

# سنتز و مطالعه پلی (۴،۴-اکسی بیس فیلین پیروملیتیمید) و چند مونومر آن

Synthesis and Study of Poly(4,4'-oxybisphenylene pyromellitimide) and Some of Its Monomers

فاطمه میرخلیل زاده<sup>۱</sup>، مسعود تقی گنجی<sup>۲</sup>، محمود محراب زاده<sup>۳</sup>

۲۰۱. دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، ۳-تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۱۶۵

دریافت: ۷۸/۹/۲۲، پذیرش: ۷۸/۱۱/۲۴

## چکیده

ترکیب بسیار معروفی از پلی ایمیدها به نام پلی (۴،۴-اکسی بیس فیلین پیروملیتیمید) به علت داشتن مقاومت گرمایی زیاد و خواص الکتریکی و مکانیکی ممتاز مورد توجه قرار گرفته است. پلیمر شدن خطی تراکمی دو مرحله‌ای روش ساخت این ترکیب است. از واکنش ۴،۴-اکسی دی آنیلین با پیروملیتیمید دی‌انیدرید در حلالهای قطبی بی پروتون نظیر دی‌متیل فرمامید، پلی آمیک اسید، این پلیمر با وزن مولکولی زیاد بدست می‌آید. پلیمر محلول از طریق بخت گرمایی به پلی ایمید آروماتیک غیرمحلول تبدیل می‌شود. پایداری گرمایی و اکسید شونده‌گی به وسیله سیستم تلفیقی DSC-TG ارزیابی شد و به کمک روشهای طیف‌سنجی FTIR و FT-H NMR سنتز این پلیمر تأیید شد. در بخش سنتز مونومرها برای تهیه ۴،۴-اکسی دی آنیلین ابتدا ترکیب مونو نیترودار آن یعنی پارانیترودی فیل اتر تهیه شد. واکنش از نیترودار کردن کلرو بنزن شروع و محصول پس از جداسازی با بنزیم فلوکسید در محاورت کاتالیزور مس فعال شده ترکیب شد. پس از تقطیر در خلأ، پارانیترودی فیل اتر با بازده ۷۵ درصد بدست آمد. سنتز مونومر دوم (پیروملیتیمید) از مشتق دو استخلامی بنزن ترجیحاً متنازایلین آغاز و به وسیله کلرومتیل دار کردن محصول ۴ استخلامی ۶،۶-بیس (کلرومتیل) متنازایلین یا بازده ۶۶ درصد به انجام رسید. اکسایش محصول به کمک نیتریک اسید غلظت و بنزیم پر سنگات انجام و بررسی گردید. طیفهای FT-H NMR، FTIR خصوصیات مواد سنتز شده را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: پلی (۴،۴-اکسی بیس فیلین پیروملیتیمید)، ۴،۴-اکسی دی آنیلین، پیروملیتیک دی‌انیدرید، پلی آمیک اسید، سنتز

*Key Words: poly(4,4'-oxybisphenylene pyromellitimide), 4,4'-oxydianiline, pyromellitic dianhydride, polyamic acid, synthesis*

رسیده است. این مواد به صورت فیلم، پودرهای قالبگیری، پوشش سمبها، چسب و رزین و در مصارف اختصاصی‌تر و پیشرفته‌تر به صورت الیاف و اسفنج تولید می‌شوند. از میان پلی ایمیدهای آروماتیک پلی (۴،۴-اکسی دی فیلین پیروملیتیمید)، PI معروف به کاپتون H به دلیل پایداری گرمایی، استحکام مکانیکی و مقاومت نسبت به تابش، مقاومت در برابر شعله و سایش و خاصیت دی الکتریکی خوب یگو، از مهمترین پلی ایمیدهای آروماتیک [۲،۳] است. این پلیمر از

مقدمه

ساخت پلی ایمیدهای آروماتیک توسط شرکت دوپان از حدود سال ۱۹۶۰ آغاز شده است. پایداری گرمایی [۱] و اکسید شونده‌گی این دسته از پلیمرها موجب گسترش روزافزون مطالعات، تحقیقات و در نهایت تولید این پلیمرها شده است. بطوری که در ۲۰ سال اخیر بیش از ۳۰۰ مقاله و ثبت اختراع درباره پلی ایمیدهای آروماتیک به چاپ

در نتیجه بازده واکنش کم می‌شود [۳۲].

۳- نیترودار کردن کلروبنزن و تشکیل کلرونیتروبنزن و واکنش محصول با پتاسیم فنوکسید و نیترودار کردن مجدد آن امعدالات ۸ و ۹. در این پژوهش از روش آخر استفاده شده است [۳۳].

هدف از این پژوهش مروری بر سنتز این پلیمر و بررسی پایداری گرمایی و تهیه مونومرهای ارزشمند آن از مواد اولیه ارزان قیمت است. مثلاً، PMDA و ODA به عنوان مواد پایه در صنعت چسب، رنگ و رزین کاربرد دارند. به علاوه، از ۶،۴- بیس (کلرومتیل) متازایلین به همراه PMA و در تراکم با سدیم نفتالینا به عنوان نرم کننده استفاده می‌شوند [۳۴، ۳۵]. پلی نیترو دی فیل اترها هم برای بهبود خواص گرمازایی چون سلولوز استرها، پلی وینیل رزینا و رزینهای متیل متاکریلات کاربرد دارند [۳۶].

### تجربی

#### مواد

PMDA با درجه خلوص ۹۵ درصد و ODA یا بیس (۴- آمینوفیل) اتر با درجه خلوص ۹۸ درصد از شرکت فلوکا و DMF خشک با درجه خلوص ۹۰ درصد از شرکت مرک تهیه شد. خشک کردن شامل این مراحل است: نگهداری در کلسیم هیدرید به مدت ۲۴ ساعت، فلاکس به مدت ۱ ساعت، تقطیر در خلاء و نگهداری روی الکت مولکولی ۴Å. متازایلین با درجه خلوص ۹۹-۹۸ درصد، کلریدریک اسید غلیظ ۳۷ درصد، سولفوریک اسید غلیظ ۹۸ درصد و کلروبنزن ۹۹ درصد از شرکت مرک تهیه و محلول فرمالدهید ۲۷-۲۳ درصد، اسید نیتریک غلیظ ۶۳ درصد صنعتی و پرمنگنات پتاسیم مرک مصرف شدند.

#### دستگاهها

از دستگاههای طیف‌سنجی زیر قرمز (IR) مدل ۹۷۱۲ PU و زیر قرمز انتقال فوریه (FTIR) مدل IPS۴۸ پروکر، طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته پروتون FT-H NMR (۳۰۰ MHz) ساخت پروکر و اسپکرواسپین و دستگاه گرماسنجی پویسی تفاضلی - تجزیه گرماوزنی (DSC-TGA) مدل ۶۲۵ - STA ساخت Rheometric Scientific استفاده شد.

#### روشها

##### سنتز پلی آمیک اسید

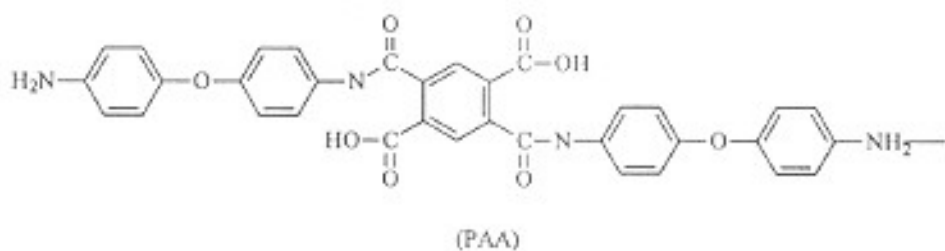
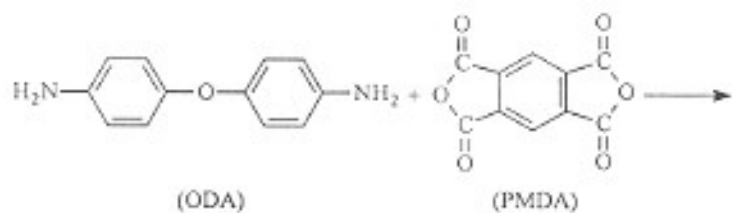
در یک بالن ۳ دهانه با ورودی نیتروبنزن و مجهز به لوله خشک‌کن حاوی کلسیم کلرید و همزن مکانیکی، مقدار مشخصی ODA در ۵ mL حلال DMF خشک حل می‌شود. سپس، تدریجاً مقداری هم ارز

دسته پلیمرهای گرمازرم است و از حلالهای بی پروتون قطبی نظیر دی‌متیل فرامید (DMF)، N-متیل پیرولیدون (NMP)، دی‌متیل استامید (DMAc) و دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) و نظایر آن برای پلیمر شدن و حل کردن پلی آمیک اسید (PAA) استفاده می‌شود. PAA از واکنش پیرولیدینیمید دی‌انیدرید (PMDA) با ۴،۴'-اکی دی‌آیلین (ODA) در این حلالها (معادله ۱) بدست می‌آید [۴-۸] و سپس با گرما دادن تا ۲۲۰ °C پخت و تبدیل به پلی آمید می‌شود (معادله ۲). از PI برای لایه داخل دی الکتریکها در نیمه رساناها [۹] پوشش سیما [۱۰]، غشای جداکننده گاز [۱۱]، پوشش ستون کروماتوگرافی [۱۲] استفاده می‌شود. تاکنون مطالعات گسترده‌ای در مورد مکانیسم و سینتیک پلیمر شدن [۱۳]، اثر حلال روی پخت و خواص مکانیکی و سیستم حلالهای مختلف انجام شده است [۱۶-۱۴].

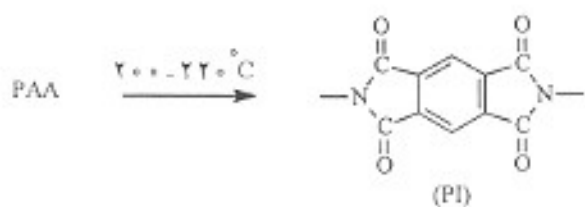
مطابق معادله ۳، PMDA از گرما دادن پیرولیدینیمید اسید (PMA) با ساختار ۱،۲،۴،۵- بنزن تراکریوکسیلیک اسید تا ۲۰۰ °C در بی‌فیل کلریدها بدست می‌آید [۱۷]. برای تهیه PMA روشهای مختلفی وجود دارد که چند روش مهم آن به قرار زیر است: اکسایش ۱،۲،۴،۵- تراستیل بنزن، اکسایش در فاز مایع به کمک پتاسیم پرمنگنات [۱۸-۲۰]، اکسایش کک با نیتریک اسید که در این روش مخلوطی از اسیدهای مختلف بدست می‌آید و می‌توان با جداسازی به پیرولیدینیمید اسید رسید [۲۱، ۲۲]، اکسایش لیگنین [۲۳]، اکسایش زغال [۲۴، ۲۵] و کلرومتیل دار کردن سودوکوم (سودوکوم از آلکیل دار کردن زایلین بدست می‌آید) [۲۶]، هیدروژن دار کردن و اکسایش آنتراسن در فشار زیاد [۲۷]، استیل دار کردن زایلین و اکسایش آن [۲۸]. در این پژوهش روش کلرومتیل دار کردن زایلین [۲۹]، ترجیحاً متازایلین، بکار گرفته شده است. اکسایش [۳۰، ۳۱] به کمک نیتریک اسید و پتاسیم پرمنگنات انجام می‌گیرد. مزیت این روش نسبت به سایر روشها، مواد اولیه ارزان قیمت است. واکنشگر اصلی این واکنش بیس کلرومتیل اتر (ClCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Cl) است که به جای این واکنشگر می‌توان از محلول کلریدریک اسید و فرمالدهید نیز استفاده کرد. در این واکنش محصول مونوکلرومتیل متازایلین هم بدست می‌آید که در فاز مایع است. بنابراین، اکسایش در فاز مایع منجر به تشکیل تری ملیتیک اسید می‌شود (معادله ۴).

ODA از کاهش ۴،۴'-دی نیترو دی فیل اتر بدست می‌آید (معادله ۵). این ترکیب از سه روش زیر ستر می‌شود:

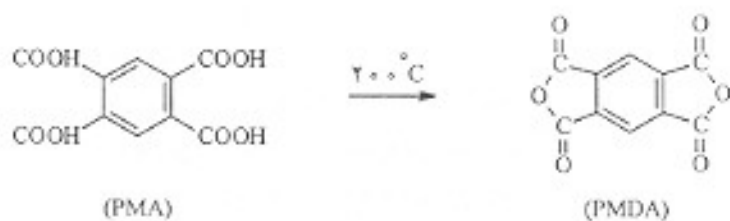
- ۱- نیترودار کردن دی فیل اتر (معادله ۶). دی فیل اتر از واکنش کلروبنزن و پتاسیم فنوکسید تحت فشار بدست می‌آید.
- ۲- واکنش پارانیتر و کلروبنزن با پارانیتر و پتاسیم فنوکسید که همان سنتز ویلیامسون است (معادله ۷). در این روش، بعلت الکترولیت‌کنندگی گروه نیترو، قدرت هسته‌دوستی پارانیتر و سدیم فنوکسید کاهش می‌یابد و



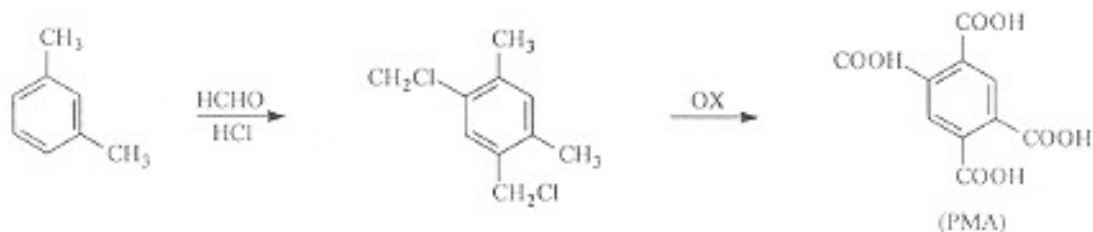
(۱)



(۲)

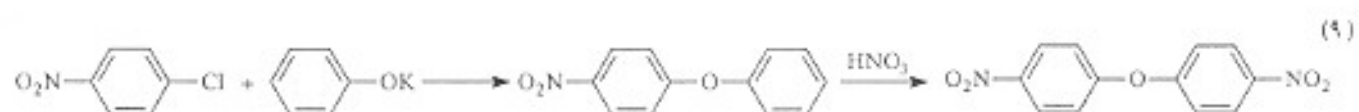
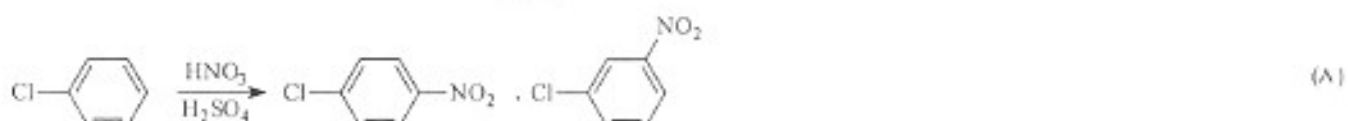
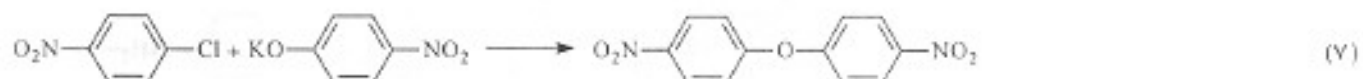
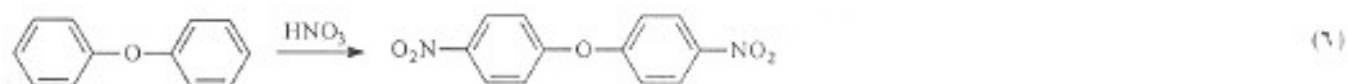
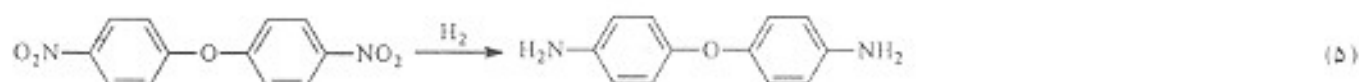


(۳)



(۴)





#### سنتر ۶،۴-بیس (کلرومتیل) متازایلین

به یک بالن دو دهانه مجهز به دماسنج و میرد مقدار ۱۱/۵ ml معادل ۱۰ g (۰/۰۹۴ mol) متازایلین، ۱۸/۳ ml (۲۰ g) محلول فرمالدهید ۱۷٪، ۲۲٪ در صد، ۳۳/۶ ml (۴۰ g) کلریدریک اسید ۳۷ درصد اضافه می شود و مدت ۶ ساعت با همزدن شدید تا دمای ۷۵-۷۰ °C رفلاکس می گردد. سپس، مقدار ۱۸/۳ ml فرمالدهید دوباره اضافه می شود و برای ۱۸ ساعت دیگر تا دمای ۷۰ °C رفلاکس می شود. ابتدا، محلول کدروی بدست می آید که پس از سرد شدن دوفازی شده و رسوب سفید روغنی شکل بلوری حاصل می شود. پس از شستشوی رسوب با آب، این ماده با هگزان خالص سازی و با سولفات متیزیم خشک می شود. حاصل این واکنش ۶،۴-بیس (کلرومتیل) متازایلین با پاره ۶۶ درصد است. طیف IR و H NMR سنتر این ماده را تایید می کند. دمای ذوب محصول بدست آمده ۹۲ °C است [۳۱،۳۶].

#### واکنش اکسایش

اکسایش این ماده طی دو مرحله با نیتریک اسید انجام می شود. در مرحله اول با استفاده از نیتریک اسید ۴۷-۳۸ درصد و ورود اکسیژن در دمای ۱۱۰-۱۰۵ °C واکنش انجام می گیرد. رسوب بدست آمده طی واکنش کلرومتیل دار شدن با ۱۰ برابر وزنی نیتریک اسید ۴۲ درصد و ورود

ODA از PMDA بتدریج به آن اضافه و بعد از مدت ۲ تا ۳ دقیقه ۵ ml دیگتر حلال نیز به آن افزوده می شود.

پس از حل شدن PMDA و گذشت ۲۴ ساعت (مدت زمان پلیمر شدن) محلول لیمویی رنگ PAA بدست می آید که طیف IR سنتر این ماده را تایید می کند. با این روش محلولی بدست می آید که دارای ۲۰ درصد وزنی از پلیمر بوده است و بدون هیچ مشکلی همزده می شود. PAA تهیه شده با این روش در ۵/۰ درصد متیل فرماید در دمای ۲۵ °C دارای گرانشی ذاتی ۱/۲ dl/g است. برای خالص سازی از DMF استفاده می شود [۴،۸].

#### تهیه فیلم پلی آمیک اسید

روی نسبه شیشه ای خشک با اپلیکاتور ۸۰۰ میکرونی فیلمی از پلی آمیک اسید کشیده می شود و برای ۲۰ دقیقه در آون خلاء در دمای ۸۰ °C قرار گرفت [۴،۸].

#### تهیه پلی ایمید (PI)

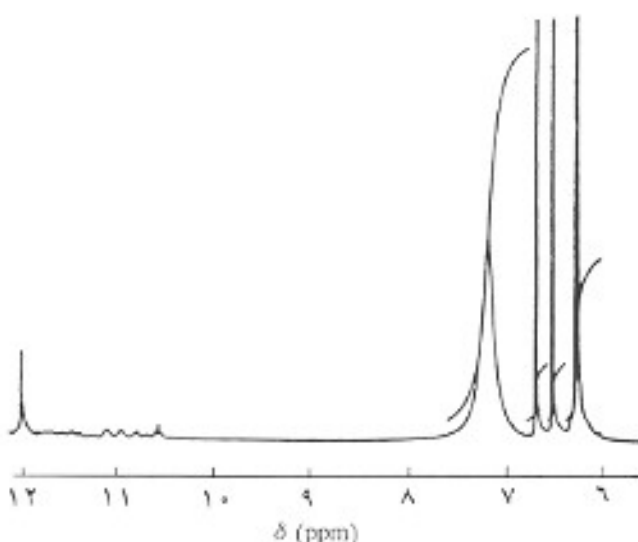
به PAA با سرعت ۳ °C/min تا دمای ۲۰۰ °C گرماده می شود و سپس، مدت ۲ ساعت در دمای ۲۲۰ °C قرار می گیرد. طیف IR سنتر این ماده را تایید می کند.

g ۰/۰۵ مس فعال شده (مس برنز در این واکنش باعث بازده کم می شود اما به وسیله محلول ۲ درصد استون یا کلریدریک اسید فعال می شود [۳۶]) به عنوان کاتالیزور بکار برده می شود و g ۷/۸۸ (۰/۰۵ mol) پارانیتر و کلروبنزن به آن اضافه می گردد. بالن تا رسیدن به دمای C ۱۴۰-۱۳۰ گرم می شود. در این دما محتویات بالن شروع به جوشیدن می کند که باید گرمادهی در این مرحله قطع شود. ۵ تا ۷ دقیقه پس از به جوش آمدن محتویات بالن، g ۷/۸۸ (۰/۰۵ mol) دیگر پارانیتر و کلروبنزن به آن اضافه می گردد [۳۳]. پاراکلرونیترودی فنیل اتر روی قیف بوختر صاف و با آب شسته می شود. پس از خشک شدن در هوا، محصول با تقطیر در دمای C ۱۸۰ و خلاء mmHg ۲۲۰ خالص سازی می شود. سپس، محصول با الکل دوباره خالص سازی و تبلور مجدد می شود. بازده نظری این واکنش حدود ۷۰ تا ۷۵ درصد است. دمای ذوب محصول بدست آمده برابر C ۵۴-۵۵ است. طیف IR و H NMR سنتر این ماده را تایید می کند [۳۳].

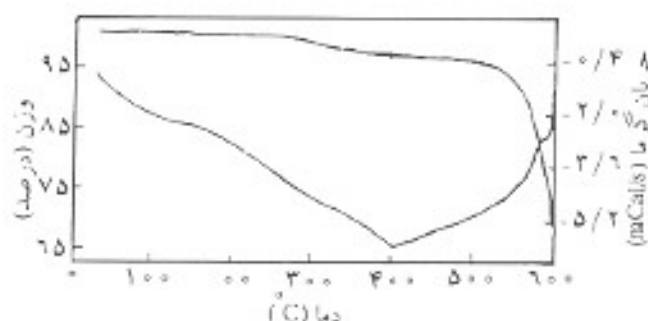
### نتایج و بحث

#### گرماگاشت DSC-TG

نمودار DSC-TG برای نمونه ای از PMA تهیه شده که قبلاً به مدت دو ساعت در دمای C ۲۲۰ گرمادهی شده است (شکل ۱). سرعت گرمادهی C/min ۲۰ از C ۲۵ تا C ۶۰۰ است. نمودار اول مربوط به آزمون TG است که برای بررسی تجزیه گرمایی در جو انجام شده است. همان طور که



شکل ۱- طیف H NMR پلی آمیک اسیدی که دو ساعت در دمای C ۸۰ قرار گرفته است.



شکل ۲- گرماگاشت DSC-TG ترکیب PI.

اکسیژن تا دمای C ۱۱۰-۱۰۵ به مدت دو ساعت و نیم رفلاکس می شود. از این مرحله، رسوب سفید نامحلولی بدست می آید که طیفهای IR و H NMR مربوط به این ماده پیشرفت واکنش اکسایش را نشان می دهد [۳۶].

در مرحله دوم با استفاده از نیتریک اسید ۳۰ درصد، فشار ۱ atm و دمای C ۱۷۰ این ماده بطور کامل اکسید می شود و PMDA بدست می آید. این مرحله در راکتور تحت فشار با پوشش شیشه باید انجام شود که به علت عدم دسترسی به راکتور از آن صرف نظر شد. برای اکسایش این ماده از پتاسیم پرمنگنات استفاده می شود [۳۶]. پس از افزودن کلریدریک اسید غلیظ رسوب سفید رنگی بدست می آید که صاف می شود.

#### سنتر پاراکلرونیتروبنزن

۴۰ ml سولفوریک اسید غلیظ به بالن حاوی ۴۰ ml نیتریک اسید غلیظ بتدریج اضافه می شود. مخلوط این بالن خوب همزده می شود و در آب سرد قرار می گیرد و پس از آن در ۴ نوبت ۲۰ ml کلروبنزن ۹۹ درصد بتدریج به آن اضافه می شود [۳۶]. پس از صاف کردن محصول با الکل دوباره تقطیر شده و رفلاکس و خالص سازی می شود. محصول این مرحله دارای رسوب سوزنی شکل پاراکلرونیتروبنزن است که پس از سرد شدن صاف می شود. مایع زیر صافی حاوی ارتوکلرونیتروبنزن و مقدار کمی پاراکلرونیتروبنزن است. دمای ذوب رسوب سوزنی شکل برابر C ۸۳-۸۲ بدست می آید. بازده واکنش ۶۰ درصد است و طیف IR ویژگیهای این ماده را نشان می دهد [۳۶].

#### سنتر پارانیترودی فنیل اتر

g ۱۶ فنول با خلوص ۹۹ درصد و g ۸ (۰/۱۴۴ مول) پتاسیم هیدروکسید به یک بالن ۳ دهانه مجهز به دمانج و میرد منتقل می شود و تا رسیدن به دمای C ۱۴۰-۱۳۰ گرم می شود تا پتاسیم هیدروکسید حل شود. پس از آن مخلوط تا دمای C ۱۱۰-۱۰۰ سرد می گردد و

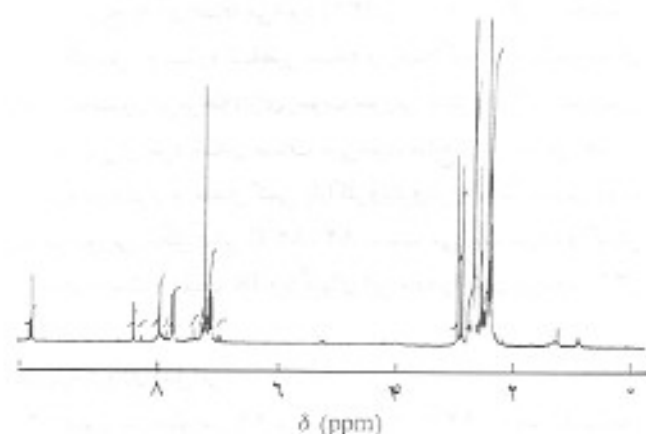
اصلی مطابقت دارد. در این طیف، همان طور که انتظار می رود ارتعاش کششی مربوط به گروه آمیدی در ناحیه  $1666\text{ cm}^{-1}$  (در مرجع ۸،  $1661\text{ cm}^{-1}$ ) با شدت قوی و نوار ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{O}$  اسیدی در ناحیه  $1715\text{ cm}^{-1}$  (در مرجع ۸،  $1710\text{ cm}^{-1}$ ) با شدت کم به صورت شانه‌ای مشاهده می‌شود. در طیف فیلم PAA که به مدت ۲۰ دقیقه در دمای  $80^\circ\text{C}$  قرار گرفته است، علاوه بر تغییر کاهش نوار جذبی  $\text{O}-\text{H}$ ، پیک در ناحیه  $1715\text{ cm}^{-1}$  نیز مشخصتر مشاهده می‌شود. در طیف IR پلی‌ایمید نوار جذبی در ناحیه  $1666\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه آمیدی PAA حذف و نوار جذبی قوی اسیدی در ناحیه  $1718$  و شانه‌ای در  $1778\text{ cm}^{-1}$  (در مرجع ۸،  $1718$  و  $1778\text{ cm}^{-1}$ ) مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی متقارن  $\text{C}=\text{O}$  گروه PI است. علاوه بر این نوار جذبی در ناحیه  $751\text{ cm}^{-1}$  (در مرجع ۸،  $757\text{ cm}^{-1}$ ) به ارتعاش خمشی حلقه ایمید نسبت داده می‌شود و این دلیل دیگری بر انجام ایمیدی شدن و تشکیل PI است.

طیف IR ترکیب ۶.۴ - بیس (کلرومتیل) متازیلن

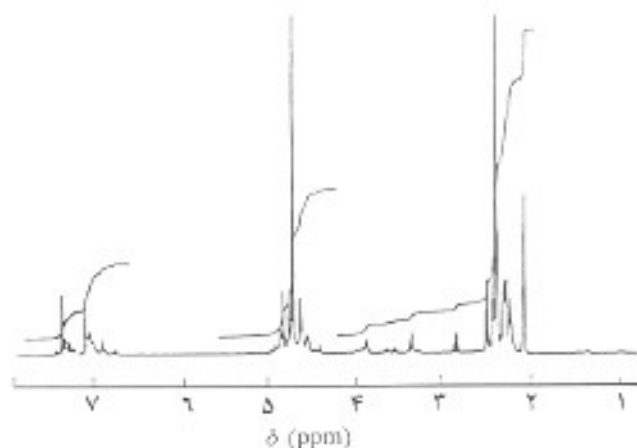
در طیف IR این ماده، نوار جذبی در ناحیه  $2900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C}-\text{H}$  آلکیلیک مشاهده می‌شود. گروه  $\text{C}=\text{C}$  حلقه آروماتیک در ناحیه  $1600$  و  $1500\text{ cm}^{-1}$  دارای جذبی متوسط است. نوار جذبی در ناحیه  $1375\text{ cm}^{-1}$  وجود گروه متیل را نشان می‌دهد. ارتعاش خمشی  $\text{CH}_2$  در ناحیه  $1450\text{ cm}^{-1}$  نوار جذبی با شدت متوسط را نشان می‌دهد. نوار جذبی با شدت قوی در ناحیه  $650\text{ cm}^{-1}$  مربوط به جذب گروه  $\text{C}-\text{Cl}$  است.

طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۶.۴ - بیس (کلرومتیل) متازیلن

این طیف (شکل ۳) با دستگاه  $^1\text{H NMR}$ ،  $300\text{ MHz}$  برای نمونه جامد



شکل ۳- طیف  $^1\text{H NMR}$  حاصل از اکسایش مرحله اول ۶.۴ - بیس (کلرومتیل) متازیلن



شکل ۴- طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۶.۴ - بیس (کلرومتیل) متازیلن

مشاهده می‌شود.  $400^\circ\text{C}$  افت وزنی محوسی دیده نمی‌شود و تا دمای  $600^\circ\text{C}$  حدود ۷۰ درصد وزنی نمونه دستخوش تخریب شده است. نمودار دوم مربوط به آزمون DSC است که برای اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای در جو گاز اکسیژن انجام شده است. همان طور که در نمودار مشخص است،  $T_g$  آن بطور مشخص حدود  $300^\circ\text{C}$  قرار دارد.

طیف  $^1\text{H NMR}$  پلی‌ایمید اسید

این طیف با دستگاه  $^1\text{H NMR}$ ،  $300\text{ MHz}$  برای نمونه جامد حل شده در  $\text{DMSO}$  دوتریم‌دار برداشت شده است. این نمونه به مدت دو ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  قرار گرفته است.

پروتونهای بستری بخش آمینی در جابه‌جایی شیمیایی ۷/۲۵ ppm با مساحت نسبی ۸/۶ رزونانس می‌کنند (شکل ۲). در این پیش‌پلیمر نش هیدروژن در بخش اسیدی وجود دارد که دو هیدروژن مربوط به ایزومر سیس، دو هیدروژن به ایزومر ترانس و دو هیدروژن دیگر مربوط به پشرفت ایمیدی شدن است.

سه پروتون ( $\text{H}_b$  -  $2\text{H}_c$ ) با جابه‌جایی شیمیایی ۷/۴۵۲ ppm و مساحت نسبی ۳/۰۷۵ در یک موقعیت رزونانس می‌کنند. سه پروتون دیگر  $\text{H}_a$ ،  $\text{H}_d$  و  $\text{H}_e$  در جابه‌جایی شیمیایی ۷/۶۱ ppm با مساحت نسبی ۳/۰۱۳ جذب دارند. پیک در جابه‌جایی شیمیایی ۸/۱۲ ppm با مساحت نسبی ۱۹/۲۸۴ رزونانس هیدروژن آمیدی را نشان می‌دهد و در نهایت در جابه‌جایی شیمیایی ۱۲/۷ ppm هیدروژن اسیدی با مساحت نسبی ۱ رزونانس می‌کند [۹]. همان طور که این طیف نشان می‌دهد تعداد هیدروژنها با مساحت‌های نسبی آنها کاملاً هماهنگی دارد.

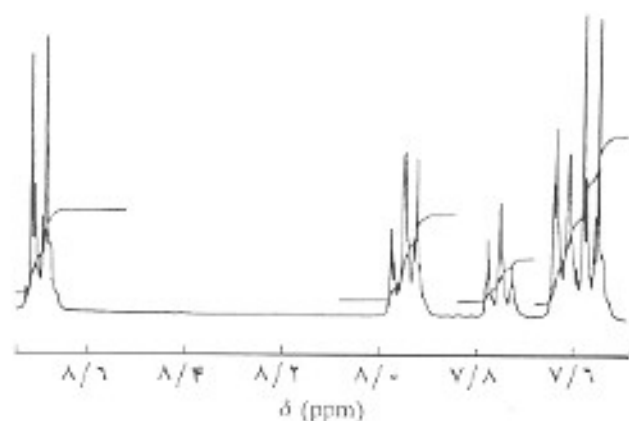
طیف IR پلی‌ایمید

طیف IR پلی‌ایمید در مقایسه با طیف آمده در مرجع ۸ از نظر عامل‌های

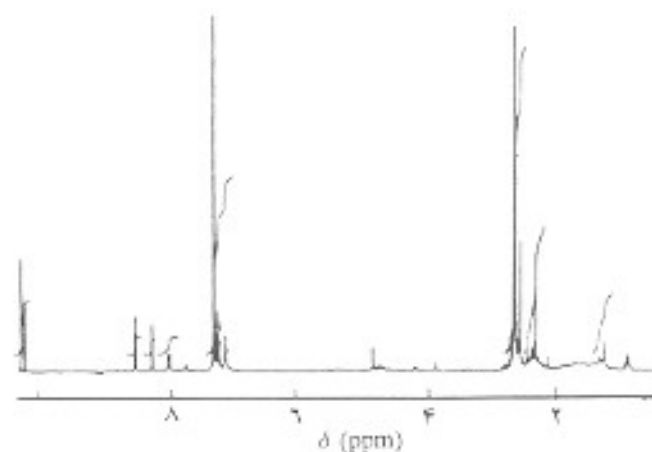
موقعیت مشابه در جا به جایی شیمیایی ۷/۵ ppm. ۷/۶ ppm با سطح نسبی ۱/۹۸ نزدیک به هم رزونانس می‌کنند. پیک مربوط به پروتون H<sub>c</sub> در جا به جایی شیمیایی ۷/۷ ppm با انتگرال ۰/۵ مشاهده می‌شود. پروتونهای H<sub>d</sub> به علت قرار گرفتن در کنار اتم الکترون‌نگاتیو اکسیژن و اثر فضای منفی آن در میدان پایتتری در جا به جایی شیمیایی ۷/۹۱ ppm با سطح نسبی ۱/۰۲ رزونانس می‌کنند. جذب H<sub>e</sub> به دلیل قرار گرفتن در مجاورت گروه الکترون کشنده نیترو در جا به جایی شیمیایی ۸/۶۸ ppm و با سطح نسبی ۰/۹۸۳ مشاهده می‌شود. نسبت انتگرالها دقیقاً مناسب با تعداد هیدروژنهای پارانیترودی فیل اثر است.

### نتیجه‌گیری

پلی آمیک اسید حاصل از کوپلیمر شدن ODA و PMDA به رطوبت حساس است، از این رو پلیمر شدن در جوی از نیتروژن و در حلالی که قبلاً خشک شده انجام می‌شود. بهترین نتایج پلیمر شدن در دمای ۲۵-۱۵<sup>o</sup>C بدست می‌آید. بالای ۷۵<sup>o</sup>C وزن مولکولی پلی آمیک اسید کاهش می‌یابد. بیشتر از ۱۰۰<sup>o</sup>C حلقه‌سازی ایمنه شروع می‌شود و تبدیل بالای ۹۰ درصد در دمای بالای ۲۲۰<sup>o</sup>C صورت می‌گیرد. پلی‌ایمید حاصل تا ۶۰۰<sup>o</sup>C پایداری گرمایی دارد. ۶،۴-بیس (کلرومتیل)متازایلن با جایگزینی گروه کلرومتیل CH<sub>2</sub>Cl به جای هیدروژن متازایلن با استفاده از کلریدریک اسید غلیظ و محلول فرمالدهید بدست می‌آید. آنچه در این واکنش مهم است، نسبت وزنی کلریدریک اسید و محلول فرمالدهید به زایلن است که حدود ۴-۵ برابر است. در اکسایش با نیتریک اسید نتایج طیف‌سنجی H NMR حذف گروه کلرومتیل را نشان می‌دهد. در اکسایش با پتاسیم پرمنگنات پیکهای مربوط به گروه متیل به سمت میدانهای ضعیفتر جا به جا می‌شود



شکل ۶- طیف H NMR پارانیترودی فیل اثر.



شکل ۵- طیف H NMR حاصل از اکسایش مرحله دوم ۶،۴-بیس (کلرومتیل) متازایلن با پتاسیم پرمنگنات.

حل شده در استون دو تریمر دار گرفته شده است.

اولین سطح نسبی ۸/۵۲ است که مربوط به متیلهاست. دومین سطح نسبی ۵/۵۱ مربوط به گروه کلرومتیل است. سومین و چهارمین سطوح نسبی برای هر هیدروژن ۱/۳۶ است.

طیف H NMR محصول اکسایش مرحله اول و مرحله دوم ۶،۴-بیس (کلرومتیل) متازایلن

این طیف با استفاده از حلال کلروفرم دو تریمر دار گرفته شده است. شکل ۳ طیف H NMR ترکیب ۶،۴-بیس (کلرومتیل) متازایلن را قبل از اکسایش نشان می‌دهد. اکسایش نمونه با استفاده از نیتریک اسید ۴۲ درصد، ورود هوا و گرمادهی نادمای ۱۱۰<sup>o</sup>C به مدت دو ساعت انجام شده است. همان طور که انتظار می‌رود، پیک پروتونهای گروه کلرومتیل حذف و به سمت میدانهای پایتتری جا به جا می‌شود، بنابراین پیکی در جا به جایی شیمیایی ۴ تا ۹ ppm دیده نمی‌شود (شکل ۴). در ضمن، قدرت اکسیدکنندگی نیتریک اسید در حدی نیست که بتواند هیدروژنهای متیل را اکسید کند، بنابراین هیدروژنهای متیل دست نخورده باقی می‌ماند. وجود پیکی در جا به جایی شیمیایی ۱۰/۲۶ ppm دلیل دیگری بر پیشرفت اکسایش این ماده است. شکل ۵ طیف H NMR محصول اکسایش با پتاسیم پرمنگنات است.

طیف H NMR پارانیترودی فیل اثر

این طیف (شکل ۶) برای نمونه جامد حل شده در استون دو تریمر دار گرفته شده است.

طیف رزونانس مغناطیسی هسته پارانیترودی فیل اثر وجود ۵ نوع هیدروژن را تایید می‌کند. پروتونهای H<sub>b</sub> و H<sub>c</sub> به علت داشتن

14. Chiten T.Z.U., Hsu J. and Ling Z.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **46**, 1821-33, 1992.
15. Chien T. and Shsu L. Z.; *Macromolecules*; **28**, 9000-1, 1996.
16. Kevin G., Suzuki H. and Mitsutoshi J.; *Polym. J.*; **29**, 3, 290-2, 1997.
17. Katsuyama Y.; horie, toshio Yoshida Kazuaki Japan Kokai, **73**, 13, 336, feb. 1973.
18. Mitsubishi Edogawa Chemical Co.; Fr. Pat. 1,155,135; 24 June. 1969.
19. Akhmetov A.G. et al.; *Nefkhiymiya (Russ.)*; **10**, 6, 879-82, 1970.
20. Nakayama T. et al.; Jap. Pat. 7,336,142; 8 May. 1970.
21. Directie van de Staatsmijnen, Ger. Pat.; **71**, 078; Oct. 1952.
22. Goedkeep M.L.; U.S. Pat. 2,640,075; 26 May, 1953.
23. Kleinnickel O.; Ger. Pat. 1,006,412; 18 April, 1957.
24. Germain J.E. and Valadone F.; *Bull. Soc. Chim. France*; 1415-17, 1958.
25. Germain J.E. and Delatre P.; Fr. Pat. 1,324,368; 19 April, 1963.
26. Pavelko N.V. et al.; *Technol. Inst. (Russ.)*; **27**, 70-7, 1971.
27. Juergen S. and Georg K.; US.Pat.3,350,443; 31 Oct., 1967.
28. Barkov S.M.; USSR. Pat. 230,127; 30 Oct., 1968.
29. Technik GmbH; Br. Pat. 771,086; 27 March, 1957.
30. Hoff M.C., Standard Oil Co.; US.Pat.2,873,584, 3 June, 1958.
31. Earhart H. W. and Nicholson D. E.; US. Pat. 3,031,513; 24 April, 1962.
32. Towle J.L.; US. Pat. 3,140,316; 7 July, 1964.
33. Bam Kole T.O.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*; **2**, 2114, 1923 and *Org. Synth. Coll.*; **2**, 445-7, 1920.
34. Stozhkova G.A. et al.; *USSR. Ush. Zap. Yardslav. Tekhnol. Inst. (Russ.)*; **11**, 185-92, 1969.
35. US. Pat. 2,942,994; 28 June, 1960 and US. Pat. 3,140,316, 7 July, 1964.
36. *Vogel Textbook of Practical Organic Chemistry*; Longman, London and New York, 19976.
37. *Aldrich Library of Infrared Spectra*; 3rd. ed., Aldrich Chemical, 1981.

که حاکی از پیشرفت اکسایش است. در نیترودار کردن کلروبنزن چون واکنش شدید و گرماده است کنترل دما بسیار مهم است. در مرحله ابتدایی، گرمادهی موجب خروج گاز خرمایی  $\text{NO}_x$  می شود و با توجه به قدرت هدایت کنندگی ارتو و پارای کلر، استخلاف بعدی می تواند در هر دو موقعیت قرار گیرد. از این رو، برای جداسازی از الکل استفاده می شود. در مرحله ستر آریل اتر کاتالیزور مس فعال شده بکار می رود تا برای این واکنش مناسب باشد. در ضمن، اگر ماده اولیه ارتوکلرونیتروبنزن باشد با همین روش ارائه شده ارتو نیترودی فنیل اتر رانیز می توان بدست آورد.

#### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از همکاران در آزمایشگاه شیمی کاربردی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال و آزمایشگاه H NMR علوم و تحقیقات و گروه های آزمایشگاه پلی یورتان و آنالیز پژوهشگاه پلیمر ایران قدردانی می شود.

#### مراجع

1. Critchley J.P., Knight G.J. and Wright W. W.; *Heat Resistant Polymers*; Plenum, New York, USA, 1983.
2. Stenzenberg H.D. and Hergenrother P.M.; *Aromatic Polyimide*; Chapman & Hall, New York, USA, 1990.
3. Brydson J.A.; *Plastic Chemistry*; Kai Sa, New York, USA, 1965.
4. Sroog C.E. et al.; *J. Polym. Sci.*; **A3**, 1373-91, 1965.
5. E.I. Dupont de Nemours; Fr. Pat. 1,239,491; 1960.
6. Adrova N.A., Koton M.M., Moskvina E.M. and Akad D.; *Nauk USSR (Engl. Trans.)*; **165**, 5, 117, 1965.
7. Bower G.M. and Frost L.; *J. Polym. Sci.*; **A1**, 3135, 1963.
8. Sandler S. R.; *Polymer Synthesis*; Central Research Laboratory, Borden Chemical Company, Pennsylvania, USA, 1960.
9. Echigo Y., Isao T. Y. and Yamada H.; *Macromolecules*; **28**, 4861-65, 1995.
10. Inaie I. H.; Vbe Industries, 38th International Wire and Cable Symposium, Georgia, USA, 111-9, 14-16 Nov., 1989.
11. Anon; *British Plastic.*; **41**, 69, Feb. 1968.
12. *Chromatog. J.*; **299**, 1, 139-49, 1984.
13. Grenier L., Joubert M.F. and Grenier F.; *J. Polym. Sci., Polymer Chemistry*; **29**, 11, 1646-60, 1991.