

سنتر و شناسایی پلی ایمیدهای آروماتیک

Synthesis and Characterization of Aromatic Polyimides

مهدی باریکانی

مرکز تحقیقات پلیمر ایران، دانشگاه کارلتون، گروه شیمی، اوتاوا، کانادا

چکیده

پلی ایمیدها به دلیل پایداری گرمایی ناشی از حضور ناجور حلقه‌ها در زنجیر اصلی از نظر صنعتی روز به روز اهمیت بیشتری پیدا می‌کنند. این پلیمرها را می‌توان از واکنش یک دی‌انیدرید و یک دی‌آمین با استفاده از روش‌های یک مرحله‌ای یا دو مرحله‌ای به دست آورد. روش سنتز یک مرحله‌ای شامل گرما دادن مونومرها در یک حلال با نقطه جوش بالاست که در آن آب تولید شده در واکنش با استفاده از یک حلال مناسب و تشکیل مخلوط آزنوتروپ خارج می‌شود. روش سنتز دو مرحله‌ای شامل تشکیل پلی آمیک اسید است که به روش‌های گرمایی و شیمیایی و عملیات حلقوی شدن و خروج آب از پلیمر انجام می‌شود. هر دو روش در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند و دی‌آمینهای جدیدی نیز سنتز شدند. دی‌آمینها و پلی‌ایمیدها توسط روش‌های طیف‌بینی و گرمایی مورد شناسایی قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: پلی‌ایمید، دی‌آمین، دی‌انیدرید، پایداری گرمایی، سنتز

Key Words: polyimide, diamine, dianhydride, thermal stability, synthesis

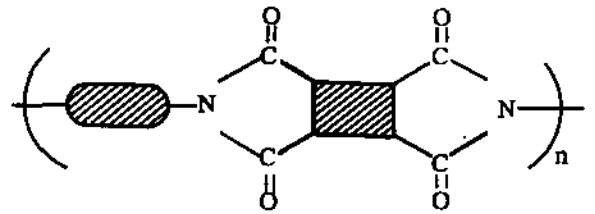
مقدمه

توجه تجاری قرار دارند عبارت‌اند از: پلی‌فنیلن کوئینوکسالین، پلی‌بتر و ایمیدازول، پلی‌بتر و تیزول و پلی‌ایمیدها. از میان پلیمرهای یاد شده پلی‌ایمیدها همواره از نظر اهمیت و کاربرد پیشتاز بوده‌اند [۳-۴]. پلی‌ایمیدها، که ساختار عمومی آنها در شکل ۱ نشان داده شده است، نخستین بار در سال ۱۹۰۸ سنتز و شناسایی شدند، ولی عملاً تا اواخر دهه ۱۹۵۰ مورد مصرف تجاری پیدا نکردند. در سالهای آخر دهه ۱۹۵۰ شرکت دوپان این پلیمرها را به صورت تجاری وارد بازار کرد و از آن زمان تاکنون تعداد زیادی از پلی‌ایمیدها سنتز شده‌اند و مراکز تحقیقاتی زیادی در زمینه تهیه، تولید و بررسی این پلیمرها فعال هستند [۳].

اهمیت پلیمرهای دارای چند ناجور حلقه در زنجیر اصلی، به دلیل خواص جالبی که در اثر حضور این حلقه‌ها حاصل می‌شود، در صنعت روز به روز افزایش می‌یابد. به طور کلی، این پلیمرها خواصی عالی در دماهای بالا دارند که امکان کاربری آنها را در دماهای بالا فراهم می‌سازد [۱-۲]. از موارد مصرف این پلیمرها در دماهای بالا می‌توان به چسبهای مقاوم در برابر گرما در صنایع هوا فضا، ماهواره‌ها، الکترونیک و مخبرات، لوازم میکروالکترونیک، مدار چاپیهای کامپیوتر، صنایع موشکی، سکوهای حفاری نفتی و صنایع نقلیه اشاره کرد. انواع پلیمرهای ناجور حلقه (heterocyclic polymers) که مورد

سنتز ۲، ۲' - بیس (۲ - فلوتوروبنزوتیل) بی فنیل

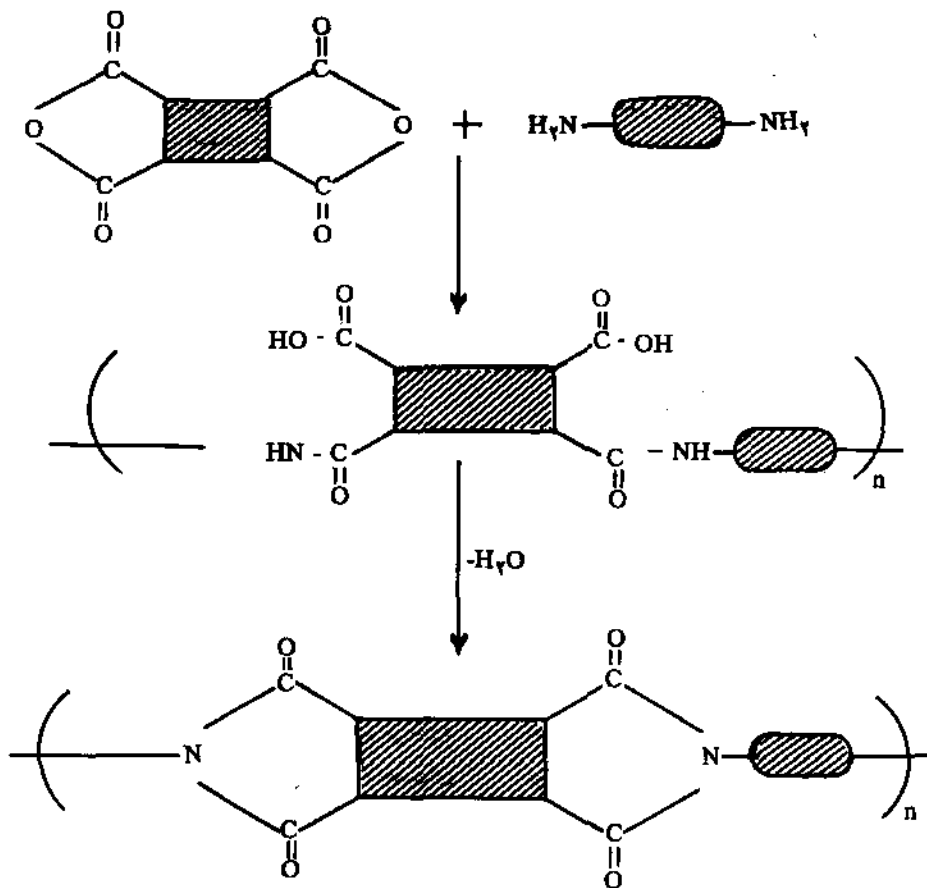
مخلوط نیکل (II) برمید (II) برمید (۲/۲۵mmol، ۳۹۲mg)، پودر روی (۴/۵g، ۱۷mmol) و تری فنیل فسفین (۴/۵g، ۱۷mmol) در ۳۰ ml از حلال دی متیل استامید (DMAc) خشک و در جو نیتروژن و دمای ۵۰°C حرارت داده شد تا محلول قرمز رنگی به دست آمد [۵]. به این محلول مقدار (۱۰/۵۶g، ۴۵mmol) ماده ۲ - کلرو ۲' - فلوتورو بنزوتیل (۱۰/۵۶g، ۴۵mmol) برای مدت یک ساعت در محدوده دمای ۸۰ - ۹۰°C هم زده شد. سپس مخلوط تا دمای اتاق سرد و صاف گردید. محلول زیر صافی به ۲۰۰ ml آب افزوده و رسوب به دست آمده ابتدا صاف و سپس توسط سیکلو هگزان مجدداً تبلور شد. اشاره می شود که سیکلو هگزان باقیمانده شامل مقدار زیادی تری فنیل فسفین است که می تواند دوباره مورد استفاده قرار گیرد. پس از خلص سازیهای بیشتر توسط تبلور مجدد با مخلوط استون و متانول (نسبت حجمی ۱:۱)، مونومر ۲، ۲' - بیس (۲ - فلوتوروبنزوتیل) بی فنیل (III) به صورت بلورهای بی رنگ به دست آمد (۱۴/۵g). بهره واکنش ۸۲% و نقطه



شکل ۱ - ساختار عمومی پلی امیدها

نتایج تجربی

برای سنتز پلی امیدهای مورد نظر، واکنش بین دی آمین و دی انیدرید مورد توجه قرار گرفت. طرح کلی واکنش دی آمین و دی انیدرید در شکل ۲ آمده است. دی آمین مورد نیاز که از پیش ساختار آن طراحی شده بود، در واقع خود ماده جدیدی است که در جریان این طرح پژوهشی سنتز و به کار گرفته شد. حلالها و مواد مورد استفاده در واکنشها در جدول ۱ آورده شده اند.



شکل ۲ - طرح کلی واکنش دی آمین و دی انیدرید

نام ماده	شرکت سازنده	نام ماده	شرکت سازنده
۲-کلرو-۴-فلوئورو آلدریج	تری فنیل فسفین	آلدریج	آلدریج
بنزوفنون			
نیکل برمید	آلدریج	۱-متیل-۲-پرو-پیرولیدون (NMP)	آلدریج
N,N-دی متیل استامید	آلدریج	بنزوفنون	آلدریج
پودر روی	آلدریج	پتاسیم کربنات	آناکما
ماده موثر لوئیس	آناکما	کلرو بنزن	آلدریج
تولوئن	آلدریج	متاکرزول	آلدریج
متانول	آلدریج	استون	آلدریج
بی فنیل ترا-کربوکسیلیک اسید	آلدریج	۱،۲،۴،۵-بزن ترا-کربوکسیلیک دی-انیدرید	آلدریج
دی انیدرید			
دی فنیل سولفون	آلدریج		
تراکربوکسیلیک دی انیدرید			

سنتر ۲،۲-یسیس- (۲- آمینو فنوکسی بنزولیل) بی فنیل (مشتق اورتو دی آمین)

با به کارگیری نسبت استوکیومتری از مونومر II و آمینو فنول در حلال ۱- متیل پیرولیدون (NMP) و در مجاورت پتاسیم کربنات (در مقادیر اضافی)، به طوری که نسبت مواد جامد به محلول ۲۰٪ باشد، واکنش ادامه یافت و در مراحل اولیه (دمای ۱۴۵°C) آب تشکیل شده به کمک تشکیل مخلوط آرتوتروپ با تولوئن و به کمک تله خارج کننده از محیط عمل خارج شد. سپس با افزایش دما تا ۱۸۰°C و ادامه واکنش به مدت ۳-۴ ساعت و همچنین کنترل پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) محتوای ظرف واکنش در آب ریخته و دی آمین به دست آمده رسوب گیری شد (III). پس از صاف کردن محصول اورتو دی آمین در خلاء خشک شد (شکل ۴).

مشکل رسوبگیری دی آمین یاد شده در محیط آب، با خارج کردن اولیه NMP، تا حد ممکن، توسط سیستم تقطیر در خلاء و سپس به کارگیری حداقل آب لازم برطرف می شود. نقطه ذوب اورتو دی آمین به دست آمده برابر ۱۰۵°C است.

نتایج تجزیه عنصری (مقادیر تجربی) و مقادیر محاسبه شده برای



مقادیر محاسبه شده	%C	%H	%N	%O
	۷۹/۱	۴/۸	۴/۸	۱۱/۱
مقادیر تجربی	۷۸/۶	۵/۱	۵/۲	۱۱/۳

طیفهای IR نمونه‌ها نشان دهنده جذب در 3355 cm^{-1} مربوط به آمین و 1635 cm^{-1} مربوط به C=O می باشند.

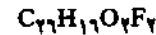
سنتر ۳،۳-یسیس- (۲- آمینو فنوکسی بنزولیل) بی فنیل (مشتق متا)، و ۲،۴-یسیس- (۲- آمینو فنوکسی بنزولیل) بی فنیل (مشتق پارا)

مطابق روش کار ذکر شده برای سنتر مشتق اورتو، مشتقات متا و پارا ترکیب ۲،۲-یسیس- (۴- فلوئورو بنزولیل) بی فنیل (III) تهیه و سپس با استفاده از آمینو فنول، دی آمینهای مربوط سنتر شدند (شکلهای ۵ و ۶). نقطه ذوب متا دی آمین برابر ۱۲۰°C و نقطه ذوب پارا دی آمین برابر ۱۳۰°C است.

طیفهای به دست آمده از IR جذب در 3360 cm^{-1} و

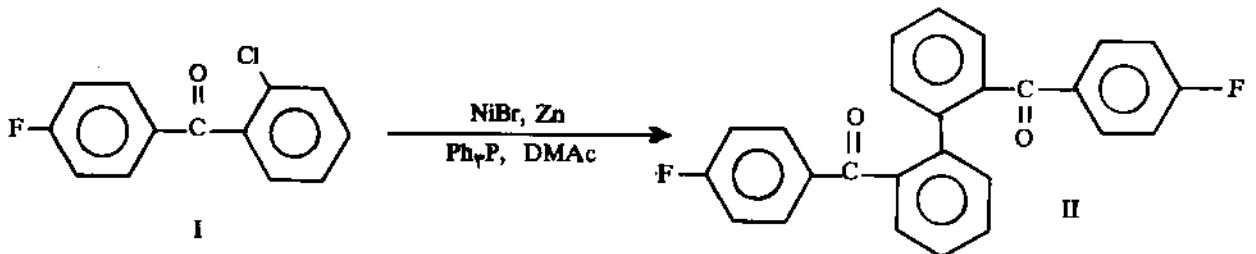
ذوب مونومر حاصل ۱۴۸/۵-۱۳۹°C است.

نتایج تجزیه عنصری (مقادیر تجربی) و مقادیر محاسبه شده برای

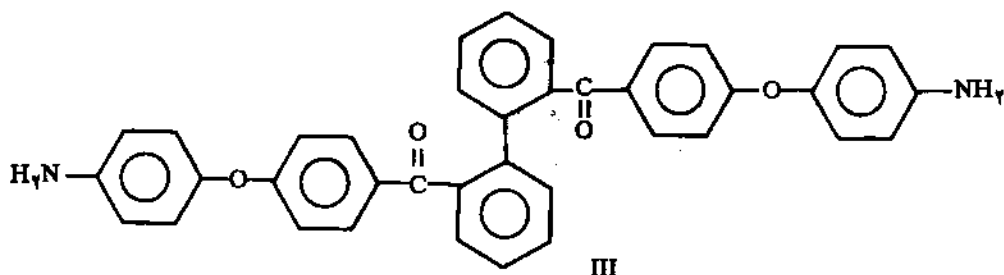
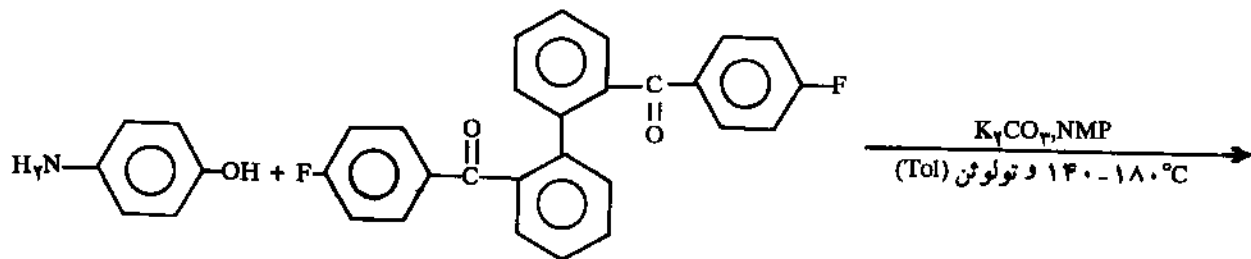


مقادیر محاسبه شده	%C	%H
	۷۸/۳	۴/۰۲
مقادیر تجربی	۷۸/۱	۴/۱

واکنش مربوط در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳- طرح کلی واکنش سنتر ۲،۲-یسیس- (۴- فلوئورو بنزولیل) بی فنیل (II)



شکل ۴- واکنش سنتز اورتو دی آمین از ترکیب دی فلوئوردار (II)

شناسایی قرار گرفت. واکنشهای مربوط در شکل ۷ نشان داده شده‌اند (شکل ۷- الف).

سنتز پلی ایمید، به بخش دوم محلول پلی آمیک اسید حدود ۱۰ ml از حلال ۱، ۲- دی کلرو بنزن اضافه و دمای واکنش تا ۱۹۰ °C افزایش

جدول ۲- انحلال پذیری مشتقات دی آمین جدید در حلالهای مختلف

حلال	مشتق اورتو	مشتق متا	مشتق پارا
استون	عالی	خوب	انحلال ناپذیر
دی متیل سولفوکسید	عالی	عالی	عالی
کلروفرم	عالی	عالی	ضعیف
تولون	عالی	خوب	ضعیف
دی متیل فرامید	خوب	خیلی خوب	خیلی خوب
تانول	خیلی خوب	ضعیف	ضعیف
اتانول	خوب	ضعیف	ضعیف
ایزوپروپانول	خوب	ضعیف	ضعیف

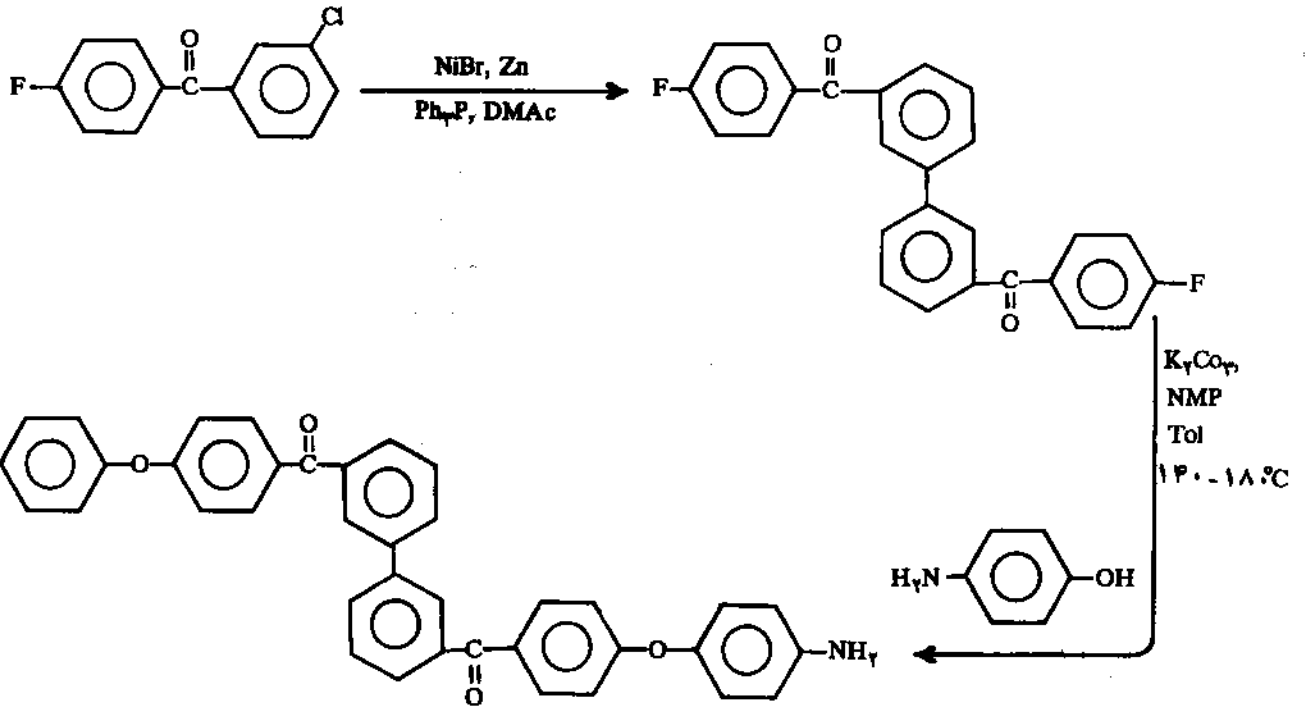
1648cm^{-1} را در مشتق متا و جذب در 3364cm^{-1} و 1645cm^{-1} را در مشتق پارا نشان می‌دهند.

نتایج تجزیه عنصری (مقادیر تجربی) و مقادیر محاسبه شده برای مقادیر تجربی به ترتیب زیر است: $(\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4)$

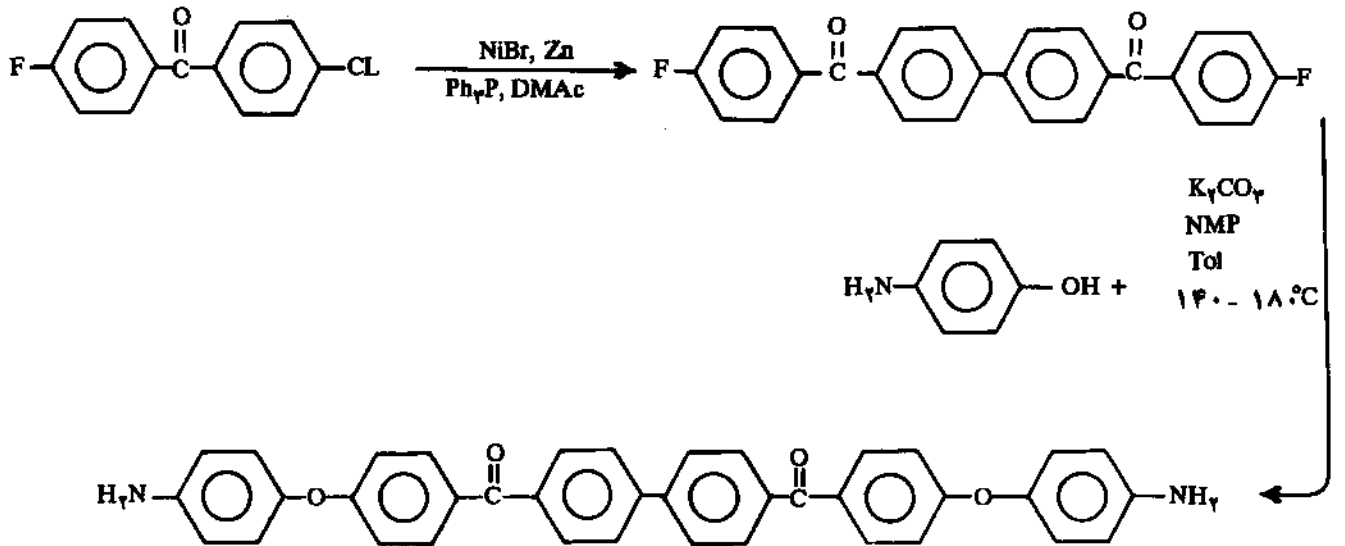
عناصر	%C	%H	%N	%O
مقادیر محاسبه شده	۷۹/۱	۴/۸	۴/۸	۱۱/۱
مقادیر تجربی برای مشتق متا	۷۸/۵	۵/۰	۵/۲	۱۱/۶
مقادیر تجربی برای مشتق پارا	۷۸/۸	۵/۰	۵/۰	۱۱/۵

انحلال پذیری مشتقات دی آمین جدید سنتز شده در حلالهای مختلف در جدول ۲ آورده شده است.

سنتز پلی ایمیدها با استفاده از دی آمین جدید و PMDA سنتز پلی آمیک اسید: با استفاده از مشتق اورتو دی آمین سنتز شده $(2/88\text{ g}, 5\text{ mmol})$ ، 5 ، 4 ، 2 ، 1 و 5 بستر نتراکربوکسیلیک دی انیدرید (PMDA)، $(1/09\text{ g}, 5\text{ mmol})$ در حلال NMP (100 ml) و در جو نیتروژن و دمای 25°C و به مدت 40 ساعت واکنش ادامه یافت. با تشکیل پلی آمیک اسید، محلول با گرانش بالا به دست آمد که بخشی از آن با استفاده از ضد حلال آب رسوبگیری شد و مورد



شکل ۵- طرح کلی سنتز مشتق متادی آمین جدید



شکل ۶- طرح کلی سنتز مشتق پارادی آمین جدید

دست آمده بالاتر از 340°C و اطلاعات به دست آمده از طیف IR نشان دهنده جذب مشخصه پلی ایمیدها در 1776cm^{-1} است. با توجه به نتایج تجزیه عنصری پلیمر مطابقت بین مقادیر محاسبه شده و

داده شد. واکنش به مدت ۲۰ ساعت در این دما و در جو نیتروژن ادامه یافت. آن گاه پلیمر به دست آمده در متانول رسوبگیری و با استفاده از دی اتیل اتر شسته و خشک شد (شکل ۷- ب). نقطه ذوب پلی ایمید به

تجربی مشاهده می‌شود:

عنصر	%C	%H	%N	%O
مقادیر محاسبه شده	۷۵/۹	۳/۴	۳/۷	۱۶/۹
مقادیر تجربی	۷۵/۴	۳/۶	۴/۰	۱۷/۱

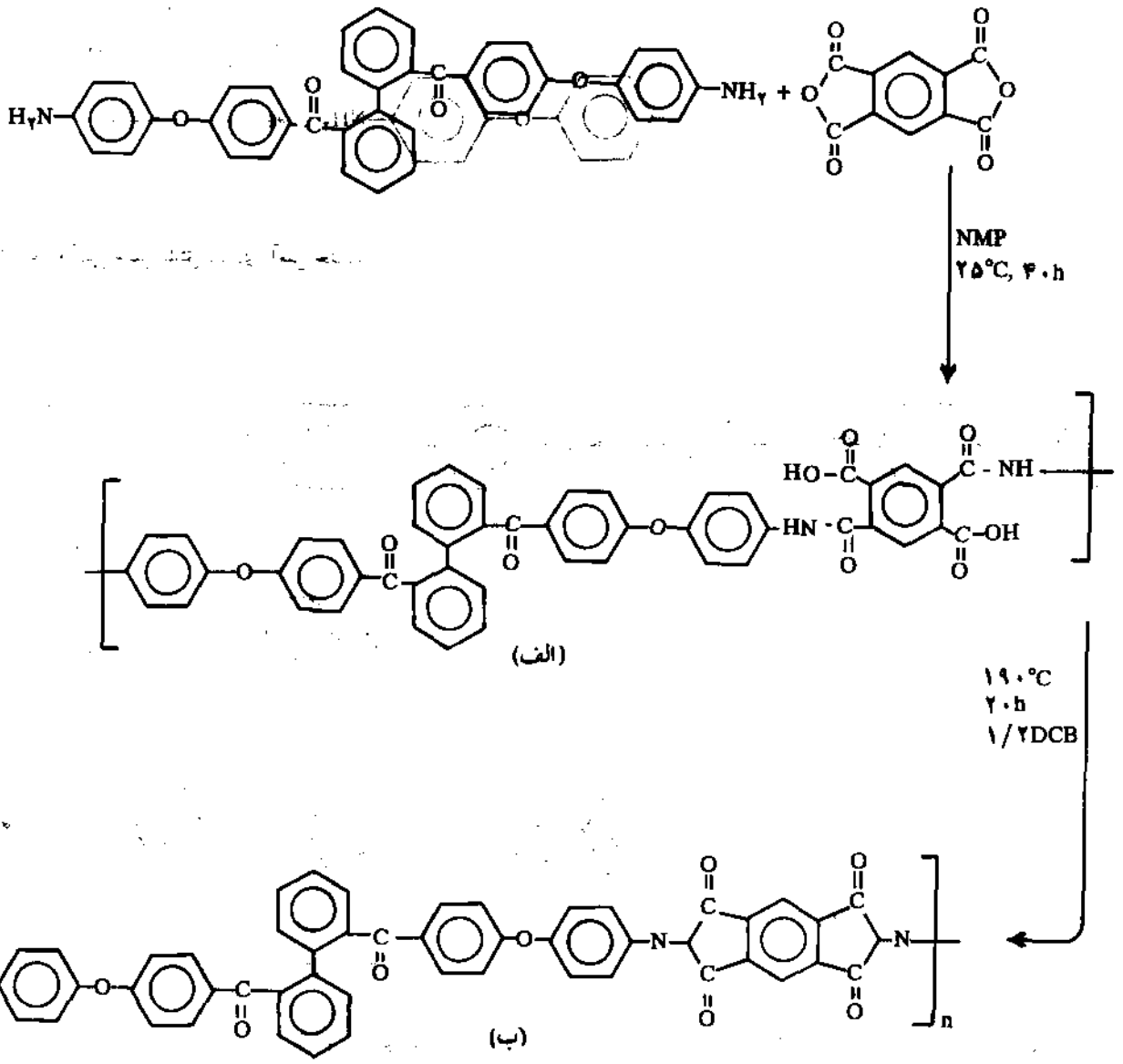
در ضمن نتایج تجزیه گرما وزنی ترکیبات فلوئوردار و دی آمینهای به دست آمده از آنها نشان می‌دهد که در هر دو ترکیب پایداری گرمایی مشتق پارا بیشتر از متا و مشتق متا بیشتر از اورتو است (شکل ۸ و ۹).

بحث و نتیجه گیری

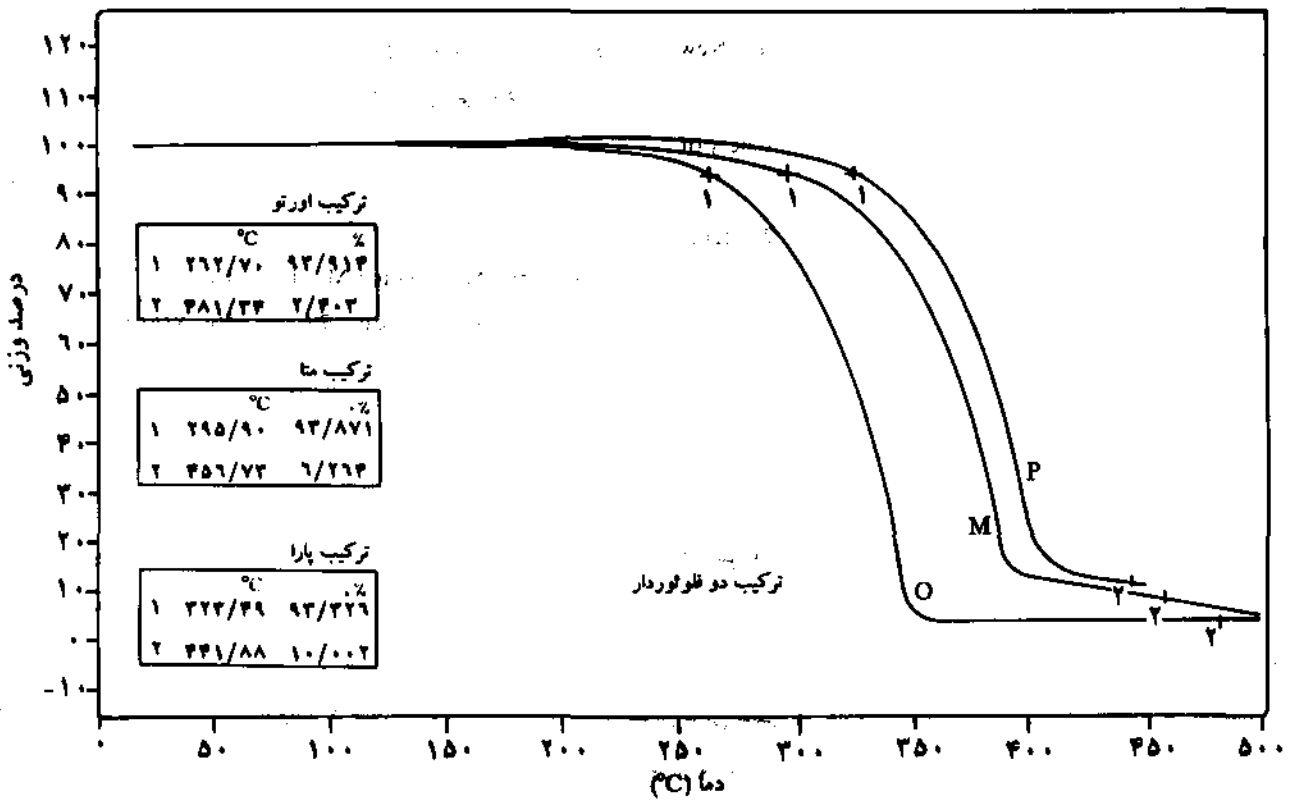
همان طور که اشاره شد در خلال سنتز پلی ایمید با استفاده از واکنش

دی انیدرید و دی آمین، ابتدا دی آمینهای مورد نظر به دست آمدند که مواد جدیدی بود. بدین ترتیب که با انتخاب ماده ۲ - کلرو - ۴ فلوئورو بنزوفنون، که به صورت تجاری موجود است، ابتدا ترکیبات اورتو، متا و پارای دو فلوئوردار به دست آمدند و سپس با به کارگیری آمینو فنول و جایگزینی فلوئور در ترکیبات یاد شده، دی آمینهای مربوط سنتز شدند. سرانجام در اثر واکنش دی آمینها با پیرو ملیتیک دی انیدرید، پلی ایمید نهایی سنتز شد.

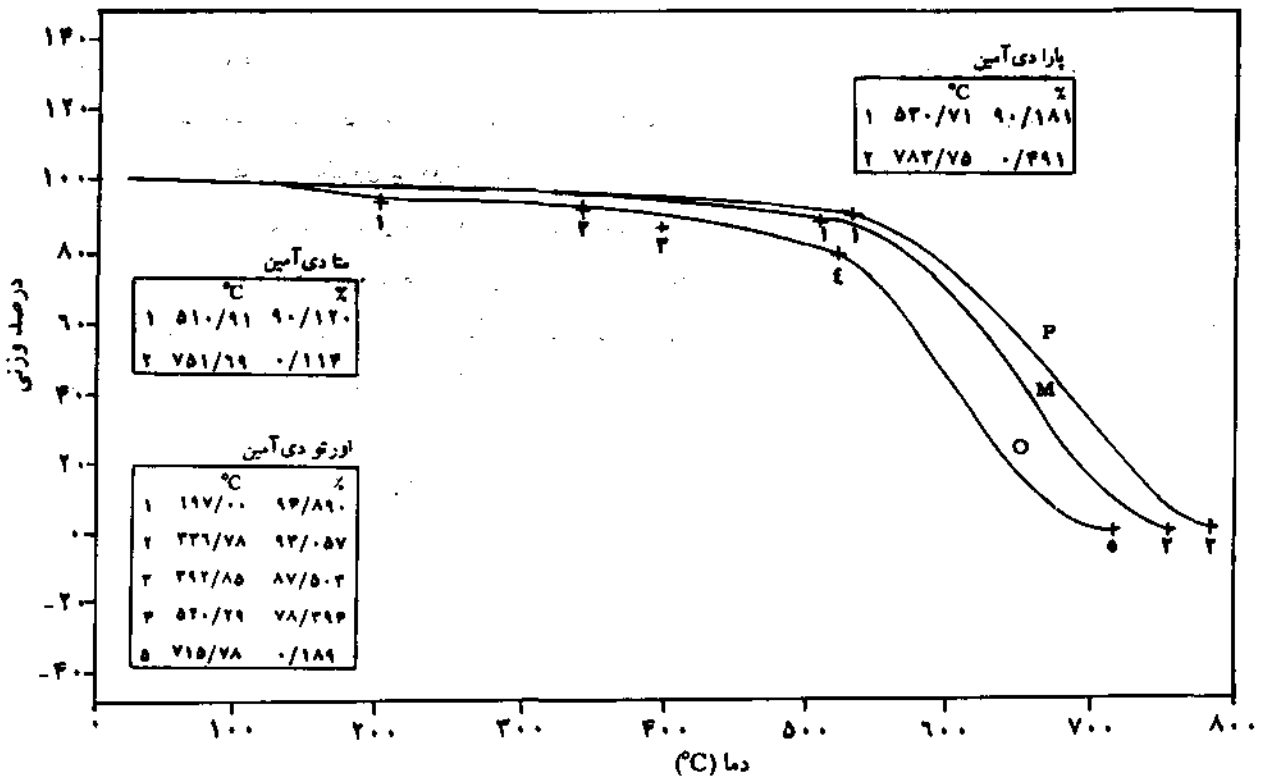
نتایج به دست آمده از تجزیه عنصری CHNO و طیف بینی زیر قرمز IR ساختارهای پیش بینی شده برای محصولات را تأیید می‌کند.



شکل ۷ - سنتز پلی آمیک اسید (الف) و پلی ایمید (ب)



شکل ۸- منحنیهای تجزیه گرماوزنی-ترکیبات دو فلوردار اورتو، متا و پارا



شکل ۹ - منحنیهای تجزیه گرماوزنی دی آمینهای سنتز شده اورتو، متا و پارا

قدردانی

- Plenum, New York, 1987.
- 2 Yang, H. H., *Aromatic High Strength Fibers*, Wiley, New York, 673, 1989.
- 3 Fawcett A. H., *High Value Polymers*, The Royal Society of Chemistry, 19, 455.
- 4 Hergenrother P. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, 1262, 1268, 1990.
- 5 Wang Z. Y and Zhang C., *Macromolecule*, 25, 21, 5851-54, 1992.

از بخش شیمی دانشگاه کارلتون و آقای دکتر وانگ که امکانات مورد نیاز انجام این پژوهش را در اختیار گذاشتند، قدردانی می‌شود.

مراجع

- 1 Bessonov M. I., Koton M. M., Kudryavtsev V. V. and Laius L. A. *Polyimide, Thermally Stable Polymers*,

G. N. Lewis

لوویس

گیلبرت نیوتن لوویس (۱۸۷۵-۱۹۴۶) شیمی فیزیکدان آمریکایی بود که مفهوم زوج الکترونی‌های او منتهی به نظریه‌های جدید پیوندهای شیمیایی شد. مفهوم اسید و باز لوویس کار بنیادی دیگر او بود.

گیلبرت.ن. لوویس در ۲۳ اکتبر سال ۱۸۷۵ در "وی مات ماساچوست" متولد شد. او در سال ۱۸۹۶ درجه لیسانس و در سال ۱۸۹۹ دکترای خود را از دانشگاه هاروارد گرفت. آن‌گاه تا سال ۱۹۰۰ به عنوان مربی شیمی در هاروارد تدریس کرد. بعد از یک سال اقامت در لیزیک آلمان، از سال ۱۹۰۴ تا ۱۹۰۵، مسئول آزمایشگاه‌های اداره اوزان و اندازه‌های آمریکا در جزایر فیلیپین بود. لوویس در سال ۱۹۰۷ به عنوان استادیار مشغول تحقیقات فیزیکی، شیمیایی در مؤسسه تکنولوژی ماساچوست شد و در سال ۱۹۱۱ به درجه استادی رسید. لوویس در سال ۱۹۱۲، با مری شلدون ازدواج کرد و آنها دارای سه فرزند شدند. همچنین در سال ۱۹۱۲ ریاست بخش شیمی کوچکی در دانشگاه کالیفرنیا در برکلی را پذیرفت که تا لحظه مرگ در آنجا باقی ماند.

لوویس در سال ۱۹۱۶ مقاله مشهور "اتم و مولکول" خود را چاپ کرد و در آن، او ترکیبات مولکولی غیر یونی حاصل از به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها توسط اتم‌ها را عنوان کرد. لوویس پیشنهاد کرد که یک پیوند شیمیایی در تشکیل یک ترکیب مولکولی تولید شده بود. این مسئله شامل مشترک شدن یک زوج الکترون بین دو اتم بود. لوویس آن را پیوند کووالانسی نامید که اساس نظریه الکترونی در شیمی شد.

لوویس کار علمی مهم دیگری در سال ۱۹۱۶ همزمان با ارائه مفهوم زوج الکترون امنی‌ها و بازها، انجام داد که در آن اسیدها به طور کلی، به عنوان پذیرنده‌های زوج الکترون و بازها به عنوان دهنده‌های زوج الکترون، طبقه‌بندی شده بودند. این نظریه در توجیه بسیاری از واکنشها مفید بود. در غیر این صورت طبقه‌بندی آنها مشکل می‌شد. بنابراین نظریه، نه تنها ترکیبهای پروتون دهنده به عنوان اسید طبقه‌بندی می‌شوند، بلکه هر ترکیب یا یونی که قادر به پذیرفتن یک زوج الکترون برای تشکیل یک ترکیب جدید باشد نیز به عنوان اسید در نظر گرفته می‌شود. در سال ۱۹۲۲ او کتاب والانس و ساختار اتم‌ها و مولکولها را چاپ کرد. سه سال بعد کتاب "تشریح علم" را نوشت.

لوویس به تدریج یکی از مهمترین و فعالترین بخشهای شیمی دنیا را در برکلی ساخت. سخنرانیهای او در مورد ترمودینامیک، دانشجویانی را از سراسر دنیا جلب کرد که بسیاری از آنها افراد مشهوری شدند. در بین آنها می‌توان از لینوس پالینگ، هارولد اوری، سلوین کالوین و ویلیام گیاک نام برد که همگی جایزه نوبل در شیمی را دریافت کردند. بسیاری از دانشمندان معتقدند، لوویس کسی که بیشترین اختراعات علمی را در علوم کسب نمود، مستحق جایزه نوبل در شیمی بود ولی، این جایزه به او تعلق نگرفت. او در ۲۳ مارس ۱۹۴۶ درگذشت.

Encyclopedia of World Biography,

Vol. 6, 1973