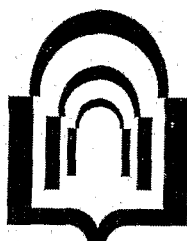




وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشگاه علوم پایه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد  
در رشته شیمی گرایش آلی - پلیمر

سنتز و شناسایی پلی‌ایمیدهای کاملاً آروماتیک جدید با  
اتصال‌های حجیم دی‌فنیل اتر

انجمن استادیاران علمی ایران  
توسعه‌یافته‌ها

استاد راهنما:

دکتر حسین بهنیافر

۱۳۸۸ / ۲ / ۱۳

توسط:

پروانه بلند

شهریور ۱۳۸۲

ب

۱۱۱۷۹۶

بسم الله الرحمن الرحيم

سنتز و شناسایی پلی‌ایمیدهای کاملاً آروماتیک جدید با اتصالهای  
حجیم دی‌فنیل اتر

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی

بعنوان بخشی از فعالیتهای لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

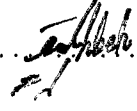
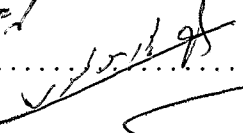
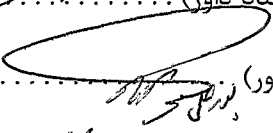
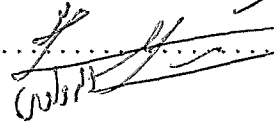
گرایش شیمی آلی - پلیمر

از دانشگاه علوم پایه دامغان

توسط:

پروانه بلند

ارزیابی و تصویب توسط کمیته داوران با درجه: عالی

- ۱- دکتر حسین بهنیافر، استادیار شیمی آلی - پلیمر (استاد راهنما).....
- ۲- دکتر سید علی پورموسوی، استادیار شیمی آلی (استاد داور).....
- ۳- دکتر علیرضا پورعلی، استادیار شیمی آلی (استاد داور).....
- ۴- دکتر محمود الله‌دادی سلمانی (نماینده تحصیلات تکمیلی).....

شهریور ۱۳۸۷

اکنون که چنین

زبان ناخشنده به کام اندر کشیده خموش ام

از خود می پرسم:

"- هر آن چه گفته باید باشم

گفته ام آیا؟"

تقدیم به پدر و مادرم سبیل پایداری و عشق

و همسر صبور و دختر نازنینم

## چکیده:

دو پلی(اتر-ایمید) جدید کاملاً آروماتیک به وسیله پلی تراکمی شده دی آمینی حاوی حلقه-های فنوکسی فنیل به نام ۲،۲-بیس (*p*-فنوکسی فنیل)-۴،۴-دی آمینو دی فنیل اتر (PPAPE) با پیروملیتیک دی انیدرید (PMDA) و ۳،۳،۴،۴-بنزو فنون تترا کربوکسیلیک دی انیدرید (BTDA) تهیه شد. به منظور اهداف مقایسه‌ای دو پلی(اتر-ایمید)ها مرجع نیز بوسیله واکنش ۴،۴-دی آمینو دی فنیل اتر (DADPE) با همان کومونومرها تحت شرایط مشابه تهیه شد. کلیه پلیمرها به طور کامل با روشهای طیف سنجی FT-IR و NMR شناسایی شدند. وزنه‌های مولکولی متوسط عددی و وزنی پلی(اتر-ایمید) توسط کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC) تعیین شد. با مقایسه پلیمرهای مرجع، اثرات گروههای جانبی پارا-فنوکسی فنیل متصل شده به زنجیرهای درشت مولکولی بر برخی خواص از جمله انحلالپذیری، بلورینگی، مقاومت حرارتی و انعطاف پذیری فیلم مورد بررسی قرار گرفت. پلیمرهای بدست آمده از PPAPPE در حلالهای آلی مختلف همچون *N*-متیل-۲-پیرولیدون (NMP)، *N,N*-دی متیل استامید (DMAC)، *N,N*-دی متیل فرماید (DMF)، دی متیل سولفوکسید (DMSO) انحلالپذیری عالی نشان دادند. مقادیر بدست آمده از ترموگرامهای TGA نشان دادند که این پلیمرها مقاومت گرمایی عالی دارند. پلی(اتر-ایمید)های حاوی باله‌های پارا-فنوکسی فنیل، انحلالپذیری بالاتری و مقادیر  $T_g$  کمتری در قیاس با پلیمرهای فاقد این باله‌ها داشتند. بعلاوه فیلمهای نازک آنها از انعطاف پذیری بیشتری در مقایسه با دو پلیمر مرجع برخوردار بود.

فصل اول : مقدمه

۱	۱-۱- پلی‌ایمیدهای آروماتیک
۵	۲-۱- مروری بر تهیه پلی‌ایمیدهای آروماتیک
۹	۳-۱- ماهیت سینتیکی و مکانیسمی واکنش دی‌آمین با دی‌انیدرید
۹	۱-۳-۱- سنتز یک مرحله‌ای پلی‌ایمیدها
۹	۲-۳-۱- سنتز دو مرحله‌ای پلی‌ایمیدها
۱۲	۴-۱- ارتباط ساختار شیمیایی پلیمر با خواص آن
۱۳	۱-۴-۱- دمای تبدیل شیشه
۱۸	۲-۴-۱- گرماتابی
۲۱	۳-۴-۱- انحلالپذیری
۲۴	۴-۴-۱- بلورینگی
۲۸	۵-۱- هدف تحقیق

فصل دوم: بخش تجربی

۳۰	۱-۲- مواد شیمیایی
۳۱	۲-۲- دستگاهوری
۳۲	۳-۲- سنتز مونومر
۳۲	۱-۳-۲- سنتز ۴،۴- دی‌نیترودئ فنیل اتر
۳۲	۲-۳-۲- سنتز ۲،۲- دی‌یدو ۴،۴- دی‌نیترودئ فنیل اتر (DINPE)
۳۳	۳-۳-۲- سنتز ۲،۲- بیس (پارا- فنوکسی فنیل)- ۴،۴- دی‌نیترودئ فنیل اتر (PPNPE)
۳۴	۴-۳-۲- سنتز ۲،۲- بیس (پارا- فنوکسی فنیل)- ۴،۴- دی‌آمینودئ فنیل اتر (PPAPE)
۳۵	۴-۲- سنتز پلی‌(اثر-ایمید)ها

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳۷	۱-۳- سنتز ترکیبات اولیه و مونومر
۳۷	۱-۱-۳- سنتز ۴،۴- دی‌نیترودئ فنیل اتر

۳۸	۳-۱-۲- سنتز ۲،۲- دی یدو- ۴،۴- دی نیترو دی فنیل اتر (DINPE)
۴۱	۳-۱-۳- سنتز ۲،۲- بیس (پارا- فنوکسی فنیل)- ۴،۴- دی نیترو دی فنیل اتر (PPNPE)
۴۶	۳-۱-۴- سنتز ۲،۲- بیس (پارا- فنوکسی فنیل)- ۴،۴- دی آمینو دی فنیل اتر (PPAPE)
۵۱	۳-۲- سنتز و بررسی برخی از خواص پلیمرها
۶۷	۳-۲- نتیجه گیری
۶۹	مراجع

- شکل ۱-۱ واکنش تهیه پلی‌ایمید حاصل از پیروملیتیک دی‌انیدرید و ۴،۴'-دی‌آمینودی‌فنیل اتر ۱
- شکل ۱-۲ واکنش تهیه پلی‌ایمید از دی‌آمین و دی‌انیدرید ۶
- شکل ۱-۳ سنتز پلی‌ایمید به وسیله واکنش جانشینی نوکلئوفیلی آروماتیک ۶
- شکل ۱-۴ سنتز پلی‌(اتر-ایمید) اولتم ۷
- شکل ۱-۵ واکنش تهیه PMR-15 ۸
- شکل ۱-۶ مکانیسم ایمیدی شدن شیمیایی ۱۲
- شکل ۱-۷ ساختار شیمیایی چند نمونه پلی‌(اتر-ایمید) برای مطالعه پیرامون خاصیت گرماتابی ۲۰
- شکل ۱-۸ تهیه کوبلی‌ایمید محلول در حلالهای متداول آلی ۲۲
- شکل ۱-۹ ساختار شیمیایی چند نمونه پلی‌(اتر-ایمید) جهت مطالعه انحلالپذیری ۲۳
- شکل ۱-۱۰ ساختار شیمیایی چند پلی‌ایمید همراه با دیفرکتوگرامهای XRD جهت بررسی تاثیر تقارن بر بلورینگی ۲۵
- شکل ۱-۱۱ ساختار شیمیایی دو پلی‌ایمید همراه با دیفرکتوگرامهای XRD جهت مطالعه اثر موقعیت استخلاف بر بلورینگی ۲۶
- شکل ۱-۱۲ ساختار شیمیایی دو پلی‌ایمید همراه با دیفرکتوگرامهای XRD جهت مطالعه اثر حضور گروه حجیم بر بلورینگی ۲۷
- شکل ۱-۱۳ ساختار مونومرها و کومونومرهای طرح جاری ۲۸
- شکل ۱-۳ سنتز ۴،۴'-دی‌نیترو دی‌فنیل اتر ۳۷
- شکل ۳-۲ طیف FT-IR ۴،۴'-دی‌نیترو دی‌فنیل اتر ۳۸
- شکل ۳-۳ سنتز ۲،۲'-دی‌یدو-۴،۴'-دی‌نیترو دی‌فنیل اتر (DINPE) ۳۹
- شکل ۳-۴ طیف FT-IR ۲،۲'-دی‌یدو-۴،۴'-دی‌نیترو دی‌فنیل اتر (DINPE) ۳۹
- شکل ۳-۵ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ۲،۲'-دی‌یدو-۴،۴'-دی‌نیترو دی‌فنیل اتر (DINPE) ۴۰
- شکل ۳-۶ طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  ۲،۲'-دی‌یدو-۴،۴'-دی‌نیترو دی‌فنیل اتر (DINPE) ۴۱



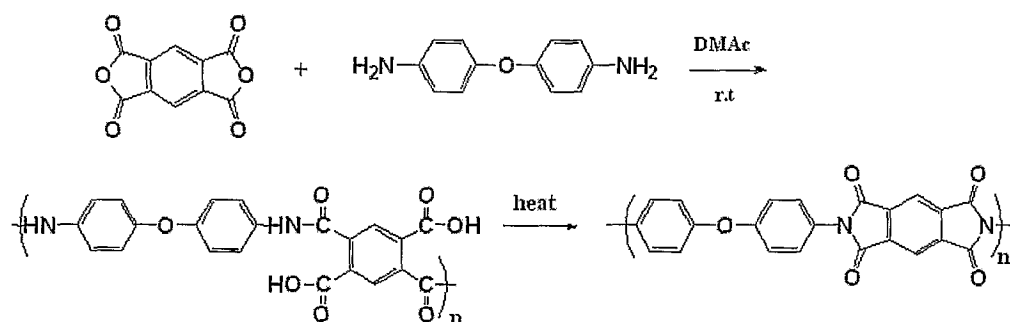
- شکل ۳-۷ مکانیسم واکنش جفت شدن سوزوکی ۴۲
- شکل ۳-۸ سنتز ۲،۲-بیس(پارا-فنوکسی فنیل)-۴،۴-دی نیترو دی فنیل اتر (PPNPE) ۴۳
- شکل ۳-۹ طیف FT-IR ۲،۲-بیس(پارا-فنوکسی فنیل)-۴،۴-دی نیترو دی فنیل اتر (PPNPE) ۴۴
- شکل ۳-۱۰ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ۲،۲-بیس(پارا-فنوکسی فنیل)-۴،۴-دی نیترو دی فنیل اتر (PPNPE) ۴۵
- شکل ۳-۱۱ طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  ۲،۲-بیس(پارا-فنوکسی فنیل)-۴،۴-دی نیترو دی فنیل اتر (PPNPE) ۴۶
- شکل ۳-۱۲ سنتز ۲،۲-بیس(پارا-فنوکسی فنیل)-۴،۴-دی آمینو دی فنیل اتر (PPAPE) ۴۷
- شکل ۳-۱۳ طیف FT-IR ۲،۲-بیس(پارا-فنوکسی فنیل)-۴،۴-دی آمینو دی فنیل اتر (PPAPE) ۴۸
- شکل ۳-۱۴ طیف  $^1\text{HNMR}$  ۲،۲-بیس(پارا-فنوکسی فنیل)-۴،۴-دی آمینو دی فنیل اتر (PPAPE) ۴۹
- شکل ۳-۱۵ طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ۲،۲-بیس(پارا-فنوکسی فنیل)-۴،۴-دی آمینو دی فنیل اتر (PPAPE) ۵۰
- شکل ۳-۱۶ پلیمریزاسیون تراکمی دو مرحله‌ای برای تهیه پلی(اتر-ایمید)های آروماتیک ۵۱
- شکل ۳-۱۷ تهیه پلیمر PPAPPE/BTDA با روش پلیمریزاسیون تراکمی شیمیایی ۵۲
- شکل ۳-۱۸ ساختار شیمیایی چهار پلی(اتر-ایمید) ۵۳
- شکل ۳-۱۹ طیف UV پلیمر PPAPPE/BTDA ۵۵
- شکل ۳-۲۰ کروماتوگرام ژل-تراوا (GPC) برای پلیمر PPAPPE/BTDA ۵۶
- شکل ۳-۲۱ طیف FT-IR پلیمر PPAPPE/BTDA ۵۷
- شکل ۳-۲۲ طیف  $^1\text{H-NMR}$  پلیمر PPAPPE/BTDA ۵۹
- شکل ۳-۲۳ دیفرکتوگرام XRD پلیمرهای (الف) DADPE/BTDA (ب) PPAPPE/BTDA ۶۰
- شکل ۳-۲۴ ترموگرامهای TGA برای پلیمرهای PPAPPE/BTDA و PPAPPE/PMDA ۶۲
- شکل ۳-۲۵ ترموگرامهای DSC برای پلیمرهای PPAPPE/BTDA و PPAPPE/PMDA ۶۴
- شکل ۳-۲۶ ولتاموگرامهای CV برای پلیمرهای (الف) DADPE/PMDA (ب) DADPE/BTDA (ج) PPAPPE/PMDA (د) PPAPPE/BTDA ۶۶

۲	جدول ۱-۱ دی‌انیدریدهای معمول در تهیه پلی‌ایمیدهای آروماتیک
۳	جدول ۲-۱ دی‌آمینهای معمول در تهیه پلی‌ایمیدهای آروماتیک
۱۴	جدول ۳-۱ اثر ساختار شیمیایی دی‌آمین بر دمای تبدیل شیشه پلی‌ایمیدهای حاصل از ۳،۳'،۴،۴'-بنزوفنون تتراکربوکسیلیک دی‌انیدرید (BTDA)
۱۵	جدول ۴-۱ اثر ساختار شیمیایی مونومر بر دمای تبدیل شیشه چند نمونه پلیمر
۱۶	جدول ۵-۱ اثر نوع گروه آویزان بر دمای تبدیل شیشه چهار نمونه پلی‌ایمید
۱۷	جدول ۶-۱ اثر گروه پلساز بر دمای تبدیل شیشه تعدادی پلی‌ایمید
۱۹	جدول ۷-۱ اثر ساختار شیمیایی بر گرماتابی پلی‌ایمیدها
۲۱	جدول ۸-۱ نتایج مطالعه روی تاثیر حضور گروههای $CF_3$ بر گرماتابی پلی‌(اتر-ایمید)های شکل ۱-۷
۲۴	جدول ۹-۱ نتایج آزمون انحلالپذیری پلیمرهای دارای گروه حجیم سیکلو دودکان نشان داده شده در شکل ۱-۹
۵۴	جدول ۱-۳ سنتز و برخی از ویژگیهای چهار پلی‌(اتر-ایمید)
۵۸	جدول ۲-۳ نتایج طیفی $^1H-NMR$ چهار پلیمر
۶۱	جدول ۳-۳ نتایج آزمون بررسی رفتار حرارتی پلیمرها
۶۵	جدول ۴-۳ انحلالپذیری پلیمرها در چند حلال

## مقدمه

## ۱-۱- پلی ایمیدهای آروماتیک

ویژگی برجسته پلیمرهای کاملاً آروماتیک مقاومت فوق‌العاده آنها در برابر گرماست. اگر ساختار شیمیایی آروماتیک آنها با اتصالهایی همچون ایمید، آمید، اورتان و اتر همراه باشد ویژگی گرماتابی پلیمر حتی برجسته‌تر می‌شود [۱]. پلی‌ایمیدهای آروماتیک در زمره مهمترین پلیمرهای گرماتاب محسوب می‌شوند. اگرچه این دسته از پلیمرها در دهه اول قرن بیستم کشف و سنتز شدند ولی اولین تولید صنعتی آنها در اوایل دهه هفتاد به بازار عرضه شد. شرکت دوپانت<sup>۱</sup> اولین فرآورده پلی‌ایمیدی مهم را معرفی نمود که از واکنش تراکمی پیروملیتیک دی‌انیدرید و ۴،۴'-دی‌آمینودی‌فنیل اتر ساخته شده بود [۲]. پلیمر مذکور با دمای تغییر حالت استثنایی برابر  $375^{\circ}\text{C}$  در مقابل اکسایش حرارتی مقاوم بوده و در واقع تا این اواخر هیچ پلیمر آلی دیگری که تا این درجه حرارت دوام داشته باشد و به طور مداوم در دمای  $270^{\circ}\text{C}$  به کار برده شود تولید تجارتي نشد. این پلیمر را باید پس از قالب‌گیری در حالت پلی‌آمیک اسید در اثر حرارت بیشتر به پلی‌ایمید نهایی تبدیل کرد. شکل ۱-۱ واکنش تهیه این پلی‌ایمید آروماتیک را از مواد اولیه‌اش نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱ واکنش تهیه پلی‌ایمید حاصل از پیروملیتیک دی‌انیدرید و ۴،۴'-دی‌آمینودی‌فنیل اتر

<sup>۱</sup>Dupont

از نیم قرن گذشته تاکنون به تدریج دی‌آمینها و دی‌انیدریدهای دیگری نیز بعنوان مواد اولیه تهیه پلی‌ایمیدها معرفی شده و پلیمرهای حاصل از آنها تهیه گردیدند. در این راستا مطالعه طراحی ساختارهای جدید هنوز نیز ادامه دارد. در جداول ۱-۱ و ۱-۲ به ترتیب تعدادی از دی‌انیدریدها و دی‌آمینهای معمول در تهیه پلی‌ایمیدها مرتب شده‌اند.

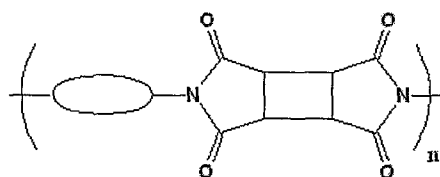
جدول ۱-۱ دی‌انیدریدهای معمول در تهیه پلی‌ایمیدهای آروماتیک

حروف اختصاری	دی‌انیدرید
PMDA	پیروملیتیک دی‌انیدرید
BTDA	۴،۴،۳،۳-بنزوفنون تتراکربوکسیلیک دی‌انیدرید
BPDA	۴،۴،۳،۳-بی‌فنیل تتراکربوکسیلیک دی‌انیدرید
ODPA	۴،۴،۳،۳-اکسی دی‌فتالیک انیدرید
6FDA	۴،۴-هگزاfluوروایزو پروپیلیدن بیس (فتالیک انیدرید)
BSDA	۴،۴-بیس (۳-دی‌کربوکسی فنوکسی) دی‌فنیل سولفید دی‌انیدرید
DPPMDA	۶،۳-دی‌فنیل پیروملیتیک دی‌انیدرید
1,4-P(PMA)	۴،۱-فنیلن بیس (فنیل مالئیک انیدرید)
3FDA	۴،۴-۱-فنیل-۲،۲-تری‌fluورواتیلیدن بیس (فتالیک انیدرید)
DODPA	۵،۴،۴-دی‌اکسی دی‌فتالیک انیدرید
DSO <sub>2</sub> DA	۴،۴،۳،۳-سولفونیل دی‌فتالیک انیدرید

جدول ۱-۲ دی‌آمینهای معمول در تهیه پلی‌ایمیدهای آروماتیک

حروف اختصاری	دی‌آمین
PPD	پارا- فنیلن دی‌آمین
MPD	متا- فنیلن دی‌آمین
MDA	۴،۴- متیلن دی‌آنیلین
CIPPD	۲- کلروفنیلن دی‌آمین
Bz	بنزیدین
3,3'-diMeBz	۲،۲- دی‌کلروبنزیدین
3,3'-diMeBz	۳،۳- دی‌کلروبنزیدین
ODA	۴،۴- دی‌آمینودی‌فنیل اتر
4,4'-DABP	۴،۴- دی‌آمینوبنزوفنون
3,3'-DABP	۳،۳- دی‌آمینوبنزوفنون
4,4'-SO <sub>2</sub> D	۴،۴- دی‌آمینودی‌فنیل سولفون
SDA	۴،۴- دی‌آمینودی‌فنیل سولفید
APB 4-1,4	۴،۱- بیس- (۴- آمینوفنوکیسی) بنزن
APB 3-1,4	۴،۱- بیس- (۳- آمینوفنوکیسی) بنزن
APB 4-1,3	۳،۱- بیس- (۴- آمینوفنوکیسی) بنزن
DAPI	۴،۱- فنیلیندن دی‌آمین
4-BDAF	۲،۲- بیس- [۴- (۴- آمینوفنوکیسی فنیل)] هگزاfluوروپروپان
3FDAM	۱،۱- بیس (۴- آمینو فنیل)-۱- فنیل-۲،۲- تری‌fluورواتان
p,p'-6FDAM	۲،۲- بیس (۴- آمینوفنیل) هگزاfluوروپروپان
PFMB	۲،۲- دی- بیس (تری‌fluورو و متیل) بنزیدین
DABF	۵،۳- دی آمینوبنزوتری‌fluوروید

خواص پلی‌ایمیدها بعنوان دسته‌ای مهم از پلیمرهای مهندسی به شدت به ساختار شیمیایی آنها وابسته است. از طریق روشهای سنتزی موجود طیف وسیعی از ساختارهای شیمیایی می‌تواند منجر به ایجاد خواص متنوعی شود. پلی‌ایمیدهای آروماتیک خواصی همچون پایداری گرمایی و دمای تبدیل شیشه بالا، انحلالپذیری محدود در حلالهای آلی و ثابت دی‌الکتریک پایین دارند [۳،۴]. خواص مکانیکی مطلوب، چسبندگی خوب به فلزاتی مثل آلومینیوم و مس و همچنین توانایی تشکیل فیلم و الیاف و بالاخره جذب گازهای مختلف از ویژگیهای دیگر پلی‌ایمیدها به‌شمار می‌رود. وجود مجموعه این خصوصیتها سبب شده است تا عمدتاً پلی‌ایمیدها را در صنایع هوا فضا، میکروالکترونیک، تهیه فیلم، قالب‌گیری و فومها استفاده کنند [۵،۶]. پلی‌ایمیدها به طور عموم با ساختار شیمیایی زیر شناخته می‌شوند.



واکنش تشکیل پلی‌ایمید، از نوع پلیمری شدن تراکمی و بنابراین قابل شناسایی با حذف یک مولکول کوچک یا خروج یک فرآورده جانبی تبخیر شونده است. اغلب در جایی که خارج کردن دقیق و موثر ماده تبخیر شونده جانبی ضروری باشد فرآورده جانبی می‌تواند در خلال تولید این پلیمرها اشکال ایجاد کند. برای دست یافتن به پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا، اغلب کاربرد مونومرهایی با درجه خلوص بالا ضروری است. مونومرهای دو عاملی به کار برده شده تا جای ممکن نباید دارای ناخالصی مونومرهای تک عاملی باشند زیرا این مونومرها به صورت عامل متوقف کننده زنجیر عمل می‌کنند. همچنین کنترل استوکیومتری مواد برای به دست آوردن پلیمر با وزن مولکولی بالا ضرورت دارد.

معمولترین راه رسیدن به یک پلی‌ایمید آروماتیک واکنش دی‌انیدریدها با انواع دی‌آمین

است. این واکنش می‌تواند به یکی از دو شیوه زیر انجام شود [۷]:

الف- واکنش دی‌انیدرید آروماتیک با دی‌آمین آروماتیک (تشکیل پلی‌آمیک‌اسید در محلول و ادامه واکنش به وسیله حلقه‌ای شدن شیمیایی یا حرارتی).

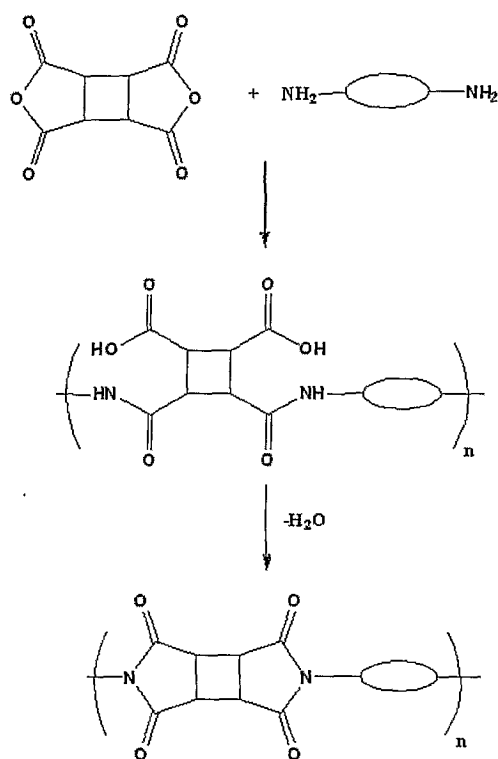
ب- واکنش دی‌انیدرید آروماتیک با دی‌آمین آروماتیک (پلیمر شدن مذاب).

### ۲-۱- مروری بر تهیه پلی‌ایمیدهای آروماتیک

همانطور که در بخش قبل اشاره شد معمولترین راه تهیه انواع پلی‌ایمید، واکنش شیمیایی بین دی‌انیدریدها و دی‌آمینها است که یا به صورت محلول و یا در حالت مذاب صورت می‌گیرد. شکل ۲-۱ به طور شماتیک این واکنش را نشان می‌دهد.

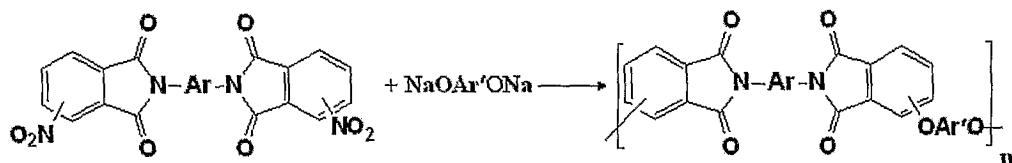
واکنش دی‌ایزوسیاناتها با دی‌انیدریدها نیز می‌تواند راهکاری دیگر برای سنتز انواع پلی‌ایمید باشد، اما پلیمر بدست آمده اغلب دارای وزن مولکولی کم است [۸]. فعالیت بالای دی-ایزوسیاناتها در برابر ناخالصیهای پروتون‌دار مثل آب می‌تواند برای افزایش وزن مولکولی پلیمر ایجاد مشکل کند. پلیمرهای با وزن مولکولی بالا می‌توانند به وسیله واکنش دی‌انیدرید با دی-آمین-N-سیلیل دار ( $\text{Me}_3\text{SiHN-Ar-NHSiMe}_3$ ) بدست آیند [۹-۱۲].

تیوانیدریدها نیز در اثر واکنش با دی‌آمینها تحت شرایط نسبتاً ملایم، پلیمر با وزن مولکولی بالا می‌دهند، اما خارج کردن هیدروژن سولفاید حاصل بعنوان فرآورده جانبی در مقیاس صنعتی می‌تواند تا حدودی مشکل‌زا باشد [۱].



شکل ۱-۲ واکنش تهیه پلی‌ایمید از دی‌آمین و دی‌انیدرید

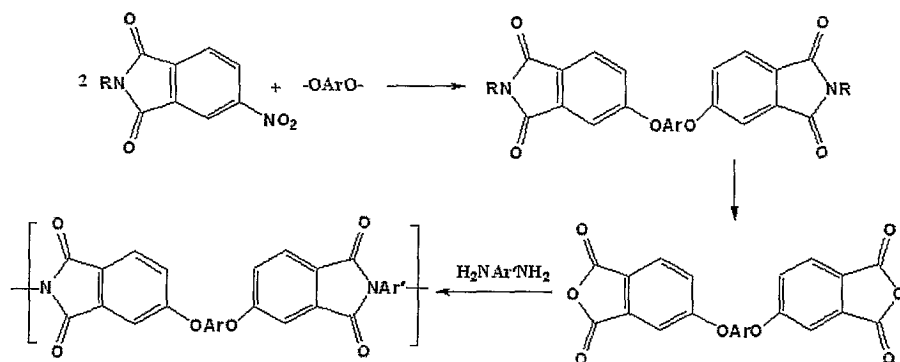
بعلاوه، واکنش جانشینی هسته‌دوستی فعال شده نیتروآروماتیکها به وسیله دی‌آنیون فنوکسید نیز می‌تواند برای تهیه پلی‌ایمیدها در برخی مواقع به کار رود [۱۳]. شکل ۱-۳ فرمولاسیون تهیه انواع پلی‌ایمید آروماتیک را با این روش نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳ سنتز پلی‌ایمید به وسیله واکنش جانشینی هسته‌دوستی آروماتیک



در اینجا حلقه ایمید، گروه نیترو را به طور موثر برای جانشینی هسته دوستی فعال می کند. شکل ۴-۱ مسیر تهیه پلی(اتر-ایمید)هایی مانند انواع اولتم<sup>۱</sup> (فرآورده شرکت جنرال الکتریک) را با روش فوق نشان می دهد.



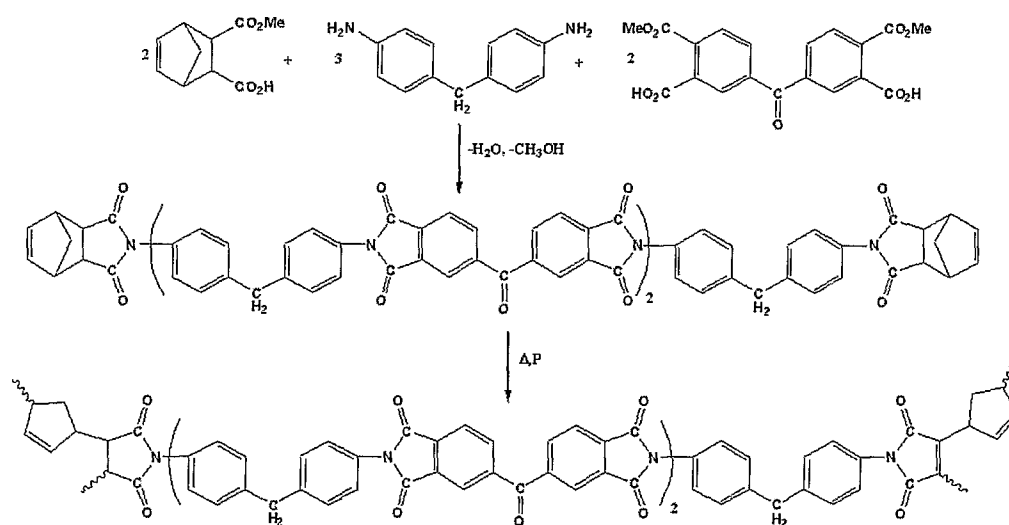
شکل ۴-۱ سنتز پلی(اتر-ایمید) اولتم

اگر چه مرحله اصلی تشکیل این دسته از پلیمرها، واکنش معمول دی آمین با دی انیدرید است، اما در واقع مرحله کلیدی همان واکنش جانشینی هسته دوستی آروماتیک است که این جانشینی سرانجام به دی انیدرید مربوط منتهی خواهد شد. طیف گسترده و در حال افزایشی از بیس فنولها به صورت تجاری در دسترس می باشند که رشد زیاد این روش سنتزی را برای تهیه انواع پلی ایمید آروماتیک فراهم می سازد. در سالهای اخیر علاوه بر پلی(اتر-ایمید)ها برخی دیگر از کوپلی ایمیدها نیز از جمله پلی(آمید-ایمید)ها، پلی(استر-ایمید)ها و پلی (سیلوکسان-ایمید)ها با روشهای مشابه تهیه شدند [۱۴].

واکنش تهیه PMR-15 بعنوان یک پلی ایمید آروماتیک که اخیرا در صنایع هوا-فضا کاربرد فراوانی پیدا کرده است در شکل ۵-۱ نشان داده شده است [۱۵]. در این واکنش ابتدا سه

<sup>۱</sup>Ultem

ترکیب شامل ۴،۴-متیلن دی‌آنیلین (MDA)، مشتق نیمه استری دی‌انیدرید و مشتق اسید-استر نوربورنن درحالی‌مانند متانول که نقطه جوش پایین داشته و مانع پلیمری شدن سامانه در دمای اتاق می‌شود با یکدیگر مخلوط می‌شوند [۷]. واکنش تهیه پلیمر از طریق اولیگومر گرما نرم واسطه پیش می‌رود و سپس تحت حرارت  $>290^{\circ}\text{C}$  در فشار  $>200\text{ Psi}$  با انجام واکنش ene reaction ادامه می‌یابد. مشتق تتراسید دی‌انیدرید نیز قابل استفاده است اما برای این منظور حلال با قطبیت بیشتر و نقطه جوش بالاتر مثل N-متیل-۲-پیرولیدون نیاز است. البته خارج کردن آن در خلال فرآیند تا حدودی مشکل خواهد بود. امتداد واکنش به ایجاد پلی‌ایمیدهای گرماتاب شامل پیوند عرضی در بیس ایمیدهای فعال می‌انجامد.



شکل ۱-۵ واکنش تهیه PMR-15

### ۱-۳-۳- ماهیت سینتیکی و مکانیسمی واکنش دی آمین با دی انیدرید

از نقطه نظر سینتیکی و مکانیسمی واکنش بین یک دی آمین و یک دی انیدرید می‌تواند به یکی از روشهای یک مرحله‌ای یا دو مرحله‌ای انجام شود. در ادامه به بررسی هر کدام از آنها به اختصار می‌پردازیم.

#### ۱-۳-۱- سنتز یک مرحله‌ای پلی‌ایمیدها

روش یک مرحله‌ای را می‌توان برای پلیمرشدن محلول به کار برد که شامل حرارت دادن مونومر در یک حلال با نقطه جوش بالا مانند NMP یا  $m$ -کرزول است [۱۶]. آب تشکیل شده را می‌توان با استفاده از حلال همجوش (آزوتروپ) مثل تولوئن از محیط عمل خارج کرد. این روش بعضی مواقع برای پلیمر شدن مونومرهای غیر فعال مفید است. فرآورده بلورین بیشتری از این روش در مقایسه با روش دو مرحله‌ای که در بخش بعدی به آن اشاره خواهد شد بدست می‌آید [۱۱].

#### ۱-۳-۲- سنتز دو مرحله‌ای پلی‌ایمیدها

مرحله اول، تشکیل پلی‌آمیک/اسید: سنتز دو مرحله‌ای پلی‌ایمیدها شامل تشکیل اولیه محلول پلی‌آمیک‌اسید است که با عمل سیکلودهیدراسیون (حلقه‌ای شدن و از دست دادن آب) ادامه می‌یابد. واکنش تشکیل پلی‌آمیک‌اسید برگشت پذیر است که در حلالهای قطبی بی‌پروتون تا حدودی از واکنش برگشتی آن ممانعت می‌شود [۱۶]. ثابت تعادل این واکنش، بزرگ است و آن را به سمت پلیمر با وزن مولکولی بالا هدایت می‌کند. واکنش همچنین در مرحله پیشرفت گرم‌زاست و بنابراین کاهش دمای واکنش با هدایت تعادل آن به سمت راست، وزن مولکولی

پلی آمیک اسید تشکیل شده را افزایش می دهد. اثر غلظت نیز در واکنش مشاهده شده است زیرا واکنش رفت، دو مولکولی و واکنش برگشت، یک مولکولی است.

سرعت واکنش پلیمری شدن به حلال بستگی دارد و با افزایش قطبیت حلال و قلیایی شدن آن افزایش می یابد. تعویض حلال موجب تغییر سینتیک واکنش می شود به طوری که از درجه دوم غیر برگشت پذیر به خود کاتالیزور برگشت پذیر تغییر می یابد. بر اساس مشاهدات، سرعت واکنش دی انیدرید با دی آمین به الکترون دوستی دی انیدرید و توان بازی ( $PK_a$ ) دی آمین بستگی دارد.

به طور تجربی معلوم شده است که بکارگیری دی انیدرید جامد به مقادیر بالای وزن مولکولی پلیمر منجر می شود. در این حالت واکنش به طور دقیق، واکنش پلیمر شدن بین لایه ای است و بنابراین کنترل آن پیچیده می شود. علاوه بر وزن مولکولی بالا، پلی آمیک اسید حاصل دارای توزیع وزن مولکولی گسترده ای نیز خواهد شد. بعلاوه معلوم شده است که در اثر نگهداری و انبار محلول پلی آمیک اسید بعلت رسیدن به یک حالت تعادل گرانیوی آن به طور محسوسی کاهش می یابد [۱۷].

مرحله دوم، حلقه ای شدن پلی آمیک اسید، حلقه ای شدن (ایمیدی شدن) پلی آمیک اسید می تواند به یکی از روشهای حرارتی یا شیمیایی انجام شود.

ایمیدی شدن حرارتی از روشهای مورد پسند صنعتی است. معمولا این عمل با حرارت دادن پلی آمیک اسید ( $250-400^{\circ}C$ ) در حالت جامد صورت می گیرد. فیلمهای نازک آسانتر از پودرها یا الیاف حلقه ای می شوند. حلقه ای شدن می تواند به ساختار ایمید یا ایزوایمید منجر شود، اما در صورت تشکیل ایزوایمید ساختار آن می تواند در اثر جابجایی حرارتی به ایمید تبدیل شود. واکنشهای بیشتری نیز معمولا در مرحله حلقه ای شدن انجام می شود که به شکست زنجیرها و تشکیل مجدد انیدریدهای کوتاه زنجیر و پلیمر یا الیگومرهای دارای قسمت