکل ۶). همان‌گونه که دیده می‌شود، عناصر مربوط به کاتالیست، اعم از Ti، Cl در فرآورده‌ی خالص شده موجود نمی‌باشد، که این نشان دهنده خلوص فرآورده‌ی پایانی است.



شکل ۷ - تصاویرهای SEM ذره‌های کوپلیمر پلی اتر - پلی فنیلن ایزوسیانات پس از ۲ ساعت آسیاب با بزرگنمایی (الف) ۱۰۰۰ برابر، (ب) ۱۰۰۰۰ برابر.



شکل ۸ - تصویر TEM (الف) مجموعه‌ای از ذره‌های مکعبی کوپلیمر پلی اتر - قطعه - پلی فنیلن ایزوسیانات پس از ۲ ساعت آسیاب با مقیاس ۵۰۰ nm، (ب) تصویر ذره کوپلیمر سنتز شده با مقیاس ۱۰۰ nm.

به طور کلی نیروهای بین ذره‌های یک ماده عبارت است از: پل جامد^(۲)، پل مایع^(۳)، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی یا اتمی، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و قفل‌شدگی مکانیکی^(۴) ذره‌های در هم [۳۰]. بنابراین چسبندگی ذره‌ها پس از ساییدن و جداسازی ذره‌ها، یک و یا ترکیبی از عامل‌های یاد شده می‌باشد. افزایش زمان آسیاب بیشتر از ۲ ساعت دوباره به چسبندگی و تشکیل ذره‌های بزرگ‌تر می‌انجامد. برای دست‌یابی و دیدن کوچک‌ترین اندازه نهایی ذره‌های کوپلیمر، ذره‌های آسیاب شده در مدت زمان ۲ ساعت، ۳۰ دقیقه تحت امواج مافوق صوت قرار داده شدند و تصویرهای TEM از آن‌ها تهیه شد (شکل ۸). در تصویرهای TEM، ریز ذره‌ها با اندازه نزدیک به ۱۰۰ nm دیده شد. به طور معمول شکل‌های پیچیده و منظم ذره‌های پلیمری با استفاده از روش‌هایی مانند کشیدن ذره‌های کروی برای دست‌یابی

نخست اندازه اولیه ذره‌ها با میکروسکوپ نوری بررسی شد (متوسط اندازه ذره‌ها در حدود ۱ mm) و سپس مدت زمان آسیاب تا ۲ ساعت افزایش یافت و اندازه و شکل ذره‌ها با SEM مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۷). همان‌گونه که دیده می‌شود، ذره‌های به‌دست آمده از کوپلیمر در مدت زمان آسیاب ۲ ساعت، دارای اشکال به تقریب منظم مکعب مانند و با اندازه زیر ۱۰ μm هستند. این نتیجه با افزایش بلورینگی و نظم ناحیه‌ای به دست آمده از اتصال قطعه آمیدی به پلی اتر مطابقت دارد، زیرا بررسی پلی اتر نشان داد که این پلیمر به صورت بی‌شکل^(۱) است (شکل ۹). بنابراین اشکال مربعی به دلیل اتصال قطعه پلی آمید به بخش اتری است. در بررسی تصویرهای SEM ذره‌های به دست آمده از کوپلیمر، ذره‌های کوچک‌تر مشاهده شد که به دلیل نیروی چسبندگی بین ذره‌ها، بر روی سطح ذره‌های بزرگ‌تر چسبیده شده‌اند.

(۱) Amorph

(۲) Solid bridge

(۳) Liquid bridge

(۴) Mechanical inter locking

به طور خلاصه روند محاسبه این اندیس‌ها عبارت است از:
 ۱- مشخص کردن پیک‌ها، ۲- مشخص کردن $\sin^2\theta$ برای هر پیک،
 ۳- محاسبه $\sin^2\theta/\sin^2\theta_{\min}$ و ضرب کردن حاصل آن با عددهای صحیح ۴- انتخاب نتیجه‌هایی از مرحله پیش که حاصل آن $h^2+k^2+l^2$ آن صحیح باشد ۵- مقایسه نتیجه‌های مقدارهای $h^2+k^2+l^2$ به دست آمده از $h^2+k^2+l^2$ با مقدارهای مجاز $h^2+k^2+l^2$ برای شبکه‌های بلوری ۶- محاسبه پارامتر شبکه (به منبع معرفی شده مراجعه نمایید). در این محاسبه‌ها از فرمول تعیین پارامتر شبکه (معادله ۲) استفاده شده است:

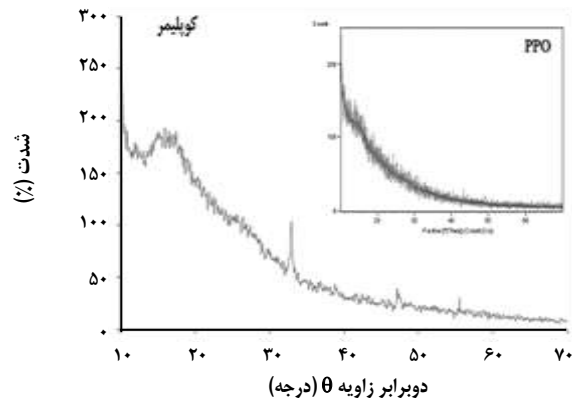
$$a' = d_{hkl} / \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2)$$

و از فرمول شرر (معادله ۳) برای تعیین اندازه مناطق بلوری استفاده شده است:

$$\alpha = K\lambda / (FWHM)\cos\theta \quad (3)$$

در این رابطه‌ها، a' پارامتر شبکه برای هر پیک، d_{hkl} اندازه فاصله بین صفحه‌های بلوری، hkl اندیس‌های میلر، K فاکتور شکل به طور معمول برابر با یک در نظر گرفته می‌شود، λ طول موج پرتو ایکس که برابر با 1.78901 \AA است، $FWHM$ عرض پیک بر حسب رادیان، θ زاویه براگ و α متوسط اندازه مناطق بلوری است. نتیجه‌های محاسبه‌ها در جدول ۵ آورده شده است.

همان‌گونه که دیده می‌شود، مقدارهای a' برای هر سه پیک به تقریب برابر است. هنگامی که این مقادارها تا این اندازه به یکدیگر نزدیک باشند، شبکه مورد نظر از نوع مکعب ساده^(۱) تخمین زده می‌شود [۳۳]. بنابراین متوسط پارامتر شبکه برای ذره‌های ساخته شده از کopolymer برابر با 3.21301 \AA و شبکه مکعب ساده را پیشنهاد می‌نماید. به منظور بررسی ویژگی‌های گرمایی ذره‌ها کopolymer سنتز شده از آزمون DSC استفاده شد، شکل ۱۰. پیک‌های نشان داده شده در نمودار DSC با کopolymer سنتز شده همخوانی دارد. به طوری که پیک‌های نشان داده شده در حدود 84.26°C و 126.06°C به ترتیب در ارتباط با دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و دمای ذوب (T_m) قطعه آمیدی و پیک نشان داده شده در 164.39°C مربوط به T_g قطعه اتری است. T_g همopolymer اتری به تنهایی برابر با 173°C است که به دلیل کopolymerیزاسیون با بخش آمیدی با T_g پایین‌تر، به 164.39°C منتقل شده است. انتقال T_g پلی اتر به دمای پایین‌تر همراه با کopolymer شدن با بخش آمیدی، نتیجه اتصال دو بخش آمیدی



شکل ۹ - آزمون XRD نمونه همopolymer پلی اتر و ذرات کopolymer سنتز شده از فنیل ایزوسیانات و پلی اتر در حضور TiCl_4 (مدت زمان آسیاب ۲ ساعت).

به ذره‌های کشیده همراه با فرایند گرم کردن، حل نمودن و جامد نمودن قابل دست‌یابی است [۳۱]. اما شکل ذره‌های کopolymer سنتز شده در این پژوهش، تنها با آسیاب نمودن و جدا کردن ذره‌ها از یکدیگر به صورت مکعبی دیده شده است، که این امر می‌تواند ریشه در ریخت ساختار کopolymer سنتز شده داشته باشد. به طور معمول ریخت ساختار و شکل ذره‌ها با شکل‌های به تقریب منظم که دارای درجه‌ای از بلورینگی هستند، به شبکه بلوری آن‌ها ارتباط داده می‌شود [۳۲]. بنابراین آزمون XRD برای ذره‌های مکعبی شکل کopolymer سنتز شده مورد بررسی قرار داده شده است (شکل ۹).

طیف XRD در 2θ برابر با 32.8986° ، 47.3299° و 55.4821° پیک تیز نشان داده است. با توجه به این امر که پلی اتر استفاده شده در کopolymerیزاسیون پلیمری بی‌شکل است که در این ناحیه‌های پیک تیز نشان نمی‌دهد، پیک‌های ظاهر شده مربوط به بخش آمیدی کopolymer است. پیک پهن نشان داده شده از 10° تا 20° مربوط به هم‌پوشانی بخش بی‌شکل پلی اتر با پیک‌های ریز قطعه آمیدی است. پلیمر فنیل ایزوسیانات (پلی آمید یا پلی ایزوسیانات) به دو صورت بی‌شکل و بلوری سنتز می‌شود، که پلی فنیل ایزوسیانات بلوری، پیک‌های تیزی در نمودار XRD نشان می‌دهد [۲۲، ۲۴]. درصد بلورینگی با استفاده از نرم‌افزار Origin محاسبه شده و برابر با 17.37% است. با استفاده از داده‌های آزمون XRD، اندیس‌های میلر بخش‌های بلوری ظاهر شده در کopolymer مورد محاسبه قرار گرفت. برای محاسبه اندیس‌های میلر از منبع مربوط به تعیین این اندیس‌ها استفاده شد [۳۳].

(۱) Simple cubic

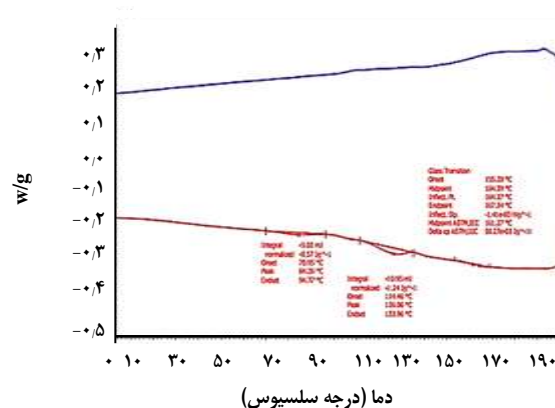
جدول ۵ - محاسبه‌های مربوط به آزمون XRD کوپلیمر سنتز شده از فنیل ایزوسیانات و پلی اتر در حضور $TiCl_4$.

شدت پیک (-)	α (Å)	a' (Å)	FWHM	d (Å)	صفحات بلوری	hkl	2θ
۱۰۰/۱۰۰	۵,۲۱۴۸۷	۳,۱۵۸۹۴	۰,۳۵۷۷	۳,۱۵۸۹۴	[۱۰۰]	۱۰۰	۳۲,۸۹۸۶
۲۵/۸۵	۴,۸۲۱۶۸	۳,۱۵۱۶۲	۰,۴۰۵۱	۲,۲۲۸۵۳	[۱۱۰]	۱۱۰	۴۷,۲۳۹۹
۷,۱۰	۳,۶۷۶۵۰	۳,۳۲۸۴۹	۰,۵۴۹۸	۱,۹۲۱۷۰	[۱۱۱]	۱۱۱	۵۵,۴۸۲۱

که به ترتیب در ارتباط با سردسازی و رسیدن به T_g بخش اتری و دمایی بلورینگی (T_c) بخش آمیدی است.

نتیجه گیری

در این پژوهش برای اولین بار کوپلیمر اتر آمید، پلی فنیلن اکسید - قطعه - پلی فنیل ایزوسیانات از روش کتوردیناسیون در حضور کاتالیست $TiCl_4$ سنتز شد. بیشترین بازده واکنش در زمان ۱ ساعت، دمایی $25^\circ C$ ، نسبت کاتالیست به پلی اتر ۱:۱ و مقدار حلال ۷ mL به دست آمد. نتیجه‌های شناسایی کوپلیمر سنتز شده، نشان داد که ساختار کوپلیمر به صورت دو قطعه‌ای است و وزن مولکولی برابر با 5806 g/mol دارد. بلورینگی کوپلیمر برابر با ۱۷٪، شبکه بلوری کوپلیمر به صورت مکعبی ساده و صفحه‌های بلوری به صورت [۱۰۰]، [۱۱۰] و [۱۱۱] محاسبه شد. بررسی گرمایی کوپلیمر دو انتقال دمایی مربوط به بلاک آمیدی در حدود $84^\circ C$ و $126^\circ C$ و یک انتقال مربوط به بلاک اتری در $164^\circ C$ نشان داد. تصویرهای SEM و TEM ذره‌های مکعبی کوپلیمر با اندازه‌هایی از $10 \mu m$ تا حدود 100 nm را نشان داد. بنابراین، سنتز کوپلیمر پلی فنیلن اکسید - قطعه - پلی فنیل ایزوسیانات و ساخت ذره‌های آن توسط روش مکانیکی به هدف استفاده از این ذره‌ها در ماتریس‌های پلیمری دیگر برای استفاده از ویژگی‌های کوپلیمرهای اتری آمیدی، کاهش هزینه‌ها و افزایش سازگاری میسر است.



شکل ۱۰ - آزمون DSC رفت و برگشتی کوپلیمر سنتز شده از ذره‌های پلی اتر و فنیل ایزوسیانات در حضور $TiCl_4$ (مدت زمان آسیاب ۲ ساعت).

واتری با یکدیگر است. در صورتی که پلیمری تنها دمایی T_g نشان دهد، پلیمری بی‌شکل و در صورتی که هم T_m و هم دمایی T_g نشان دهد پلیمری با چند درصد بلورینگی است [۳۴]. دو دمایی انتقال در $84.26^\circ C$ و $126.06^\circ C$ مربوط به انتقال‌های دمایی بخش آمیدی سنتز شده از فنیل ایزوسیانات است و نشان می‌دهد که بخش سنتز شده از فنیل ایزوسیانات دارای مناطق بلوری است (بلورینگی توسط XRD بررسی شده است) و دمایی ذوب در $126.06^\circ C$ نشان‌دهنده ذوب قسمت‌های بلوری است. در نمودار برگشت، دو انتقال در حدود $164^\circ C$ و $102^\circ C$ دیده می‌شود

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶، ۲، ۳۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶، ۷، ۲۴

مراجع

- [1] Hino K., Maeda K., Okamoto Y., *Synthesis and Structure of Poly (phenyl isocyanate)s Bearing an Optically Active Alkoxy Group*, *J. Phys. Org. Chem.*, **13**: 361-367 (2000).
- [2] Mayer S., Zentel R., *Chiral Poly Isocyanates, a Special Class of Helical Polymers*, *Prog. Polym. Sci.*, **26**: 1973-2013 (2001).

- [3] Sakai R., Satoh T., Kakuchi R., Kaga H., Kakuchi T., [Macromolecular Helicity Induction for Novel Optically Inactive Poly \(phenyl isocyanate\) Bearing Crown Ether Based on the Host-Guest Complexation](#), *Macromol.*, **36**: 3709-3713 (2003).
- [4] Matsuo Y., Konno R., Ishizone T., Goseki R., Hirao A., [Precise Synthesis of Block Polymers Composed of Three or More Blocks by Specially Designed Linking Methodologies in Conjunction with Living Anionic Polymerization System](#), *Polym.*, **5**: 1012-1040 (2013).
- [5] Maeda K., Wakasone S., Shimomura K., Ikai T., Kanoh S., [Chiral amplification in polymer Brushes Consisting of Dynamic Helical Polymer Chains Through the Long-Range Communication of Stereochemical Information](#), *Macromol.*, **47**: 6540-6546 (2014).
- [6] Bhatt M.P., Du J., Rainbolt E.A., Pathirana T.M.S.K., Huang P., Reuther J.F., Novak B.M., Biewer M.C., Stefan M.C., [A Semiconducting Liquid Crystalline Block Copolymer Containing Regioregular poly-\(3-hexylthiophene\) and Nematic Poly \(n-hexyl isocyanate\) and Its Application in Bulk Heterojunction Solar Cells](#), *J. Mater. Chem. A.*, **2**: 16148-16156 (2014).
- [7] Patten T. E., Novak B. M., [Organotitanium \(Iv\) Compounds as Catalysts for the Polymerization of Isocyanate: the Polymerization of Isocyanates with Functionalized Side Chains.](#), *Macromol.*, **26**: 436-439 (1993).
- [8] Patten T.E., Novak B.M., [Living Titanium \(IV\) Catalyzed Coordination Polymerization](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **113**: 5065-5066 (1991).
- [9] Koeckelberghs G., Beylen M.V., Samyn C., [Synthesis of New Polyisocyanates.](#), *Eur. Polym. J.*, **37**: 1991-1996 (2001).
- [10] Usanmaz A., Cevik N.N., [Anionic Polymerization with Complex base.I. Polymerization of Phenyl Isocyanate.](#), *J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem. A.*, **38**: 559-576 (2001).
- [11] Wu J., Pearce E. M., Kwei T.K., [A Novel Rod-Coil block Copolymer and Its Compatible Blends](#), *Macromol.*, **34**: 1828-1836 (2001).
- [12] Yoshida K., Satomi T., Ishii T., Dobashi T., [Thermal Properties and Dielectric Relation of a Multi -Component Poly \(ether-co-amide\) Based on Polyamide -12](#), *Polym. Int.*, **65**: 1217-1220 (2016).
- [13] Wang L., Dong X., Zhu P., Zhang X., Liu X., Wang D., [High Elasticity and Corresponding Microstructure Origin of Novel Long Chain poly\(amide-block-ether\) Filament Fibers](#), *Eur. Polym. J.*, **90**: 171-182 (2017).
- [14] Jauzein T., Huneault M. A., Heuzey M. C., [Crystallinity and Mechanical Properties of Polylactide/Ether-Amide Copolymer Blends](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**: 44677-44687 (2017).
- [15] Aburabie J., Peinemann K. V., [Crosslinked Poly\(ether block amide\) Composite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration Applications](#), *J. Membr. Sci.*, **523**: 264-272 (2017).
- [16] Prasad N.S., Molik S., Bohra S., Rani K.Y., Sridhar S., [Solvent Resistant Chitosan/ poly\(ether-block-amide\) Composite Membrane for Pevaporation of n-methyl-2-pyrrolidone/water Mixtures](#), *Carbohydr. Polym.*, **136**: 1170-1181 (2016).

- [17] Behmadi H., Aryannezhad M., Saadati S.M., Poormorteza N., Moghaddam Z.M., [Synthesis and Characterization of Novel Photoactive Poly\(ether-amide\)s Based on Highly Substituted Phenanthrimidazole](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, Article in Press (2019).
- [18] Habaue S., Iwai S., Kubo H., Nagura K., Watanabe T., Muraki Y., Tsutsui Y., [Synthesis of poly\(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide\) Derivatives Containing Hydroxyl and Amino Groups by Oxidative Coupling Copolymerization](#), *React. Funct. Polym.*, **83**: 49–53 (2014).