

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ
 الْحَمْدُ لِلّٰهِ الَّذِیْ
 بَدَا لَنَا هٰذَا
 وَآخِرُ نِعْمَتِ اللّٰهِ
 عَلَیْنَا هٰذَا
 الْيَوْمَ

12/12/2012
 59/12/12
 12/12/12

تاریخ:
شماره:
پرونده:


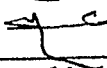
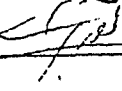
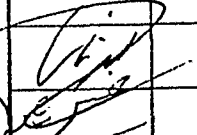


*** صورتجلسه دفاع از رساله دکتری ***

جلسه ارزیابی رساله ^{مختم} شهرام مهدی پور عطاشی فرزند مهدی
دارای شناسنامه شماره ۱۸۳۴ صادره از تهران متولد ۱۳۴۶
دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی گرایش شیمی آلی

با عنوان: سنتز و شناسایی پلی آمیدها و پلی ایمیدهای آروماتیک

به راهنمایی آقای دکتر مهدی باریکانی و مشاورت آقای دکتر جواد عزیزیان و دکتر احمد بنی هاشمی طبق دعوت قبلی در تاریخ ۲۸/۲/۱۵ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت داوران و با عنایت به ماده ۲۱، ۲۲ و ۲۳ و تبصره های مربوطه، مندرج در آئین نامه دوره دکتری مورخ ۱۳۷۲/۱۲/۸، رساله مزبور با نمره ۱۹/۳ (نوزده و سه دهم) و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

هیأت داوران:

سمت داوری	نام و نام خانوادگی	درجه دانشگاهی	امضاء
۱- استاد راهنما	مهدی باریکانی	دانشیار	
۲- استا مشاور	جواد عزیزیان	استاد	
۳- استاد مشاور	احمد بنی هاشمی	استاد	
۴- داور از دانشگاه	—		
۵- داور از دانشگاه	—		
۶- داور خارج از دانشگاه	بهمن تمامی	استاد	
۷- داور خارج از دانشگاه	عیسی یآوری	استاد	
۸- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	علیرضا فخاری زواره	استادیار	



دانشگاه شهید بهشتی

دانشکده علوم

پایان نامه جهت دریافت درجه دکتری شیمی آلی

عنوان:

سنتز و شناسایی پلی آمیدها و پلی ایمیدهای آروماتیک نوین

استاد راهنما:

دکتر مهدی باریکانی

استادان مشاور:

دکتر جواد عزیزیان

دکتر احمد بنی هاشمی

4302

نگارش:

شهرام مهدی پور عطایی

اردیبهشت ماه ۱۳۷۸

تقدیم بہ :

مادرم

و

روح پر فتوح پدرم

تشکر و قدر دانی :

از جناب آقای دکتر مهدی باریکانی که راهنمایی این پروژه را عهده‌دار بوده و همواره مساعده‌های لازم را مبدول داشته‌اند.

از جناب آقای دکتر جواد عزیزیان و جناب آقای دکتر احمد بنی هاشمی که از مشاوره ایشان برخوردار بوده‌ام.

از دوستان عزیزم دکتر حمید یگانه و مهندس مازیار نوری که همکاری و همفکری آنها در پیشبرد پروژه نقش اساسی داشته است. همچنین از مهندس سید محمد محقق و مهندس محمد برمر و سایر دوستان در پژوهشگاه پلیمر ایران که صمیمانه مرا یاری کرده‌اند.

از پژوهشگاه پلیمر ایران که امکان انجام تحقیقات را فراهم آورد.

چکیده

هدف از اجرای این پژوهش، سنتز و شناسایی پلی‌ایمیدها و پلی‌آمیدهای آروماتیک و بررسی خواص آنها بوده است. بدین ترتیب که در بخش اول پروژه از دی‌آمین "تری‌متوپریم" بعنوان منومر استفاده شد. فعال کردن این دی‌آمین در محل واکنش به طریق سیلیل دار کردن و واکنش آن با دی‌انیدریدهای آروماتیک و دی‌اسیدکلریدهای آروماتیک منجر به تهیه پلی‌ایمیدها و پلی‌آمیدهای آروماتیک نوین با حلالیت مناسب گردید که حلالیت آنها از وجود گروه‌های اتری و گروه معلق حجیم ناشی می‌شود. این امر تأثیر بسزایی در قابلیت فراورش پلیمرها دارد.

در بخش دوم از دی‌ایزوسیاناتهای نظیر ۴،۱- فنیلن دی‌ایزوسیانات و ۱،۵- نفتالن دی‌ایزوسیانات و همچنین ترانس ۴،۱-سیکلوهگزان دی‌ایزوسیانات برای تهیه پلی‌ایمیدها و پلی‌آمید-ایمیدها استفاده شد. مزیت استفاده از دی‌ایزوسیاناتها بجای دی‌آمینها سادگی واکنش پلیمریزاسیون و ملایم‌تر بودن شرایط واکنش و تشکیل گاز کربن دی‌اکسید بعنوان محصول جانبی واکنش است.

در بخش سوم پروژه، دو دی‌ایزوسیانات جدید که شامل گروه‌های متیلنی و پیش ساختار ایمیدی بودند طراحی و سنتز گردیدند. هدف از تهیه چنین ایزوسیاناتهایی این بود که علاوه بر پایداری حرارتی، حلالیت مناسبی در پلی‌ایمیدها ایجاد شود. بدین ترتیب از واکنش این دی‌ایزوسیاناتها با دی‌انیدریدهای آروماتیک، پلی‌ایمیدهایی با خواص حرارتی و حلالیت عالی تهیه شدند.

در بخش چهارم پروژه، دی‌ایزوسیانات جدیدی سنتز گردید که علاوه بر پیش ساختار ایمیدی و گروه‌های متیلنی، از فعالیت نوری برخوردار بود. واکنش این دی‌ایزوسیانات با دی‌انیدریدهای آروماتیک منجر به تهیه پلی‌ایمیدهایی گردید که فعال نوری بودند. ضمن اینکه از مقاومت حرارتی و حلالیت مناسبی برخوردار بودند.

در بخش پنجم پروژه، سنتز سولفون اتر دی‌آمین جدید مورد نظر قرار گرفت تا با توجه به حضور گروه سولفون و گروه اتری، علاوه بر حفظ خواص و پایداری حرارتی مناسب در

پلیمرهای حاصله حلالیت پلیمرها نیز بهبود یابد. بدین منظور دی‌آمین تهیه شده با دی‌انیدریدهای آروماتیک و دی‌اسید کلریدهای آروماتیک واکنش داده شد و پلی‌ایمیدها و پلی‌آمیدهای نوین و مناسبی تهیه شدند.

کلیه منومرها و پلیمرهای تهیه شده با روشهای طیف‌سنجی شناسایی شده‌اند و خواص گرمایی پلیمرها با استفاده از تکنیکهای مختلف آنالیز گرمایی مورد بررسی قرار گرفت ضمن اینکه خواص فیزیکی پلیمرها نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: پلی‌ایمید، پلی‌آمید، دی‌آمین، دی‌ایزوسیانات، دی‌انیدرید، دی‌اسید کلرید، پلیمرهای مقاوم حرارتی.

فهرست مطالب

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
فهرست علائم اختصاری	د.....
فهرست جداول	ه.....
فهرست شکلاها	ز.....
فصل اول - مقدمه	۱.....
پلیمرهای مقاوم حرارتی	۲.....
فصل دوم - تئوری	۹.....
۱-۲- پلی آمیدهای آروماتیک	۱۰.....
۱-۱-۲- واکنش پلیمرشدن تراکمی دی آمین و دی اسید کلرید در محلول	۱۰.....
۲-۱-۲- واکنش پلیمرشدن تراکمی دی آمین و دی اسید از طریق فسفریله کردن یا عوامل فعال کننده فسفردار	۱۲.....
۳-۱-۲- واکنش پلیمرشدن تراکمی دی آمین سایلیله شده بادی اسید کلرید	۱۴.....
۴-۱-۲- واکنش پلیمرشدن تراکمی در سطح مشترک دی آمین و دی اسید کلرید	۱۵.....
۵-۱-۲- واکنش دی ایزوسیاناتها با دی کربوکسیلیک اسیدها	۱۶.....
۶-۱-۲- خواص پلی آمیدها	۱۷.....
۲-۲- پلی ایمیدهای آروماتیک	۲۰.....
۱-۲-۲- مقدمه	۲۰.....
۲-۲-۲- سنتز پلی ایمیدها	۲۱.....
۳-۲-۲- روشهای متداول در تهیه پلی ایمیدها	۲۱.....
الف - روش استفاده از پلی آمیک اسید (روش سنتز دو مرحله ای)	۲۱.....
ب - روش تک مرحله ای جهت سنتز پلی ایمیدها	۴۴.....

- ۴۵ نتایج ۴-۲-۲
- ۴۷ سایر روشهای سنتزی جهت تهیه پلی ایمیدها ۵-۲-۲
- ۴۷ الف - پلیمریزاسیون دی ایزوسیاناتها و دی انیدریدها
- ۵۳ ب - پلیمریزاسیون جانشینی نوکلئوفیلی آروماتیکی
- ۵۵ ج - واکنشهای تبدالی
- ۵۷ د - پلیمریزاسیون تتراکربوکسیلیک اسیدها و دی آمینها
- ۶۱ ۶-۲-۲ - رابطه ساختمان - خواص در پلی ایمیدهای خطی آروماتیک
- ۶۳ ۷-۲-۲ - کاربرد پلی ایمیدها

فصل سوم: فعالیتهای تحقیقاتی ۶۴

۱-۳- اهداف انجام پروژه تحقیقاتی ۶۵

۲-۳- بخش تجربی ۶۷

الف - مواد شیمیایی ۶۷

ب - دستگاهها ۶۹

۳-۳- سنتز و شناسایی پلی آمیدها و پلی ایمیدهای آروماتیک نوین

از طریق سایلیله کردن تری متوپریم در محل واکنش ۷۰

۱-۳-۳- بحث و نتیجه گیری ۷۳

۲-۳-۳- سنتز پلی آمیدها ۷۳

۳-۳-۳- سنتز پلی ایمیدها ۷۴

۴-۳- تهیه و شناسایی پلی ایمیدها و پلی آمید-ایمیدها از دی ایزوسیاناتها ۷۵

۱-۴-۳- بحث و نتیجه گیری ۸۱

۲-۴-۳- سنتز ترکیبات مدل ۸۱

۳-۴-۳- سنتز پلیمرها ۸۲

۵-۳- سنتز و شناسایی پلی ایمیدهای محلول و پایدار حرارتی

جدید با استفاده از دی ایزوسیاناتهای نوین ۸۲

۸۷	۳-۵-۱- بحث و نتیجه‌گیری
۸۷	۳-۵-۲- سنتز منومرها
۸۸	۳-۵-۳- تهیه پلی‌ایمیدها
۸۹	۳-۶-۱- سنتز و شناسایی پلی‌ایمیدهای فعال نوری و پایدار حرارتی نوین
۹۲	۳-۶-۱- بحث و نتیجه‌گیری
۹۲	۳-۶-۲- سنتز منومر
۹۳	۳-۶-۳- سنتز پلی‌ایمیدها
	۳-۷-۱- تهیه، شناسایی و بررسی خواص حرارتی آریلین
۹۴	سولفون اتر پلی‌ایمیدها و پلی‌آمیدهای نوین
۹۸	۳-۷-۱- بحث و نتیجه‌گیری
۹۹	۳-۷-۲- سنتز منومر
۹۹	۳-۷-۳- سنتز پلی‌ایمیدها
۱۰۰	۳-۷-۴- سنتز پلی‌آمیدها
۱۰۱	مراجع
۱۱۱	ضمائم طیفی
۱۵۳	چکیده انگلیسی

فهرست علائم اختصاری

APD : آسپارتیک اسید- فتالیک انیدرید دی ایزوسیانات

AUA 11 : ۱۱- آمینو آندکانوئیک اسید

BTDA : بنزوفنون تتراکربوکسیلیک دی انیدرید

CHDI : ترانس -۴،۱- سیکلو هگزان دی ایزوسیانات

DMAc : دی متیل استامید

DMF : دی متیل فرمامید

DMSO : دی متیل سولفو کسید

DSC : گرماسنجی پویشتی تفاضلی

DTG : وزنی گرمایی تفاضلی

6FDA : هگزا فلئورو ایزوپروپیلیدین دی فتالیک انیدرید

IPC : ایزو فتالوئیل کلرید

NDI : ۵،۱- نفتالن دی ایزوسیانات

NMP : N-متیل -۲- پیرو لیدون

PMDA : پیرو ملیتیک دی انیدرید

PPDI : ۴،۱- فنیلن دی ایزوسیانات

SED : سولفون اتر دی آمین

Tg : دمای تبدیل شیشه ای

TGA : تجزیه وزنی گرمایی

THF : تترا هیدرو فوران

TMP : تری متو پریم

TMSCI : تری متیل کلرو سیلان

TPC : تر فتالوئیل کلرید

فهرست جداول

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
۱-۱- طبقه بندی پلیمرهای مقاوم حرارتی از نظر ساختار.....	۵
۲-۱- کاربردهای صنعتی پلیمرهای مقاوم حرارتی.....	۹
۳-۱- ترکیب ایزومری پلی آمیک اسیدها.....	۲۵
۴-۱- دی انیدریدهایی که بصورت تجاری قابل تهیه می باشند.....	۲۷
۵-۱- ثابت سرعت پلیمریزاسیون دی آمینها با PMDA و BTDA.....	۲۸
۱-۲- مشخصات مواد شیمیایی.....	۶۷
۲-۲- مشخصات پلی آمیدها و پلی ایمیدهای حاصل از واکنش تری متوپریم.....	۷۱
۳-۲- مقادیر T_0 ، T_{10} و T_{max} در مورد پلیمرهای حاصل از واکنش تری متوپریم.....	۷۲
۴-۲- مشخصات پلی ایمیدها و پلی آمید-ایمیدهای تهیه شده از PPDI، NDI و CHDI.....	۷۷
۵-۲- مقادیر T_g ، T_0 ، T_{10} ، T_{max} و مقدار پلیمر باقی مانده در دمای 600°C حاصل از واکنش PPDI، NDI و CHDI.....	۷۹
۶-۲- بررسی حلالیت پلیمرهای حاصل از واکنش PPDI، NDI و CHDI.....	۸۰
۷-۲- مشخصات منومرهای تهیه شده از واکنش آمینو اسیدها با تری ملیتیک انیدرید.....	۸۴
۸-۲- اطلاعات طیفی مربوط به پلی ایمیدهای حاصل از واکنش ایزوسیاناتهای جدید.....	۸۵
۹-۲- بررسی حلالیت پلی ایمیدهای نوین.....	۸۶
۱۰-۲- راندمان و ویسکوزیته ذاتی پلی ایمیدهای نوین.....	۸۶
۱۱-۲- بررسی مقاومت حرارتی پلی ایمیدهای نوین.....	۸۷
۱۲-۲- مشخصات پلی ایمیدهای فعال نوری.....	۹۱
۱۳-۲- مقادیر T_g ، T_0 ، T_{10} ، T_{max} و مقدار پلیمر باقی مانده	

در دمای 60°C در مورد پلیمرهای فعال نوری ۹۱

۱۴-۲- مشخصات سولفون اتر پلی ایمیدها و پلی آمیدها ۹۶

۱۵-۲- مقادیر T_g ، T_0 ، T_{10} ، T_{\max} و مقدار پلیمر باقی مانده

در دمای 60°C در مورد سولفون اتر پلی ایمیدها و پلی آمیدها ۹۸

فهرست شکله‌ها

صفحه	عنوان
۱۱۲	طیف IR پلی آمید TMP + IPC
۱۱۲	طیف NMR پلی آمید TMP + IPC
۱۱۳	منحنی DSC-TG پلی آمید TMP + IPC
۱۱۴	طیف IR پلی آمیک اسید TMP + BTDA
۱۱۴	طیف NMR پلی آمیک اسید TMP + BTDA
۱۱۵	طیف IR پلی ایمید TMP + BTDA
۱۱۵	طیف NMR پلی ایمید TMP + BTDA
۱۱۶	منحنی DSC-TG پلی ایمید TMP + BTDA
۱۱۷	طیف IR ترکیب مدل PPDI + Phthalic anhy.
۱۱۷	طیف Mass ترکیب مدل PPDI + Phthalic anhy.
۱۱۸	طیف NMR ترکیب مدل PPDI + Phthalic anhy.
۱۱۹	طیف IR ترکیب مدل NDI + Phthalic anhy.
۱۱۹	طیف Mass ترکیب مدل NDI + Phthalic anhy.
۱۲۰	طیف NMR ترکیب مدل NDI + Phthalic anhy.
۱۲۱	طیف IR ترکیب مدل CHDI + Phthalic anhy.
۱۲۱	طیف Mass ترکیب مدل CHDI + Phthalic anhy.
۱۲۲	طیف NMR ترکیب مدل CHDI + Phthalic anhy.
۱۲۳	طیف IR ترکیب مدل Phenyl isocyanate + Trimellitic
۱۲۳	طیف Mass ترکیب مدل Phenyl isocyanate + Trimellitic
۱۲۴	طیف NMR ترکیب مدل Phenyl isocyanate + Trimellitic
۱۲۵	طیف IR پلی ایمید PPDI + BTDA

- ۱۲۶.....PPDI + BTDA پلی ایمید DSC-TG منحنی
- ۱۲۷.....PPDI + Trimellitic پلی آمید-ایمید IR طیف
- ۱۲۸.....PPDI + Trimellitic پلی آمید-ایمید DSC-TG منحنی
- ۱۲۹.....NDI + PMDA پلی ایمید IR طیف
- ۱۳۰.....NDI + PMDA پلی ایمید DSC-TG منحنی
- ۱۳۱.....NDI + Trimellitic پلی آمید-ایمید IR طیف
- ۱۳۲.....NDI + Trimellitic پلی آمید-ایمید DSC-TG منحنی
- ۱۳۳.....CHDI + 6FDA پلی ایمید IR طیف
- ۱۳۴.....CHDI + 6FDA پلی ایمید DSC-TG منحنی
- ۱۳۵.....CHDI + Trimellitic پلی آمید-ایمید IR طیف
- ۱۳۶.....CHDI + Trimellitic پلی آمید-ایمید DSC-TG منحنی
- ۱۳۷.....11AUA + Trimellitic IR دی اسید طیف
- ۱۳۷.....11AUA + Trimellitic IR دی آسید آزید طیف
- ۱۳۸.....11AUA + Trimellitic IR دی ایزوسیانات طیف
- ۱۳۸.....11AUA + Trimellitic IR دی ایزوسیانات Mass طیف
- ۱۳۹.....11AUA + Trimellitic IR دی ایزوسیانات NMR طیف
- ۱۴۰.....Diisocyanate (11AUA + Trimellitic) + PMDA پلی ایمید IR طیف
- ۱۴۰.....Diisocyanate (11AUA + Trimellitic) + PMDA پلی ایمید NMR طیف
- ۱۴۱.....Diisocyanate (11AUA + Trimellitic) + PMDA پلی ایمید DSC-TG منحنی
- ۱۴۱.....Aspartic + Phthalic anhy. IR دی اسید طیف
- ۱۴۲.....Aspartic + Phthalic anhy. IR دی اسید Mass طیف
- ۱۴۲.....Aspartic + Phthalic anhy. IR دی آسید آزید طیف
- ۱۴۳.....Aspartic + Phthalic anhy. IR دی ایزوسیانات طیف
- ۱۴۳.....Aspartic + Phthalic anhy. IR دی ایزوسیانات Mass طیف