مجلة جامعة بابل ، العلوم الصرفة والتطبيقية والعلوم الهندسية ، المجلد (٢٦)، العدد (٢):٢٠١٨

تحضير وتشخيص بعض الأنواع الجديدة من البولي ايميدات الاروماتية التي تحتوي عناصر البروم والكلور والفسفور كمثبطات للهب ودراسة بعض خواصها الحرارية

محمد علي مطر محمود عودة مطشر

جامعة القادسية/كلية الهندسة-قسم الهندسة الكيمياوية/كلية التربية

Mohammeddw73@gmail. com mohammed. ali. @qu. edu. iq

الخلاصة:-

تضمن البحث تحضير بعض الأنواع الجديدة من البولي ايميدات الاروماتية (Api) التي تحتوي على عناصر البروم والكلور والفسفور كعناصر مثبطة للهب وتم تشخيص المونوميرات والبوليمرات المحضرة طيفيا بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR)، وتمت دراسة الخواص الحرارية ومقاومة اللهب للبوليمرات المحضرة بواسطة تقنية التحليل الحراري الوزني(TGA). وتمت دراسة قابلية ذوبان البوليمرات المحضرة في مجموعة من المذيبات العضوية المختلفة. حيث حضرت مونوميرات ثنائي امين الاروماتية (ABAB, BDBP و ABTB) التي تحتوي على عناصر البروم ،الكلور والفسفور، وتمت مفاعلتها مع مونوميرات ثنائي انهدريد (البايرو ملتك داي انهدريد(PMDA) Pyromellitic dianhydride) والبنزو فينون رباعي كاربوكسيلك ثنائي انهدريد(3,3'4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)) عن طريق البلمرة التكثيفية للحصول على البولي ايميدات الاروماتية (Api_1,Api_2,Api_3) المثبطة للهب.

الكلمات المفتاحية:- مركبات ثنائي انهدريد(PMDA)، البايروملتك ثنائي انهدريد، (BTDA) البنزوفينون، رباعي كاربوكسيلك ثنائي انهدريد، مثبطات اللهب.

Synthesis Characterization Some of New of Aromatic Polyimides Containing Brome Chloride and Phosphorus Components as Flame Retardance and Study the Thermal Properties

Abstract

In this work a new aromatic polyimides flame retardant (**Api)** containing bromine, chlorine and phosphorus components of through the polycondensation of the different monomers from aromatic diamine(ABTB, ABAB ,BDBP) with different monomers from dianhydride (PMDA,BTDA) as materials. The monomers aromatic diamine (ABTB, ABAB ,BDBP) and new aromatic polyimides(Api_1,Api_2,Api_3) flame retardant were characterized by using FT-IR and ^{1}HNMR spectra. The study has thermal stability, and flame retardant of polymers prepared through the TGA technique and comparing their with aromatic Polyimides prepared (**PIPM, PIBT)** free component of inhibition and their solubility study.

Keywords:- Pyromellitic dianhydride(PMDA), 3,3'4,4'-benzophenone tetra- carboxylic dianhydride (BTDA), flame retardant.

المقدمة:-

تعد البولي ايميدات (polyimides) واحده من البوليمرات التجارية المستقرة حراريا (Thermally stable polymers) والقوية جدا والعالية الاداء (High-performance) التي لها مجالات وتطبيقات واسعه في التكنلوجيا المتقدمة (Murphey,2003). وتحتوي البولي ايميدات على رابط ايميد (CO-N-CO) التي تعد

الوحدة البنائية او المجموعة الوظيفية المتكررة للبوليمر(Imide functional group) وهي اما ان تكون خطيه Linear او أروماتية Aromatic (Khalil *et al.*,2013; Lincoln 2001). الأ أن المهم منها في الكيمياء البوليمرية هي الايميدات الحلقية الاروماتية (Aromatic polyimides)(Api)، ولعل وجود الاستقطابية العالية (High polarization) لأواصر الايميد اثرا كبيرا في اكتساب البوليمر الصفة البلورية العالية والصلابة والمقاومة للمواد الكيمياوية وهذا ما يجعل تراكيبها صلده جدا وذات طبيعة بلوريه(Crystalline) (Sasak and Nisha, 1996). ويمكن تحضير البولي ايميدات الاروماتية (Api) من تفاعل مركبات الداي انهدريدات الاروماتية (Aromatic dianhydride) مع مركبات ثنائي امين الاروماتية (Aromatic diamines) عن طريق البلمرة التكثيفية (Shahram and Leila,2011). حيث يتضمن التفاعل العام للتحضير خطوتين، الخطوة الاولى: تكوين المركب بولي حامض الامك (PAA) Poly(amic acid)، وتتضمن هذه الخطوة التفاعل بين ثنائي انهدريدات الاروماتية مع ثنائي امين الاروماتية وبوجود مذيب ثنائي القطب لابروتوني (Di polar aprotic) مثل (DMSO، NMP، DMAC، m-Cresol، DMF) وتكوين مركب (PAA) كمركب وسطي ذائب، الخطوة الثانية: اجراء عمليه تسخين (PAA) تحت درجات حراره عالية تصل الى ٢٠٠م^{o} لغرض فقدانه جزيئات الماء وتكوين (Api) (Abajo and Campa,1999). ويلعب التركيب الكيميائي للمونيمرات المكونة لبولي حامض الامك (PAA) دوراً مهماً ومؤثراً في معدل سرعة تكوين الحامض(PAA) (Aaron *et al.*, 2013). وتعد مقاومة الاحتراق (Flame resistance) من الخصائص المهمة في كافة تطبيقات البولي ايميدات الاروماتية (Api) بسبب كثرة وتنوع استخداماتها، لذلك ادخلت عملية التحوير (**Modification**) في تركيبها الكيميائي (Jun and Myong, 2004). حيث استخدمت مثبطات اللهب كمونومير مشترك في تحضير(Api)، بحيث اصبح مونومير الداي امين الاروماتي الذي يحتوي على عناصر(Cl,Br,P) جزء لا يتجزأ من تركيب البوليمر Muriel (*et al.* ,2010). حيث تعمل هذه العناصر على ايقاف عملية تحلل البوليمر من خلال ميكانيكية الجذور الحرة. وايضا اصبحت عملية تحوير (Api) مفيدة ومهمة وذلك بإدخال رابطة مرنة (flexible linkages) لغرض زيادة قابلية ذوبانها في المذيبات العضوية (Wanghongru *et al.* ,2011).

طرائق العمل:-

المواد الكيميائية:- جميع المواد المستخدمة نقية ومجهزة من الشركات الاتية:-

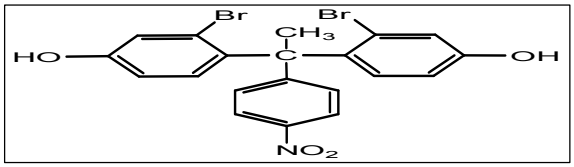
(BDH, Merk, Scharlab, TCL, ALFA ,Aldrich, Thomas Baker)

الأجهزة المستخدمة:- قيست درجات الانصهار باستعمال جهاز من نوع (Melting point/SMP) من شركة (Stuart) وسجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء بواسطة جهاز من شركة (Shimadzu) من نوع (٨٤٠٠). وسجل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني(HNMR) بجهاز من نوع (Germany) 400 MHz Bruker Biospin وباستعمال ($DMSO-d_6$) كمذيب. التحليل الوزني الحراري (**TGA**) تم إجراءه باستعمال(Polymer laboratories co. England, Model PL-TG) وبمعدل تسخين ١٠مْ\ دقيقة بغطاء

من غاز الاركون و بمعدل حرارة (٢٥-٨٠٠) مْ. وتم تجفيف العينات باستعمال جهاز فرن التجفيف مـــن نـــوع (K-VO27) من شركة (K & K scientific supplier).

١. **تحضير المشتق (MR1)** (Rahimi and farhangzadeh, 2011).

4,4- - [1-(4-nitro phenyl) ethane - 1,1- diyl] bis(3- bromo phenol)

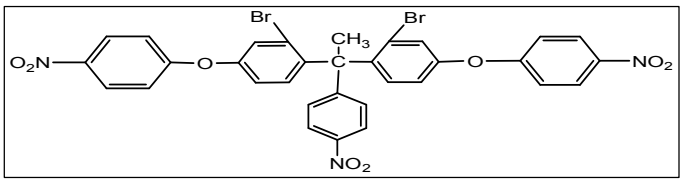


الشكل (١) تر;كيب MR1

في دورق دائري سعه (١٠٠ مل) ذي فوهة واحدة مع محرك مغناطيسي وضع (٠. ٣٥٤ مول -٠٦١. ٥٣ غم) من (**٣- بروموفينول**) واضيف اليها (٠. ١٧٧مول-٠٢٩. ٢١غم) من(**بارا نايترو اسيتوفينون**) ثم حرك المزيج لحد الإذابة و اضيف اليه (٠. ٥غم -٦ ملي مول) من حامض الكلايكولك كمادة معجلة و(١٠مل، ٠. ٣٥ مولاري من HCl) كعامل مساعد. صعد المزيج فوق حمام مائي عند درجه ٦٠م° ولمده (٦ ساعات). بعد ذلك برد المزيج في حمام ثلجي لمدة يوم كامل ثم رشح الراسب المتكون وتم غسله بالماء البارد عده مرات للتخلص من بقايا الحامض وجفف بجهاز التجفيف تحت الضغط المخلخل لدرجه ٥٠م° ولمده (٤ ساعات) ليعطي ناتجاً اخضر فاتح اللون بحصيلة(**٨٢%**)، درجة التفكك= **٢٥٤-٢٥٧ م°**.

٢. **تحضير المشتق (MR2)** (Sheng *et al.* ,2010)

1,1- - [1- (4- nitro phenyl) ethane – 1,1- diyl] bis [2- bromo phenyl -4- nitro phenyl) ether



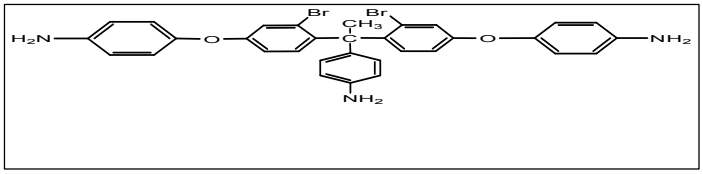
الشكل (٢) تركيب MR2

في دورق دائري سعه (١٠٠مل) ذي فوهتين احدهما للإضافات والاخرى لغاز النيتروجين مع محرك مغناطيسي، وضع (٠. ٠١ مول-٤. ٩٣غم) من المشتق (MR1) و(٣. ٥٧غم -٠. ٠٢ مول) من بارا كلورو نايترو بنزين و(٧غم-٠. ٠٥ مول) من كربونات البوتاسيوم. المزيج ذوب في (٢٠مل) من DMF. صعد المزيج عند درجه١٤٠م°-١٤٢م° فوق حمام زيتي ولمده ٨ ساعات وبوجود غاز النيتروجين. بعد اكتمال التصعيد اضيف حوالي (٤٠ مل ماء مقطر). رشح المزيج والراسب المتكون تمت اعاده بلورته ب (٢- ميثوكسي ايثانول).

وجفف بجهاز التجفيف تحت الضغط المخلخل لدرجه ٨٠م° ولمده (٢ ساعات) ليعطي ناتجاً بني اللون حصيلة(**78%**)، درجة التفكك= ٢٨٨ **Dec. م°.**

٣- تحضير المونومير(ABAB) (Swayam *et al*. ,2012)

1,1- - [1- (4 – amino phenyl) ethane – 1,1- – diyl] bis [2 – bromophenoxy -4- amino phenyl]

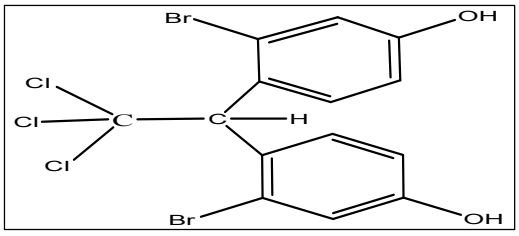


الشكل (٣) تركيب ABAB

في دورق دائري سعه (١٠٠مل) ذي فوهتين احدهما للإضافات والاخرى لغازN_2 مع محرك مغناطيسي وضع (٣. ٧٥ملي مول-٢. ٧٥غم) من المشتق (MR2) و(٢٥مل ايثانول) و(١٥مل ماء مقطر) وحرك المزيج لحد الإذابة. ثم وضع (١١ملي مول-٠. ٦٣غرام) من براده الحديد، سخن الدورق فوق حمام مائي عند درجه ٦٠م°. بعد ذلك تم التصعيد عند درجه ٧٨م° ولمدة (١ساعة) مع اضافه حوالي (٠. ٥مل حامض HCl الداخن) بهدوء قطره قطرة. رشح المزيج المتكون وهو ساخن للتخلص من براده الحديد، الراشح تمت معادلته بإضافة محلول (٥%) كربونات الصوديوم وباستخدام ورقه عباد الشمس للمتابعة. رشح الراسب المتكون ثم تم اعادة بلورته بمزيج من الايثانول والماء المقطر. ثم جفف بجهاز التجفيف تحت الضغط المخلخل لمده (ساعه وبدرجه ٦٠م°). ليعطي ناتجاً قهوائي اللون حصيلة(**٦٣%**)، درجة التفكك= ٣١٠ **Dec. م°.**

٤- تحضير المشتق (MCR1)(James *et al*. , 2007)

4,4- – [2,2,2 – trichloro ethane – 1,1 –diyl] bis[3 – bromo phenol]



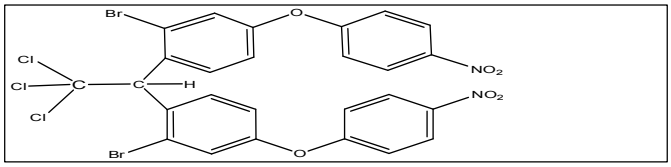
الشكل (٤) تركيب MCR1

في دورق دائري سعه (٢٥٠مل) ذو فوهتين احدهما للإضافات والاخرى لغاز النيتروجين مع محرك مغناطيسي. وضع (69 .4غم-١. ٣ مول) من٣- بروموفينول و(٠٨.٢غرام-٠. ٦٣ مول) من كلورال هايدريت و(٢٥مل) من حامض الخليك لحد الاذابة. المزيج وضع فوق حمام ثلجي لدرجه ٠م °مع التحريك المستمر

وبوجود غاز النيتروجين لمده (١ساعة). تم اخذ مزيج من (١٥ مل حامض الكبريتيك مع ١٥ مل حامض الخليك) على حده. وتمت اضافته الى مزيج التفاعل قطره قطرة وعن طريق قمع فصل ولمده ٩٠ دقيقه. مع متابعه عدم صعود درجه حراره المزيج الى ٥م°. ترك المزيج لمده (١٢ ساعة) بدرجه حرارة الغرفة مع التحريك المستمر. بعد انتهاء الوقت تمت اضافه (٢٠-٢٥ غم) ثلج مكسر الى مزيج التفاعل وماء بارد بمقدار ضعفه. الراسب المتكون تم ترشيحه وغسله بالماء البارد للتخلص من بقايا الحامض. ثم جفف بجهاز التجفيف تحت الضغط المخلخل بدرجه ٩٥م° ولمده ٢٤ ساعه. ليعطي ناتجاً ابيض اللون حصيلة(٨٨%)، درجة التفكك= ٢٦٣-٢٦٦م°.

٥- تحضير المشتق (MCR2).

$2,2^{-} - 1,1^{-}$ – (2,2,2-trichloro ethane 1,1 – diyl) bis (2 – bromo 4 – phenoxy – 4 – nitro benzene

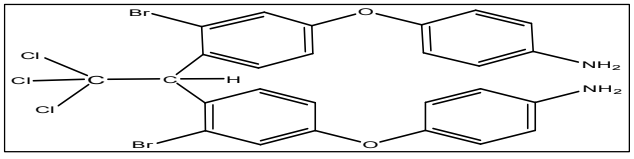


الشكل (٥) تركيب MCR2

حضر المشتق بطريقه عمل تحضير المشتق (MR2) نفسها(٢)، المواد المتفاعلة هي (المشتق**MCR1**. ٠١ مول-٤. ٧٧غم) و(باراكلورونايترو بنزين٠. ٠٢مول -٣. ٥٧غم)، ليعطي ناتجاً اصفر فاتح اللون حصيلة(٨١%)، درجة التفكك= ٢٨١-٢٨٣ م°.

٦- تحضير المونومير (ABTB).

1,1 – [2,2,2 - trichloro ethane – 1,1 – diyl] bis [(2 – bromo -4- phenoxy)(aniline)]

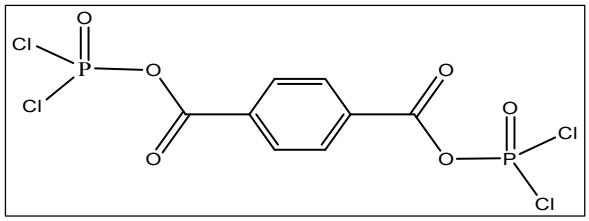


الشكل (٦) تركيب ABTB

حضر المونومير بنفس طريقة عمل تحضير المونومير(ABAB) (٣) (اختزال مجموعة النايترو الى امين) المواد المتفاعلة (المشتق (MCR2) ٣. ٧٥ ملي مول-٢. ٦٩ غم)، ليعطي ناتجاً بني فاتح اللون حصيلة(٦٨%)، درجة التفكك= ٢٩٣-٢٩٦ م°.

٧- **تحضير المشتق (MP2)**(Ziraoui *et al.* , 2010)

Tetrachloro-bis-para-terephthalyidene phosphoric ester

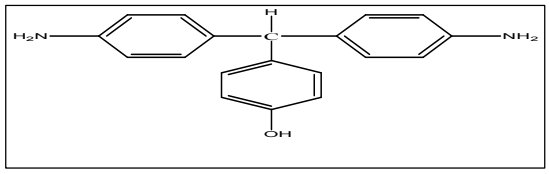


الشكل (٧) تركيب MP2

في دورق دائري سعه (١٠٠مل) ذي فوهه واحده مع محرك مغناطيسي، وضع (٠. ٠١٦ مول- 2. 65 غم من المادة (تيرفثالك اسد) مع (٢٥مل ميثانول) لحد الاذابة. ثم وضع (٠. ٣٣مول- ٣٠مل) من فسفوروز ثلاثي كلورايد ($POCl_3$) و(٤٠ مل) ثنائي كلورو ميثان(CH_2Cl_2). حرك المزيج بانتظام وبدرجه حراره الغرفة لمده (١٢ ساعة). بعد انتهاء التفاعل تم تبخير المذيب المتبقي وتجميع الراسب المتكون وتمت اعاده بلورته بالميثانول وتم تجفيفه بجهاز التجفيف تحت الضغط المخلخل لمده (١ساعة) ولدرجة ٤٠م°. ليعطي ناتجاً ابيض اللون حصيلة(٨٥%)، درجة التفكك= **312 Dec.**

٨- **تحضير المشتق (MOH)** (Rahimi and farhangzadeh, 2001).

4-[bis(4-aminophenyl)methyl] phenol

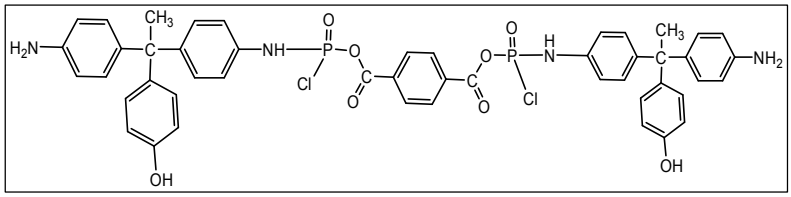


الشكل (٨) تركيب MOH

حضر المشتق بطريقه عمل تحضير المشتق (MR1) نفسها(1)، المواد المتفاعلة هي **انلين (٠. ٣٥٤ مول - ٣٢،٩ غم) و(بارا هايدروكسي استالدهايد ٠. ١٧٧ مول-٢١،٦ غم)** ليعطي ناتجاً اصفر اللون حصيلة(٨١%)، درجة التفكك= ١٨٩-١٩٢ م°.

٩- **تحضير المونومير(BDBP)** (Hergenrothera *et al.* ,2002).

aminophenyl)methylphenol)dichloro bis-para-terephthalylidene phosphoric ester - (4bis-4Bis)



الشكل (٩) تركيب BDBP

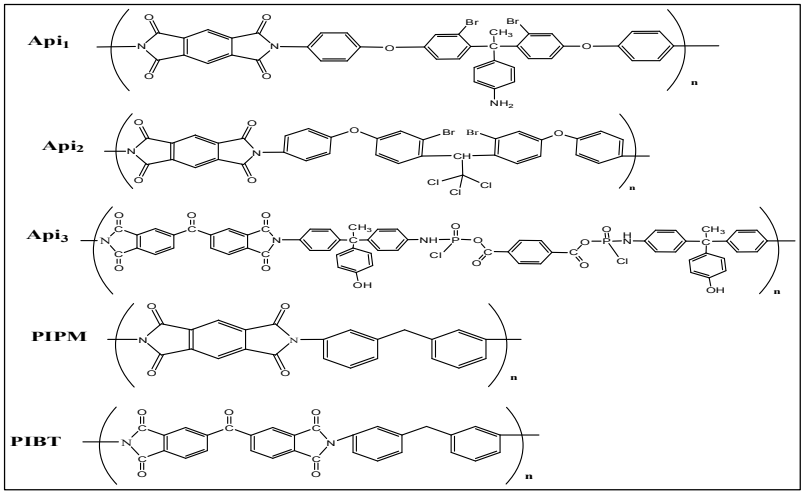
في دورق دائري سعه (١٠٠مل) ذي فوهة واحده مع محرك مغناطيسي وضع (٧ غرام) من باودر هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) مع (٤٠ مل من مذيب DMF) مع التحريك المستمر بدرجه حرارة الغرفة لمده (١ساعة). تم اضافه (01 .0مول- ٢. ٨٩غم) من المشتق (MOH) مع بقاء التحريك بدرجه حراره الغرفة لمده (١ساعة). بعد اكتمال التحريك تم اضافه (005 .0 مول-٢غرام) من المشتق (MP2). الإضافة تمت بهدوء بدرجة حرارة الغرفة مع التحريك لمده (١٢ساعة). مزيج التفاعل تمت اضافته الى حوالي (١لتر ماء مقطر)، رشح الراسب المتكون وتم غسله بالماء المقطر عده مرات، وتمت اعاده بلورته بالإيثانول المطلق. ثم جفف الراسب بجهاز التجفيف تحت الضغط المخلخل لمده (٤ساعة) وبدرجه ٦٠م°. ليعطي ناتجاً ابيض اللون حصيلة(٨٤%)، درجة التفكك = ٣٥٥**Dec**.

١٠- تحضير البولي ايميدات الاروماتية (Hergenrothera *et al.* ,2002).

في دورق دائري سعه (١٠٠مل) ذي فوهتين احدهما للإضافات والاخرى لغاز النيتروجين مع محرك مغناطيسي. وضع (١. ٤) ملي مول من مونومير الداي امين الاروماتي مع (٥-١٠) مل من مذيب (ميتا كريسول m-Cresol) لحد الإذابة. ثم تم اضافه كميه قليله بمقدار (٠. ٥ مل من ايزو كينولينIso quinoline كعامل مساعد). حرك المزيج بدرجه حراره الغرفة ولمده نصف ساعة. بعد ذلك تم اضافه كميه مكافئه من مونومير الداي انهدريد (١. ٤ ملي مول) الى مزيج التفاعل. صعد المزيج فوق حمام زيتي بوجود النيتروجين لمده (٤-٦ ساعات) وعند درجه حراره (٢٠٠م°). بعد ذلك برد المحلول اللزج المتكون واضيف اليه كميه قليله (٢٠-٢٥ مل) من الميثانول، رشح الراسب المتكون وتم غسله بالميثانول ثم بالماء الحار. ثم تم تجفيفه بجهاز التجفيف تحت الضغط المخلخل لدرجه ٢٠٠م° ولمده ٤ ساعات مع تحريك الراسب الصلب بين فتره واخرى للتخلص من الماء. والجدول (١) يبين الاوزان والخواص الفيزيائية للبوليمرات المحضرة. والشكل (10) يبين الوحدات المتكررة للبوليمرات المحضرة.

البوليمرات المحضرة	المونوميرات المشتركة		ثنائي امين الاروماتي 4.1 ملي مول/غم	ثنائي انهدريد 4.1 ملي مول/غم	اللون
	ثنائي امين الاروماتي	ثنائي انهدريد			
Api_1	ABAB	PMDA	55.0غم	305.0غم	بني غامق
Api_2	ABTB	PMDA	902.0غم	305.0غم	اصفر
Api_3	BDBP	BTDA	309.1غم	451.0غم	بني غامق
PIPM	4,4-diamino phenyl methan	PMDA	0.277غم	305.0غم	جوزي فاتح
PIBT	4,4-diamino phenyl methan	BTDA	0.277غم	451.0غم	اصفر فاتح

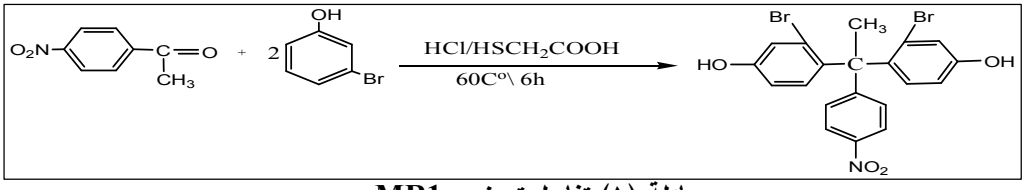
جدول (١) الاوزان والخواص الفيزيائية للبولي ايميدات الاروماتية



الشكل (١٠) الوحدات المتكررة للبوليمرات المحضرة

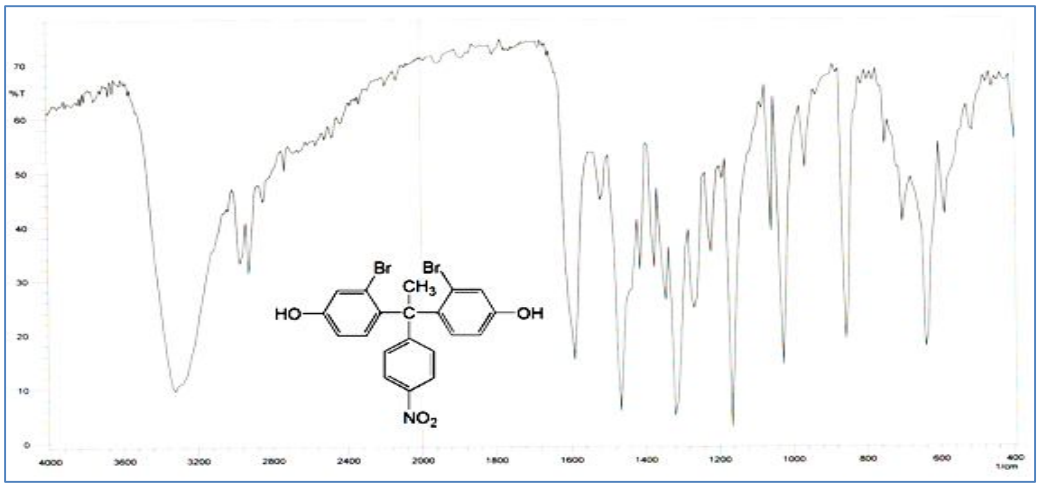
النتائج والمناقشة:-

١- تحضير وتشخيص المشتق (MR1):- حضر المشتق (MR1) من تفاعل (٢مول من ٣- برومو فينول) مع (١ مول من بارانايتروا سيتوافينون) وبوجود حامض الكلايكولك كمادة معجلة وحامض الهيدروكلوريك كعامل مساعد بتفاعل تصعيد عند درجة (٦٠ م°) ولمدة (٦ ساعات) معادلة التفاعل (١).



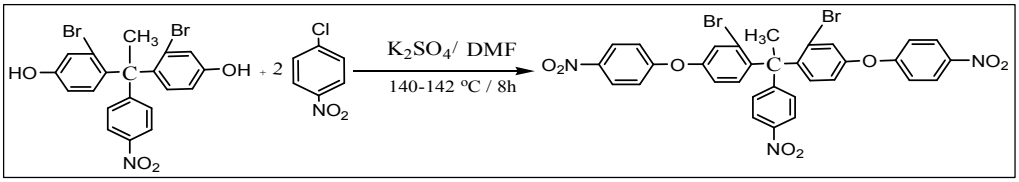
معادلة (١) تفاعل تحضير MR1

إذ أظهر طيف الـــ(FTIR) للمشتق (**MR1**) حزمتين عند الترددين ($2970,2923\ cm^{-1}$) تعودان إلى تردد مط الآصرة (C–H)الاليفاتية، في حين تعود الحزمة عند التردد ($٣٠٨٥\ cm^{-1}$) إلى الآصرة (C–H) الاروماتيـــة والحزمة العريضة عند التردد ($٣٣١٧\ cm^{-1}$) إلى مجموعة ال (OH) فضلاً عن ظهور الحزمـــة عنـــد التـــردد ($1465\ cm^{-1}$) وأخرى عند التردد ($1589\ cm^{-1}$) تعودان إلى الآصرة (C=C) الاروماتية. يعزا ظهور الحزمة عند التردد ($1373\ cm^{-1}$) إلى وجود الآصرة (N–O) وكذلك الحزمة عند التردد ($١٠٢٦\ cm^{-1}$) إلى الآصـــرة (C–Br). الشكل(١١) يبين طيف الـــ(FT–IR) للمشتق (**MR1**)(Silverstein, 1981).



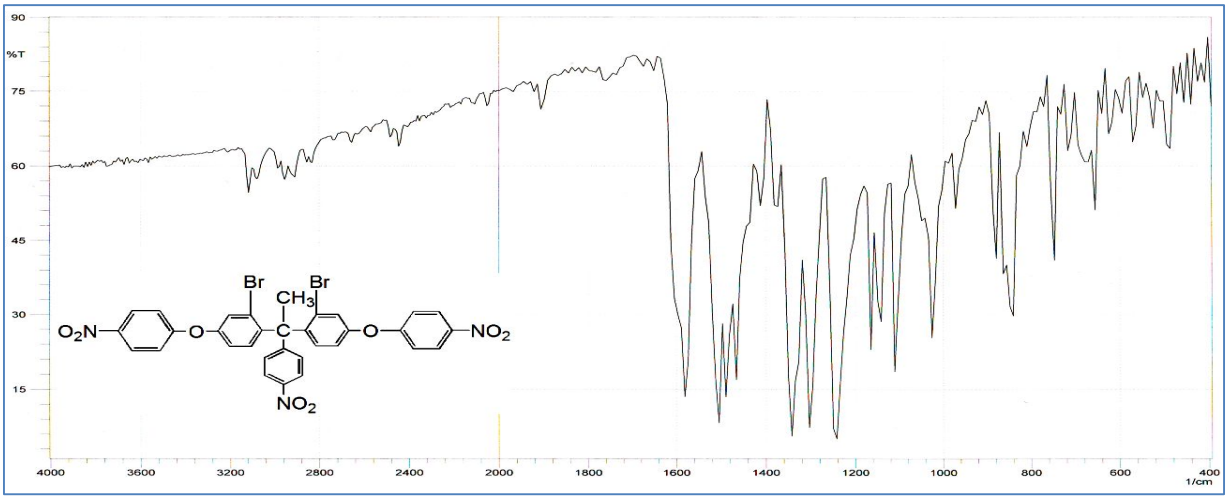
شكل(١١) طيف الـــ(FT-IR) للمشتق (MR1)

٢- تحضير وتشخيص المشتق (**MR2**):- حضر المشتق (**MR2**) من تفاعل (١مول من المـــشتق **MR1**) مـــع (٢مول من باراكلورونايتروبنزين) وبوجود كاربونات البوتاسيوم كعامل مساعد و(DMF كمـــذيب) بتفاعـــل تصعيد عند درجة (١٤٠م ^{o}) ولمدة (٨ ساعات). معادلة التفاعل (٢).



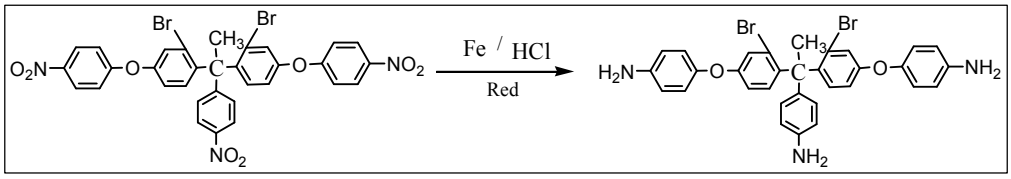
معادلة (٢) تفاعل تحضير MR2

أظهر طيف الـــ(FT–IR) للمشتق (**MR2**) حزمة مميزة عند التردد ($١٣٧٣\ cm^{-1}$) تعود إلى الآصرة (N–O) في مجموعة النايترو(NO2) مع اختفاء الحزمة المميزة لمجموعة الهايدروكسيد (OH) التي كانت ظاهرة عند التردد ($3317\ cm^{-1}$)، كذلك ظهور حزمتين مميزتين عند التردد (٢٩٨٥ و$٢٨٣١\ cm^{-1}$) تعودان إلى تردد مط الآصرة (C–H) فضلاً عن ظهور حزمة مميزة عند التردد ($١١١٠\ cm^{-1}$) تعود إلى تردد الاصرة الـــ (C–N). الشكل (١٢) يبين طيف الـــ(FT–IR) للمشتق (**MR2**)(Silverstein, 1981) .



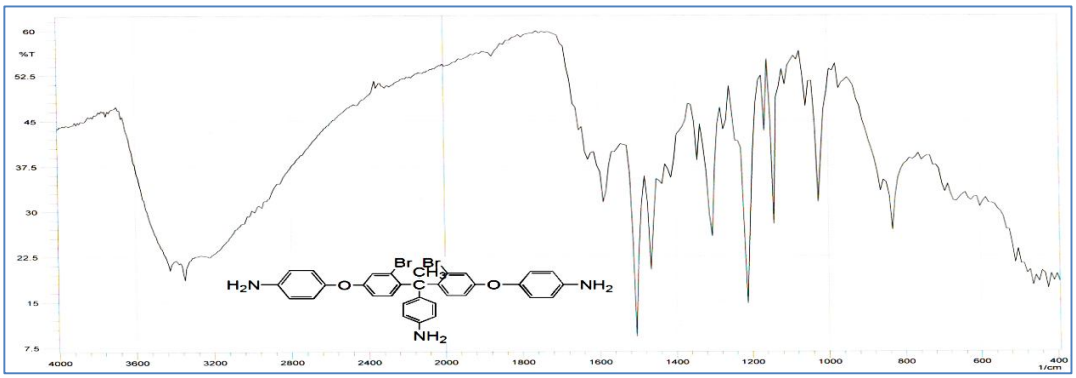
شكل(١٢) طيف الـــ(FT-IR) للمشتق (MR2)

٣- تحضير وتشخيص المونومير(**ABAB**):- حضر المونومير (ABAB) عن طريق تفاعل تصعيد عند درجة ٧٨م° ولمدة ساعة وبوجود حامض الهيدروكلوريك وبرادة الحديد كعاملين مساعدين لاختزال مجموعة النايترو الى امين. معادلة التفاعل (٣)



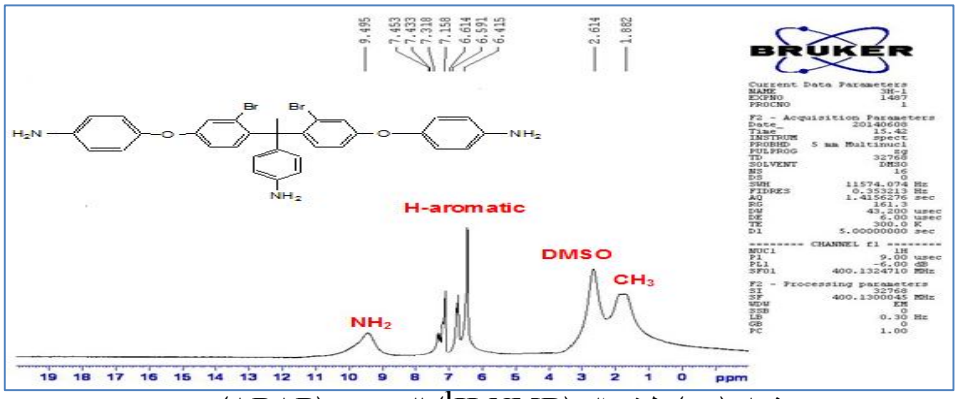
معادلة (٣) تفاعل تحضير ABAB

أظهر طيف الـــ(FT-IR)للمونومير(**ABAB**)ظهور حزمتين مميزتين عند الترددين($3217,3348cm^{-1}$) تعودان إلى مجموعة الأمين (NH_2) مع اختفاء الحزمة التي كانت ظاهرة عند التردد (cm^{-1}١٣٧٣) والعائدة الى تردد الاصرة (N–O) في مجموعة النايترو. وكذلك ظهور حزمتين مميزتين عند التردد (cm^{-1} ٢٩٦١ و٢٨٥٤) تعودان إلى تردد مط الآصرة (C–H) فضلاً عن ظهور حزمة مميزة عند التردد (cm^{-1} ١٣٠٣) تعود إلى تردد الاصرة (C–N)، كما تعود الحزمة عند التردد ($1026\ cm^{-1}$) إلى الآصرة (C–Br). **الشكل(١٣) يبين طيف الـــ(FT-IR) للمونومير(ABAB)** وكذلك أظهر طيف الـــ(^{1}H-NMR) للمونومير(ABAB) اشارات متعددة عند نطاق الازاحاتppm (٧. ٤٥ –٦. ٤١ =δ) تعود إلى بروتونات الحلقة الأروماتية فضلاً عن ظهـــور إشـــارة



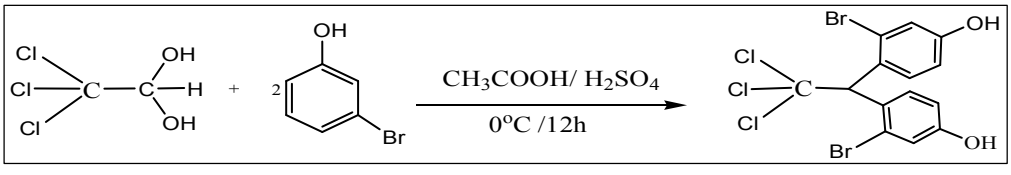
شكل(١٣) طيف الـــ(FT-IR) للمونومير(ABAB)

منفردة عريضة (broad singlet, br s.) عند الإزاحة ppm ١. ٨٨ =δ تعود الى بروتونات مجموعة المثيل، واظهر الطيف ايضا إشارة منفردة عريضة (broad singlet, br s.) عند الإزاحة ppm ٩. ٤٩ =δ تعود الى بروتونات NH_2. الشكل (١٤) يبين طيف الـــ(^{1}H-NMR) للمونومير(ABAB) (Silverstein 1981) .



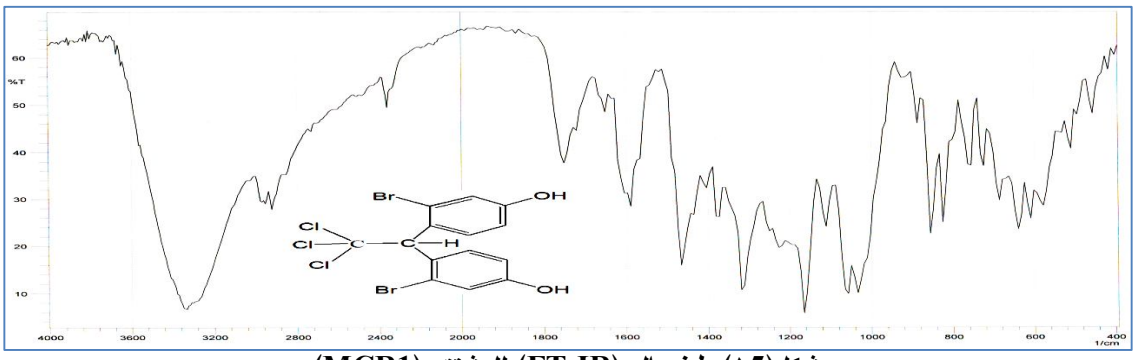
شكل (١٤) طيف الـــ(^{1}H-NMR) للمونومير(ABAB).

٤- تحضير وتشخيص المشتق (**MCR1**):- حضر المشتق (MCR1) من تفاعل (٢مول من ٣-برومو فينول) مع (١مول من كلورال هايدريت) وبوجود حامض الخليك كمذيب وحامض الكبريتيك كعامل مساعد، التفاعل تم في حمام ثلجي وبوجود غاز النايتروجين مع استمرار التحريك بدرجة حرارة الغرفة لمدة (١٢ساعة). معادلة التفاعل (٤).



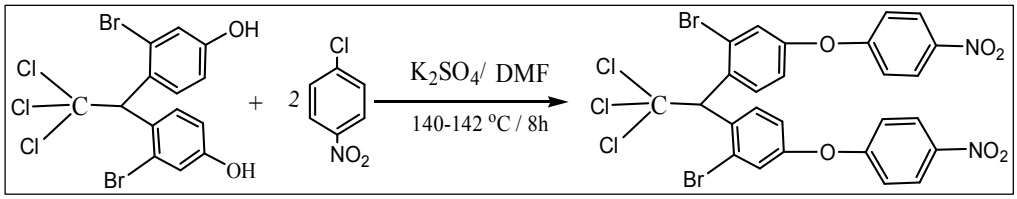
معادلة (٤) تفاعل تحضير MCR1

إذ أظهر طيف الــ(FT-IR) للمشتق (**MCR1**) حزمتين عند الترددين ($2854,2923\ cm^{-1}$) تعودان إ إلى تردد مط الآصرة (C-H)الاليفاتية، في حين تعود الحزمة عند التردد ($٣٠٧٥\ cm^{-1}$) إلى الآصرة (C-H) الاروماتية والحزمة العريضة عند التردد ($٣٣٣٢\ cm^{-1}$) إلى مجموعة الــ (OH) بالإضافة إلى ظهور الحزمة عند التردد ($1465\ cm^{-1}$) وأخرى عند التردد ($1589\ cm^{-1}$) تعودان إلى الآصرة (C=C) الأروماتية. يعزى ظهور الحزمة عند التردد ($٧٥٨\ cm^{-1}$) إلى وجود الآصرة (C-Cl) وكذلك الحزمة عند التردد ($١٠٢٦\ cm^{-1}$) إلى الآصرة (C-Br). الشكل(**١٥**) يبين طيف الــ(FT-IR) للمشتق (**MCR1**)(Silverstein, 1981) .



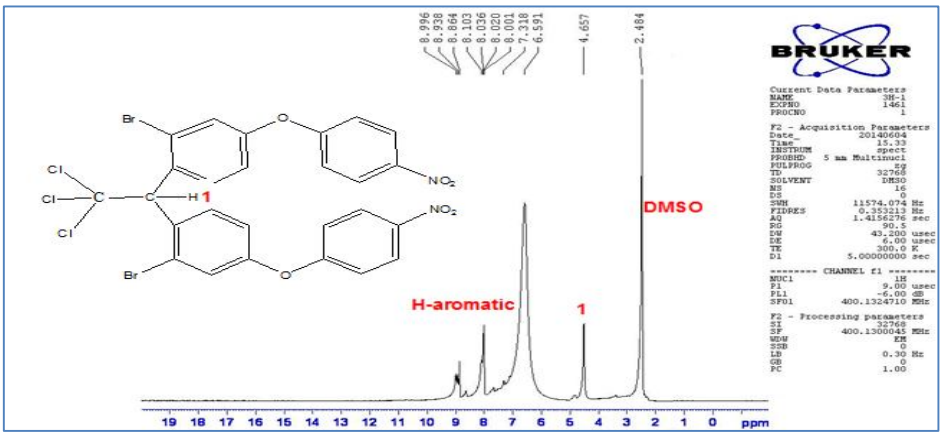
شكل(١٥) طيف الــ(FT-IR) للمشتق (MCR1)

٥- تحضير وتشخيص المشتق (**MCR2**):- حضر المشتق (**MCR2**) من تفاعل (١مول من المشتق MCR1) مع (٢مول من باراكلورونايتروبنزين) وبوجود كاربونات البوتاسيوم كعامل مساعد و(DMF كمذيب) بتفاعل تصعيد عند درجة (١٤٠م ^{o}) ولمدة (٨ساعات). معادلة التفاعل (**5**).



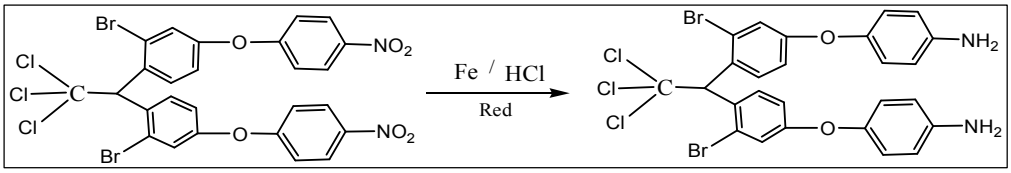
معادلة (٥) تفاعل تحضير MCR2

أظهر طيف الــ(^{1}H-NMR) للمشتق(MCR2)اشارات متعددة عند نطاق الازاحات ppm (8.99 -6. 59 =δ) تعود إلى بروتونات الحلقات الأروماتية بالإضافة إلى ظهور إشارة منفردة عند الإزاحة ppm ٤. ٦٥=δ تعود الى البروتون رقم (١). الشكل (١٦) يبين طيف الــ(^{1}H-NMR) للمشتق (MCR2)(Silverstein,1981).



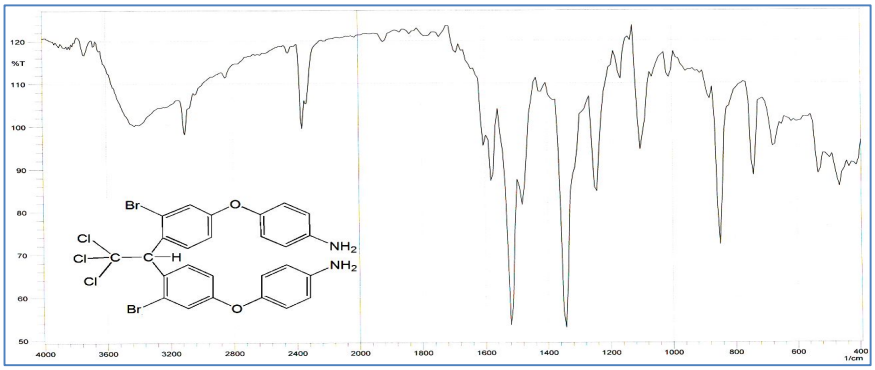
شكل (١٦) طيف الـــ(^{1}H-NMR) للمشتق (MCR2).

٦- تحضير وتشخيص المونومير(**ABTB**):- حضر المونومير(ABTB) عن طريق تفاعل تصعيد عند درجة (٧٨م^o ولمدة ساعة) وبوجود حامض الهيدروكلوريك وبرادة الحديد كعاملين مساعدين لاختزال مجموعة النايترو الى امين. معادلة التفاعل (٦)



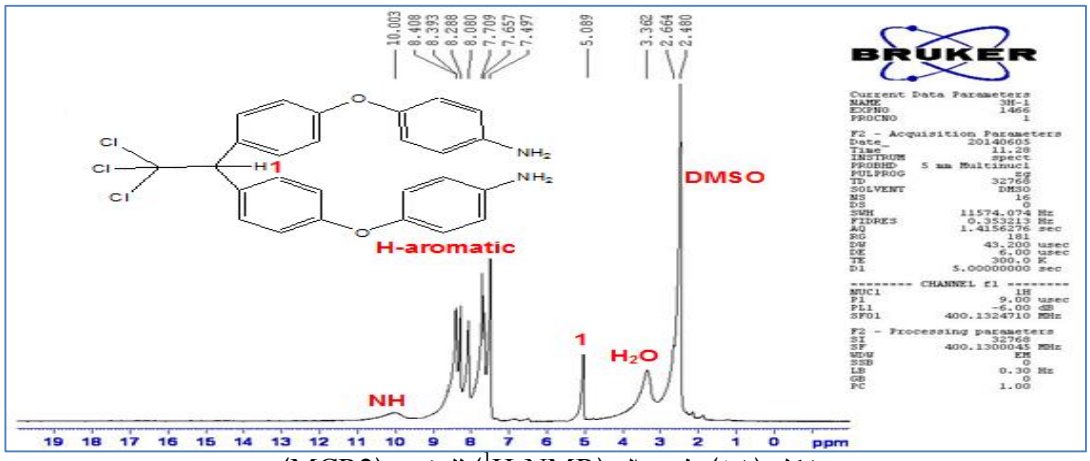
معادلة (٦) تفاعل تحضير ABTB

أظهر طيف الـــ(FT-IR) للمونومير (**ABTB**) ظهور حزمة عريضة عند التردد (3417,cm^{-1}) تعود إلى مجموعة الأمين (NH_2). وكذلك ظهور حزمة مميزة عند التردد (٢٨٤٦ cm^{-1}) تعود إلى تردد مط الآصرة (C-H) الاليفاتية فضلاً عن ظهور حزمة مميزة عند التردد (١٣٤٢ cm^{-1}) تعود إلى تردد الاصرة (C-N)، وكذلك تعود الحزمة عند التردد (١٠10 cm^{-1}) إلى الآصرة (C-Br) والحزمة عند التردد (٧٤٠ cm^{-1}) الى الاصرة (C-Cl) الشكل(١٧) يبين طيف الـــ(FT-IR) للمونومير(**ABTB**)(Silverstein, 1981) .



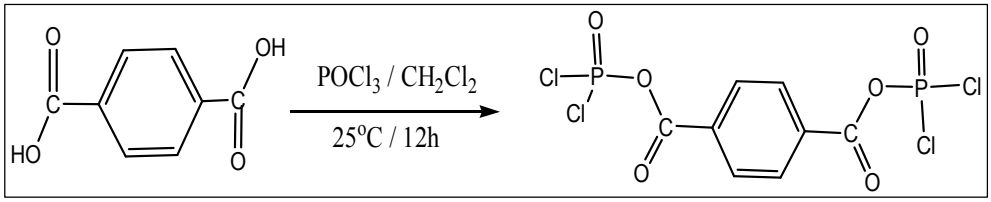
شكل(١٧) طيف الـــ(FT-IR) للمونومير(ABTB)

أظهر طيف الـــ(^{1}H–NMR) للمونومير(ABTB) اشارات متعددة عند نطاق الازاحات ppm (40 .8 – 7. 49 = δ) تعود إلى بروتونات الحلقات الأروماتية فضلاً عن ظهور إشارة منفردة عند الإزاحة ppm 08 .5 =δ تعود الى البروتون رقم (١). وكذلك ظهور إشارة منفردة عريضة (broad singlet, br s.) عند الازاحة ppm١٠. ٠٠ =δ تعود الى بروتونات NH_2، الشكل (**١٨**) يبين طيف الـــ(^{1}H–NMR) للمونومير (ABTB) (Silverstein, 1981).



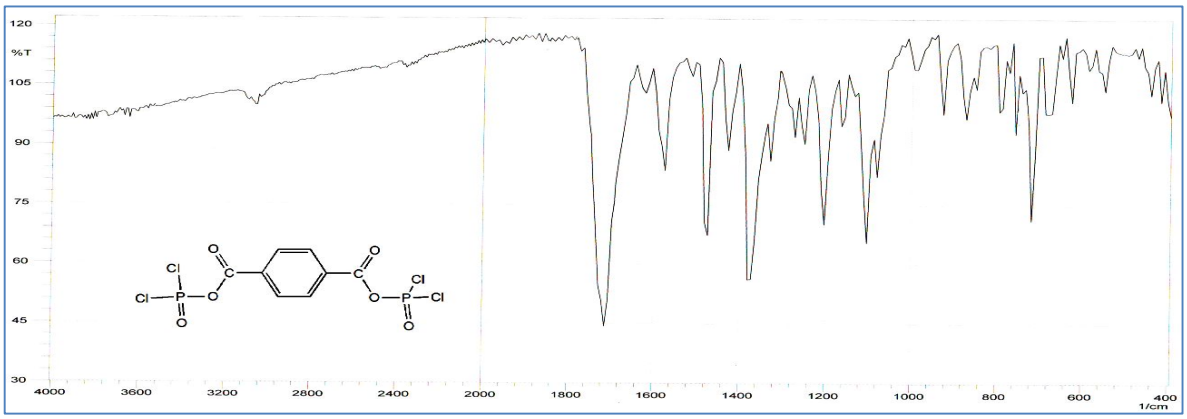
شكل (١٨) طيف الـــ(^{1}H-NMR) للمشتق (MCR2).

٧- تحضير وتشخيص المشتق (**MP2**):- حضر المشتق (MP2) من تفاعل (١ مول من تيرفثالك اسد) مع (٢ مول من فسفوروزتراي كلورايد $POCl_3$) وبوجود الميثانول كعامل مساعد وثنائي كلورو ميثان كمذيب. التفاعل تم بدرجه حرارة الغرفة ولمدة (١٢ ساعة) مع التحريك المستمر. معادلة التفاعل (٧)



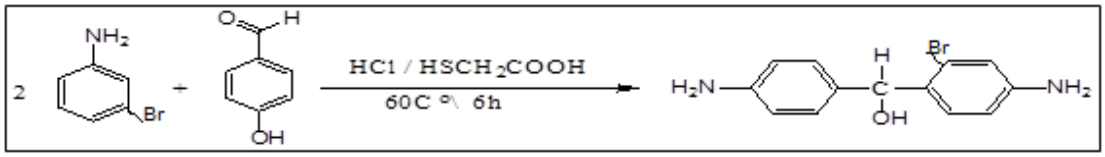
معادلة (٧) تفاعل تحضير MP2

إذ أظهر طيف الـــ(FT–IR) للمشتق (**MP2**) حزمتين عند الترددين (cm^{-1} 1620,1437) تعودان إ إلى تردد مط الآصرة (C=C) الاروماتية، في حين تعود الحزمة عند التردد (cm^{-1} ٣٠٦٢) إلى الآصرة (C–H) الاروماتية، والحزمة عند التردد (cm^{-1} ١٧١٢) إلى مجموعة الـــ (C=O) فضلاً عن ظهور الحزمة عند التردد (cm^{-1} 1427) وأخرى عند التردد (cm^{-1} 1272) تعودان الى تردد مط الآصرتين (P–O) و(P–Cl) على التوالي ويعزا ظهور الحزمة عند التردد (cm^{-1} ٥٤٧) إلى وجود الآصرة (P–Cl) وكذلك الحزمة عند التردد(cm^{-1} 1080) إلى الآصرة (C–O) الشكل(١٩) يبين طيف الـــ(FT–IR) للمشتق (**MP2**) (Silverstein, 1981).



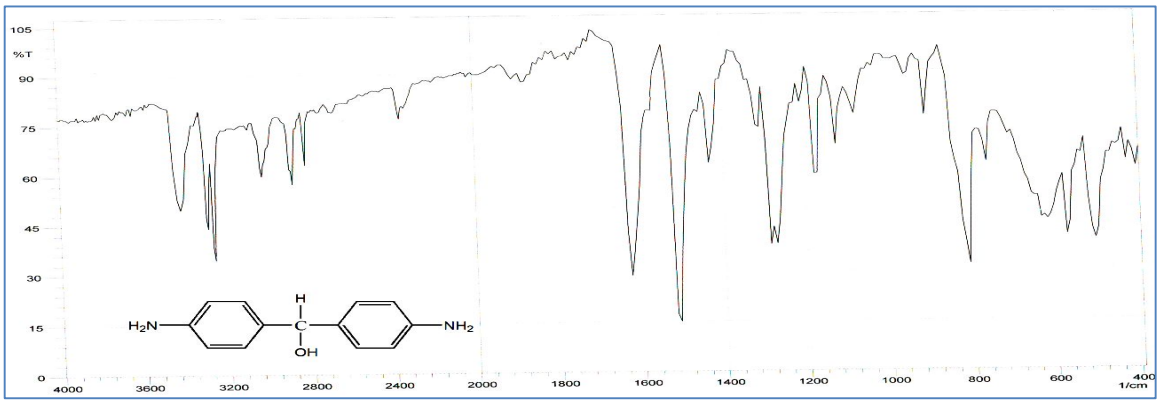
شكل(١٩) طيف الــ(FT-IR) للمشتق (MP2).

٨- تحضير وتشخيص المشتق (MOH):- حضر المشتق(MOH) من مفاعلة (٢مول من ٣- برومو انلين) مع (١مول من باراهايدروكسي بنزالدهايد) بوجود حامض الكلايكولك كمادة معجلة، وحامض الهيدروكلوريك كعامل مساعد، وعن طريق تفاعل تكثيف عند درجة (٦٠ م° ولمدة ٦ساعات). معادلة التفاعل (٨)



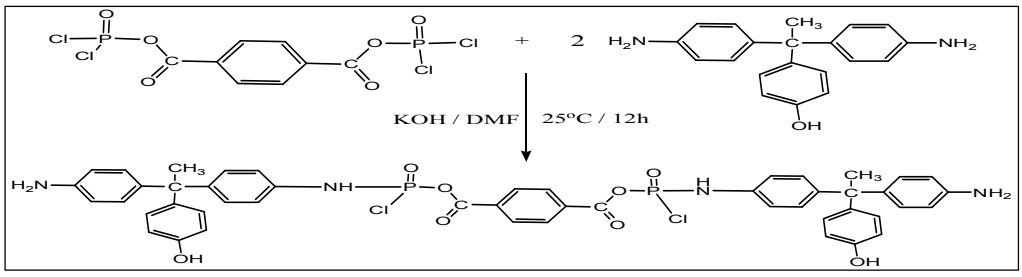
معادلة (٨) تفاعل تحضير MOH

إذ أظهر طيف الــ(FT-IR) للمشتق (**MOH**) حزمتين عند الترددين ($2885,2823\ cm^{-1}$) تعودان إلى تردد مط الآصرة (C-H)الاليفاتية، في حين تعود الحزمة عند التردد ($3032\ cm^{-1}$) إلى الآصرة (C-H) الاروماتية، ظهور حزمتين مميزتين عند الترددين ($3273,3354\ cm^{-1}$) تعودان إلى مجموعة الأمين (NH_2) والحزمة عند التردد ($٣٤٢٢\ cm^{-1}$) إلى مجموعة ال(OH) فضلاً عن ظهور الحزمة عند التردد ($1627\ cm^{-1}$) وأخرى عند التردد ($1512\ cm^{-1}$) تعودان إلى الآصرة (C=C) الأروماتية. يعزا ظهور الحزمة عند التردد ($1311\ cm^{-1}$) إلى وجود الآصرة (C-N) وكذلك الحزمة عند التردد ($1080\ cm^{-1}$) إلى الآصرة (C-O). الشكل(20) يبين طيف الــ(FT-IR) للمشتق (**MOH**)(Silverstein, 1981) .



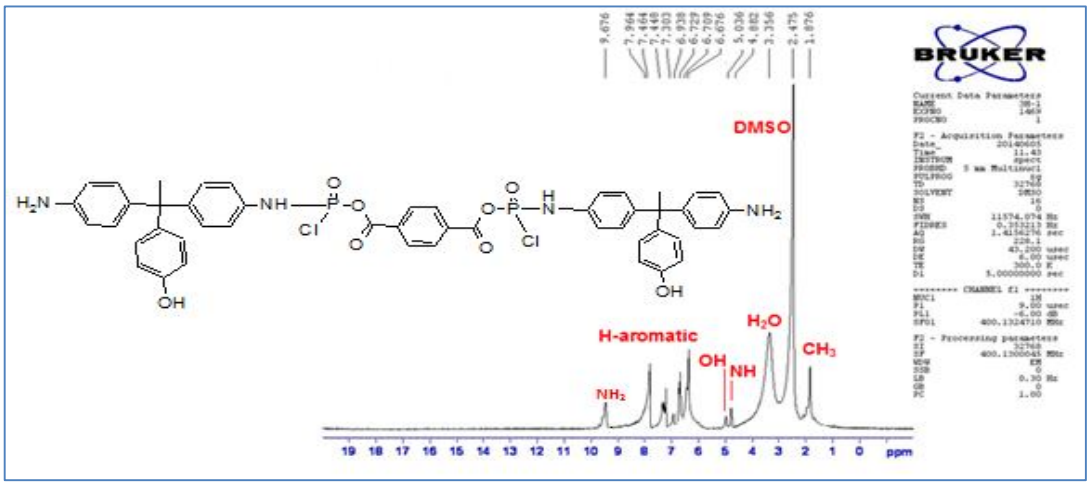
شكل(20) طيف الــ(FT-IR) للمشتق (MOH)

٩- تحضير وتشخيص المونومير (**BDBP**):- حضر المونومير من تفاعل (٢ مول من المشتق MOH) مع (١مول من المشتق MP2) وبوجود (KOH) كعامل مساعد و(DMF) كمذيب، التفاعل تم بدرجة حرارة الغرفة مع التحريك المستمر لمدة (١٢ساعة). معادلة التفاعل (٩).



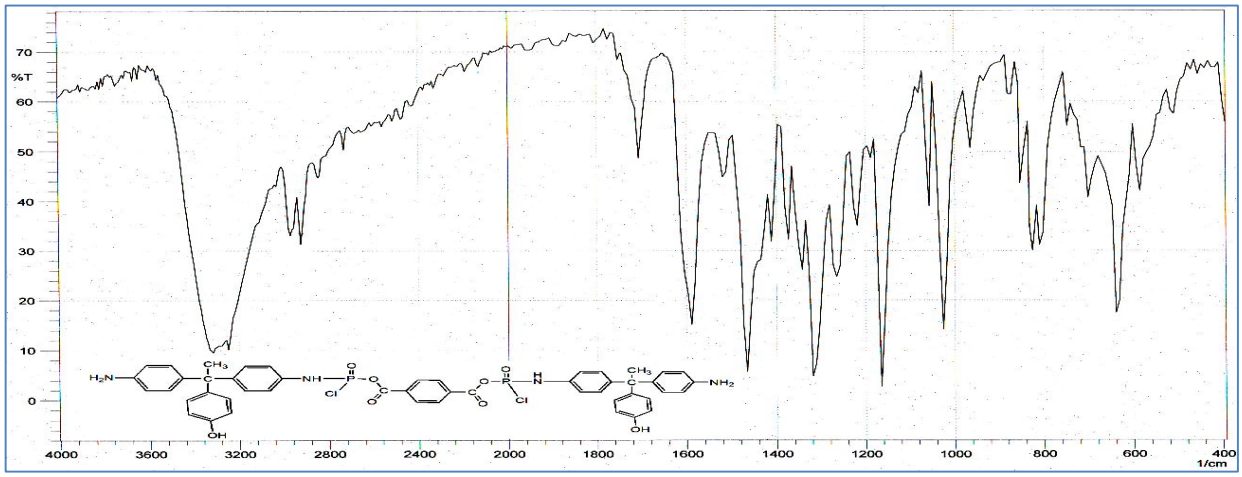
معادلة (٩) تفاعل تحضير BDBP

أظهر طيف الــ(^{1}H-NMR) للمونومير(BDBP) اشارات متعددة عند نطاق الازاحات ppm (7. 94 – 6. 67 =δ) تعود إلى بروتونات الحلقات الأروماتية فضلاً عن ظهور إشارة منفردة عند الإزاحة 2. 07 ppm =δ تعود الى بروتونات مجموعه المثيل. وكذلك ظهور إشارة منفردة عند الإزاحة (٩. ٦٧)= δ تعود الى بروتونات NH_2، وظهور اشارتين منفردتين عند الازاحتين (٤. ٨٨, ٥. ٠٣ =δ) تعودان الى بروتوني (NH وOH) على التوالي، الشكل (**21**) يبين طيف الــ(^{1}H-NMR) للمونومير (BDBP)(Silverstein, 1981) .



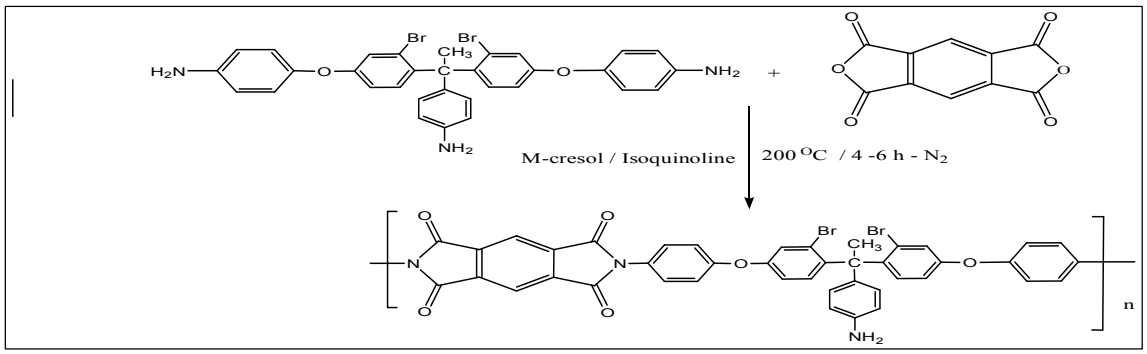
شكل (21) طيف الـــ(^{1}H-NMR) للمونومير (BDBP).

إذ أظهر طيف الـــ(FT-IR) للمونومير (**BDBP**) حزمتين عند الترددين (١٥٨٩،١٤٦٥cm^{-1}) تعودان إلى تردد مط الآصرة (C=C) الاروماتية، في حين تعود الحزمة عند التردد (٣٠٣١ cm^{-1}) إلى الآصرة (C-H) الاروماتية، ظهور حزمتين مميزتين عند الترددين (3286,3245, cm^{-1}) تعودان إلى مجموعة الأمين (NH_2) والحزمة عند التردد (١٧٣٢ cm^{-1}) إلى مجموعة الـــ (C=O) فضلاً عن ظهور الحزمة عند التردد (١٠٦٥ cm^{-1}) وأخرى عند التردد (١٣١٩ cm^{-1}) تعودان الى تردد مط الآصرتين (C-O) و(C-N) على التوالي ويعزا ظهور الحزمة عند التردد (٥٠٩ cm^{-1}) إلى وجود الآصرة (P-Cl) وكذلك الحزمة عند التردد (3317 cm^{-1}) إلى الآصرة (O-H).الشكل(**22**) يبين طيف الـــ(FT-IR) للمونومير (**BDBP**) . (Silverstein, 1981)

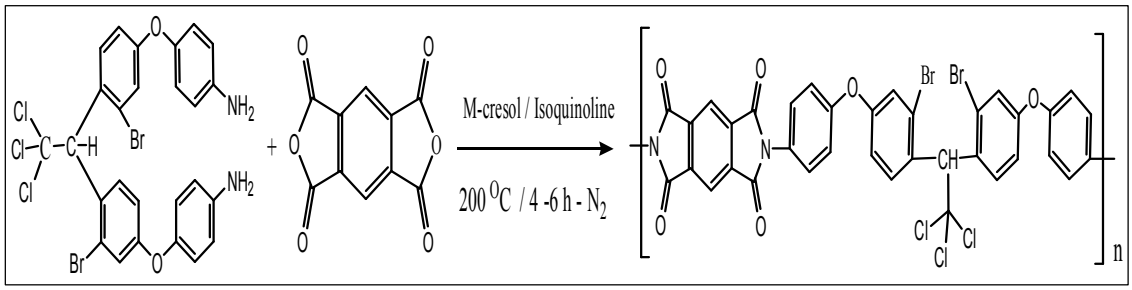


شكل(22) طيف الـــ(FT-IR) للمونومير (BDBP).

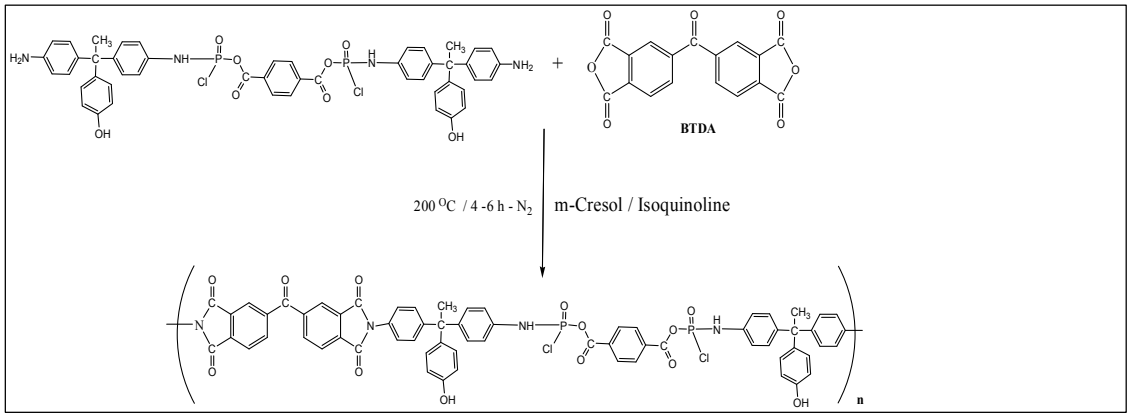
١٠ – تحضير وتشخيص البولي ايميدات الاروماتية (Api_1, Api_2, Api_3):– حضرت البولي ايميدات الاروماتية عن طريق البلمرة التكثيفية لمولات متكافئة من مونوميرات الداي امين الاروماتية (BDBP,ABTB,ABAB) مع مونيمرات الداي انهدريد (PMDA,BTDA) وبواسطة تفاعل تصعيد وبوجود غاز النيتروجين وعند درجة ٢٠٠م^{o} ولمدة (٤–٦ساعات) وباستعمال الميتا كريسول (m–Cresol) كمذيب والايزوكينولين(Iso quinoline) كعامل مساعد. معادلات التفاعلات (١٠، ١١، ١٢).



معادلة (١٠) تفاعل تحضير Api_1



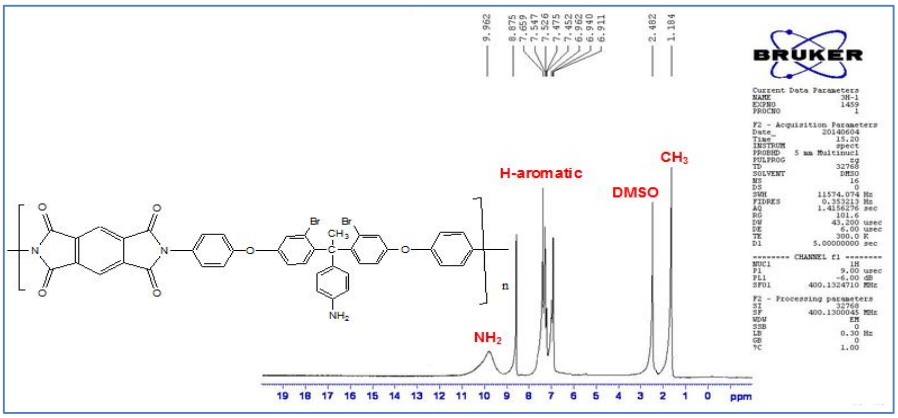
معادلة (١١) تفاعل تحضير Api_2



معادلة (12) تفاعل تحضير Api_3

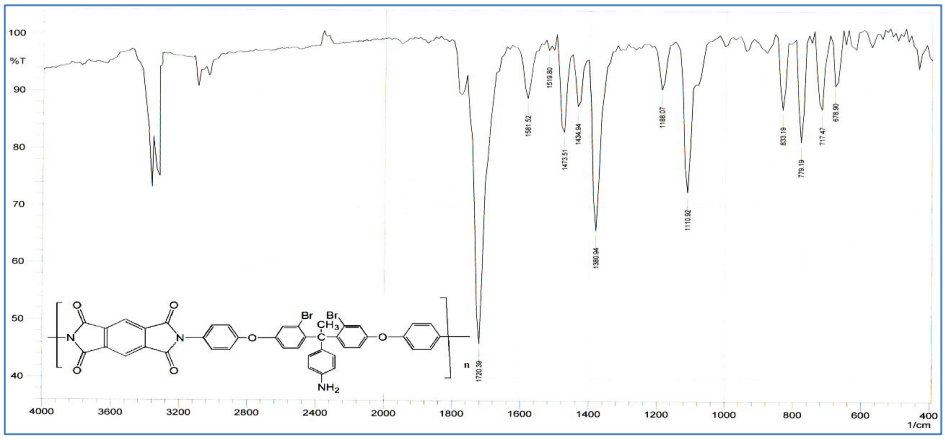
١١ – **تشخيص البوليمر (Api_1)**:– أظهر طيف الـ(^{1}H–NMR) للبوليمر(**Api_1**) اشارات متعددة عند نطاق الازاحات ppm (87 .8 –91 .6 =δ) تعود إلى بروتونات الحلقات الأروماتية فضلاً عن ظهور إشارة

منفردة عند الإزاحةppm 1. 18 =δ تعود الى بروتونات مجموعه المثيل. وكذلك ظهور إشارة منفردة عريضة عند الإزاحة(96 .9)=δ تعود الى بروتونات NH_2، الشكل (**23**) يبين طيف الـــ(^{1}H–NMR) للبوليمر (**Api$_1$**)(Silverstein, 1981) .



شكل (23) طيف الـــ(^{1}H-NMR) للبوليمر (Api$_1$)

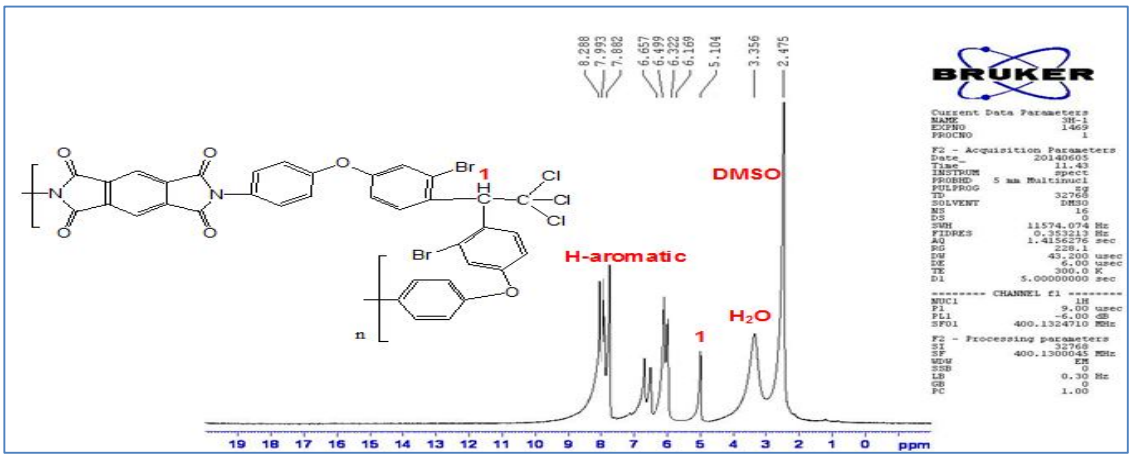
أظهر طيف الـــ(FT–IR) للبوليمر (**Api$_1$**) ظهور حزمتين مميزتين عند الترددين (cm^{-1} ٣٢٨٩، ٣٣٦٤) تعودان إلى مجموعة الأمين (NH_2). وكذلك ظهور حزمتين مميزتين عند التردد (cm^{-1} ٢٩٢٣ ٢٨٩٣ تعودان إلى تردد مط الآصرة (C–H) الاليفاتية فضلاً عن ظهور حزمة مميزة عند التردد (cm^{-1} ١٣٨٠) تعود إلى تردد الاصرة (C–N)، كما تعود الحزمة عند التردد (cm^{-1} 1002) إلى الآصرة (C–Br). وتعود الحزمتين المميزتين عند الترددين (cm^{-1}١٧٧٤،١٧٢٠) الى تردد الاصرة (C=O)الايميدية. الشكل (24) يبين طيف الـــ(FT–IR) للبوليمر(Api$_1$)(Silverstein, 1981) .



شكل(24) طيف الـــ(FT-IR) للبوليمر(Api$_1$).

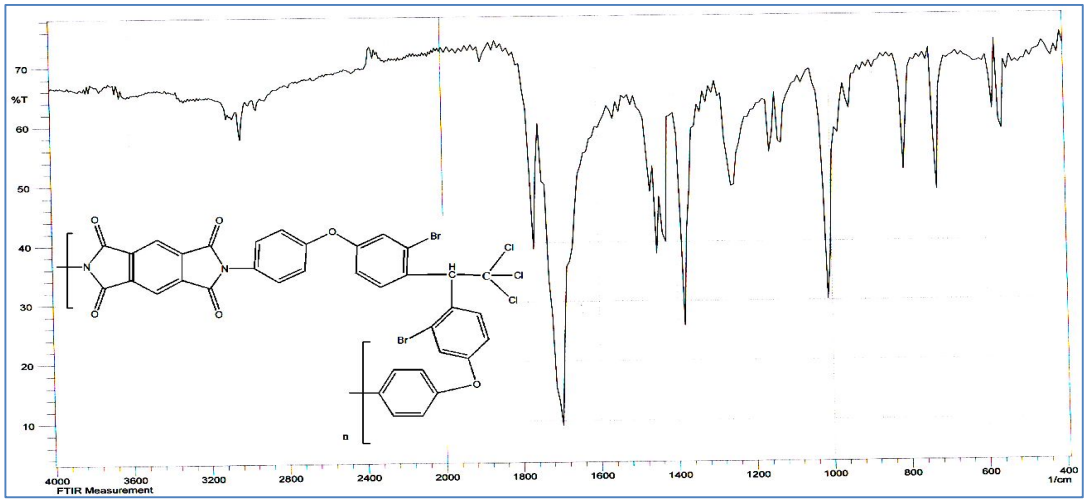
١٢ –**تشخيص البوليمر (Api$_2$)**:– أظهر طيف الـــ(^{1}H–NMR) **للبوليمر (Api$_2$)** اشارات متعددة عند نطاق الازاحاتppm (28 .8 –٦. ١٦=δ) تعود إلى بروتونات الحلقات الأروماتية فضلاً عن ظهور إشارة منفردة

عند الإزاحة 10 .5 ppm =δ تعود الى البروتون رقم (١). الشكل (**25**) يبين طيف الـــ(^{1}H−NMR) **للبوليمر (Api$_2$).**



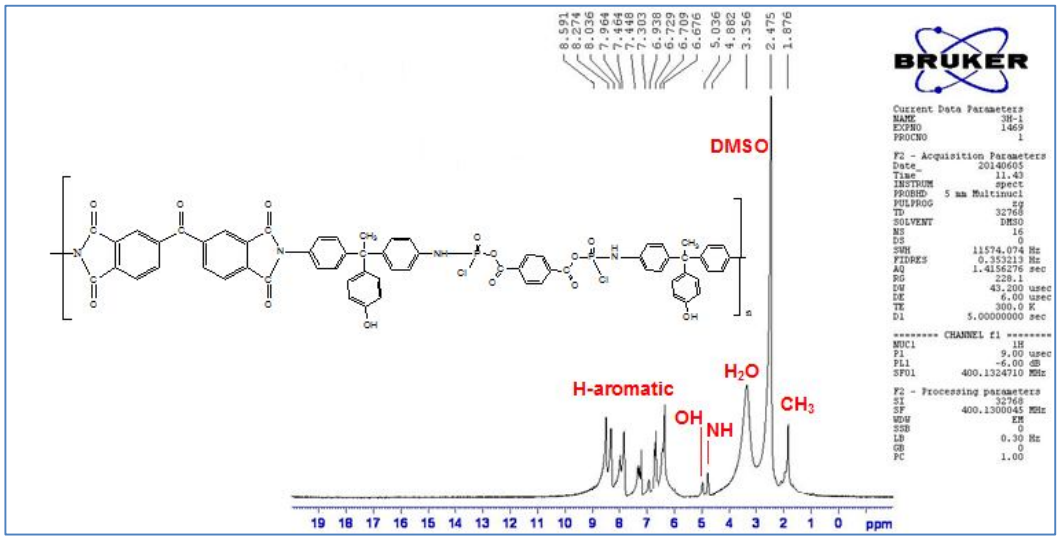
شكل (25) طيف الـــ(^{1}H-NMR) للبوليمر (Api$_2$).

أظهر طيف الـــ(FT−IR) للبوليمر(**Api$_2$**) ظهور حزمتين مميزتين عند الترددين(١٥٨٩،١٤٩٦ cm^{-1}) يعودان الى تردد الاصرة (C=C) الاروماتية وكذلك ظهور حزمتين عند الترددين (٢٨٥٤, ٢٩٢٣ cm^{-1}) تعودان إلى تردد مط الآصرة (C−H) الاليفاتية فضلاً عن ظهور حزمة مميزة عند التردد (١٣٨٨ cm^{-1}) تعود إلى تردد الاصرة (C−N) ،كما تعود الحزمة عند التردد (1018 cm^{-1}) إلى الآصرة (C−Br). وتعود الحزمتان المميزتان عند الترددين (١٧٧٤،١٧٢٠ cm^{-1}) الى تردد الاصرة (C=O)الايميدية (الشكل(٢٦) يبين طيف الـــ(FT−IR) للبوليمر(Api$_2$)(Silverstein, 1981) .



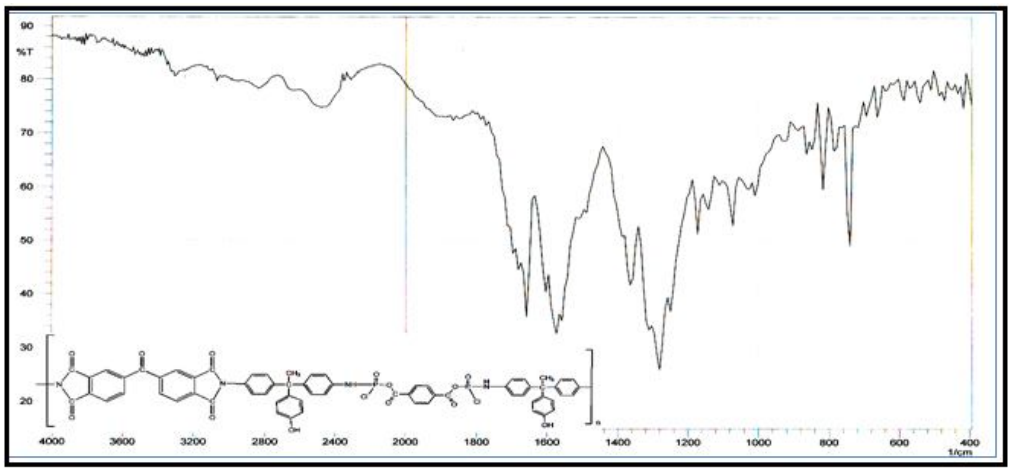
شكل(٢٦) طيف الـــ(FT-IR) للبوليمر(Api$_2$).

١٣- **تشخيص البوليمر (Api_3):-** أظهر طيف الـ(^{1}H-NMR) للبوليمر(**Api_3**) اشارات متعددة عند نطاق الازاحاتppm (59 .8 -67 .6 =δ) تعود الى إلى بروتونات الحلقات الأروماتية زيادة على ظهور إشارة منفردة عند الإزاحةppm 87 .1 =δ تعود الى بروتونات مجموعه المثيل. وظهور اشارتين منفردتين عند الازاحتين (٤٠ .٨٨, ٥٠ .٠٣ =δ) تعودان الى بروتوني (NH و OH) على التوالي، الشكل (٢٧) يبين طيف الـ(^{1}H-NMR) للبوليمر(**Api_3**)(Silverstein, 1981) .



شكل (٢٧) طيف الـ(^{1}H-NMR) للبوليمر(Api_3).

أظهر طيف الـ(FT-IR) للبوليمر(**Api_3**) ظهور حزمتين مميزتين عند الترددين(1604,1512 cm^{-1}) يعودان الى تردد الاصرة (C=C) الاروماتية وكذلك ظهور حزمتين عند الترددين (٢٨٣٩, ٢٩٢٣ cm^{-1}) تعودان إلى تردد مط الآصرة (C-H) الاليفاتية فضلاً عن ظهور حزمة مميزة عند التردد (١٣٦٥ cm^{-1}) تعود إلى تردد الاصرة (C-N) ،كما تعود الحزمة عند التردد (١٦٥٨ cm^{-1}) إلى تردد الآصرة (C=O)، وتعود الحزمتان المميزتان عند الترددين (1681,1697 cm^{-1}) الى تردد الاصرة (C=O)الايميدية. وتعود الحزمة عند التردد (١٣١١cm^{-1}) الى تردد الاصرة (P=O) كما وتعود الحزمة عند التردد (٥٤٠cm^{-1}) الى تردد الاصرة (P-Cl) والحزمة عند التردد (٣٣٠١cm^{-1}) الى تردد الاصرة(N-H). (**الشكل(٢٨) يبين طيف الـ(FT-IR) للبوليمر(Api_3)**(Silverstein,1981) .



شكل(٢٨) طيف الـــ(FT-IR) للبوليمر (Api_3).

١٣ – قياس الذوبانية ودراسة تأثير المذيبات في البولي ايميدات الاروماتية (Api):- ذوبانية البـــولي ايميـــدات الاروماتية اجريت بشكل نوعي في بعض المذيبات العضوية الشائعة ولخصت في الجدول (٢)، وتـــم قيـــاس الذوبانية بأخذ (٠.٠١ غم) من عينة البوليمر واذيبت في (٢ مل) من المذيب، حيث اظهرت البولي ايميـــدات الاروماتية قابليـــة ذوبـــان عاليـــة فـــي المـــذيبات الثنائيـــة القطـــب اللابروتينيـــة (polar aprotic) مثـــل (DMSO,DMF,DMAC,m-Cresol)، ويعزا سبب الذوبانية في هذه المذيبات بسبب ســـلوكها كقواعـــد لويس حيث تزيد من معدل سرعه التفاعل الامـــامي اي معـــدل تكـــوين (PAA) وذلـــك بـــسبب التأصـــر الهيدروجيني بين ذره اوكسجين مجموعه كاربوكسيل امايد (O-carboxyl amide) والمذيب فضلاً عن ذلك فان تفاعل (حامض–قاعده) بين المذيب و(PAA) يمنع تفكك البروتـــون الكاربوكـــسيلي وبالتـــالي عكـــس التفاعل. بينما على عكس بعض المذيبات الاخرى مثل (الايثر ،THF) التي تكون اقل قطبيه وبالتـــالي تقـــل قدرتها على تكوين تاصر هايدروجيني مع ذره اوكسجين كاربوكسيل امايدِ (Adivarkar,2013). وهنالـــك عدة طرق اجريت لتعزيز ذوبانية (Api) والتي تعتبر من المشاكل التي تحد من تطبيقات هـــذه البـــوليمرات ومنها ادخال روابط مرنة كما في (Api_1,Api_2) او روابط غير متماثلة جزيئيا في الهيكل الاساسي للبوليمر. وكذلك ان وجود مجموعة الكاربونيل العالية القطبية في تركيب الداي انهدريد مثـــل (BTDA) يجعلهـــا ذات قابلية ذوبان عالية في المذيبات العضوية كما في البوليمر (Api_3) (James *et al.* ,2000 .) .

جدول (٢) ذوبانية البولي ايميدات الاروماتية قيد الدراسة

Polymer	Solvent								
	DMAC	DMF	NMP	m-Cresol	THF	*Conc.* NaOH	CH_2Cl_2	DMSO	*Conc.* H_2SO_4
Api_1	++	+++	++	+++	+-	+-	+	+++	+++
Api_2	+++	+++	+++	+++	+–	+	++	+++	+++
Api_3	++	++	+++	+++	+-	+-	+	++	+++

++Full soluble ,++ soluble at room temperature; + soluble on heating; + − partially sluble

١٤ – دراسة وتقييم الثبات الحراري ومقاومة اللهب للبوليمرات المحضرة.

يعرف الثبات الحراري على انه الدرجة الحرارية المحددة التي يبدا عندها الانحلال الكيميائي للبوليمرات ترافقه نواتج متطايرة ، او انه اقصى درجه حرارية يتعرض لها البوليمر من دون حدوث تغيرات ملحوظة في جو من النيتروجين او الاوكسجين او غاز خامل(Hamilton,2009). ويعد الثبات الحراري من اهم الخصائص الحرارية والتي من خلالها يمكن معرفه امكانيه استخدام لبوليمرات في المجالات التطبيقية التي تتعرض فيها المادة الى درجات حرارية مرتفعة. كما واستخدمت عده تقنيات لدراسة الثبات الحراري للبوليمرات منها تقنيه التحليل الحراري الوزني (TGA) Thermo gravimetric analysis، وهي احدى التقنيات المستعملة لتقييم ودراسة الاستقرارية الحرارية وقابليه مقاومه اللهب للمواد البوليميرية قيد الدراسة. وذلك من خلال تحديد التغير في الوزن الذي يحدث عند تسخين العينة، التغيرات الكيميائية التي تحدث اثناء عمليه التسخين من خساره العينة للوزن تشير الى حدوث عمليه تفكك(تحطم) المواد الخاضعة للقياس. الخسارة في الوزن التي يسببها تفكك المواد يشكل منحني (TG). وهذا المنحني يقدم بيانات ومعلومات مفيدة بشان خصائص المادة الخاضعة للقياس. وقد تم تعيين السلوك الحراري للبوليمرات المحضرة من خلال هدة التقنية (TGA)، وذلك في جو من غاز خامل (Ar) وبعدل تسخين (١٠ درجة مئوية لكل دقيقة) من (٢٥–٨٠٠ م°)، حيث تم مقارنة الثبات الحراري لـــ (Api_3,Api_2,Api_1) والتي تحتوي على عناصر (P,Br,Cl) المثبطة للهب، مع الثبات الحراري لـــ (PIPM,PIBT) والتي لا تحتوي على هذه العناصر ومن خلال منحنيات (TGA) الموضحة بالأشكال (٢٩)، (٣٠)،(٣١) والجدول (٣). اذ يلاحظ ان عملية فقدان الوزن الابتدائية (Ti) للبوليمرات (Api_3,Api_2,Api_1,) بدأت بشكل طفيف من درجة (٣٨٠م°) وحتى درجه (٥٥٠م°) ثم بعد ذلك تبدا عملية فقدان الوزن بالزيادة حتى درجة (٨٠٠م بينما البوليمرات (PIPM,PIBT) بدأت عملية الفقدان في الوزن من درجة (٢٢٠م°) وبدأت بشكل اسرع واستمرت حتى درجة (٨٠٠م °) (Ru-Jong *et al.* ,2002). وكانت درجات الحرارة عند فقدان البوليمرات (API_1–Api_3) ٥٠% من وزنها زادت عن الدرجة النهائية للقياس ٨٠٠م°> في حين نلاحظ انه اي (T_{50}%) في البوليمرات (PIPM,PIBT) قد فقدت نصف وزنها عند درجة تتراوح (٥٤٦–٥٨٠م°) بينما كانت النسبة المئوية للمتبقي عند درجة ٨٠٠م° للبوليمرات

(API_1–Api_3) تتراوح بين (٥٩–٧١%) على عكس نظيراتها (PIPM,PIBT) كانت تتراوح بين (٣٨–٤٢%) هذه القيم تعد مؤشراً لتحقيق الاستقرارية الحرارية العالية للبوليمرات (API_1–Api_3).

هذا من جهة ومن جهة اخرى الزيادة الملحوظة في نسب التفحم (**Char %**) للبوليمرات (API_1–Api_3) والتي تتراوح بين (٨٦–٩٩%) حيث كانت نسب عالية جدا. المواد الهالوجينية المثبطة للهب (**Cl**, **Br**·) في البوليمرات (API_1–Api_2) تكون قادره على التفاعل مع جذري (**H**· ، **OH**·) الناتجة من عملية تحلل البوليمرات وبالتالي ايقافها، اما بالنسبة للبوليمر (Api_3) فقد كانت نسبة التفحم (٩٩%) ويعزا ذلك الى قوة الاصرة P–O–C والتي تحتاج الى طاقة حرارية عالية لكسرها فضلاً عن وجود مركبات الفسفور (**HPO** .،**PO**·،**PO_2**·) حيث تعمل هذه الجذور على كسح (تنظيف) جذور (**H**· ، **OH**·) الناتجة من تفكك البوليمر، هذه النسب العالية للتفحم تعمل كطبقة عازلة او كحاجز يقلل من تفكك الطبقات السفلى للبوليمرات وبالتالي تزيد من الثبات الحراري ومقاومة الاحتراق وكذلك ان زيادة التراكيب الاروماتية ووجود مجموعة (OH) في تركيب البوليمر(Api_3) يعملان على زيادة نسبة التفحم بالمقارنة بنظيراتها (PIPM,PIBT) حيث كانت نسب التفحم تتراوح بين (٥٣–٥٥%).

جدول (٣) : يبين قيم السلوك الحراري للبولي ايميدات الاروماتية قيد الدراسة

Aromatic Polyimides	DT/°C				$T_{50\%}$	Residue at °C800	Char % *at 500°C*
	T_i	T_{op1}	T_{op2}	T_f			
Api_1	385	380	580	>800	>800	71%	٨٦%
Api_2	380	450	565	>800	>800	61%	89%
Api3	550	590	---	>800	>800	٥٩%	99%
PIPM	320	440	510	>800	546	42%	56%
PIBT	220	330	410	>800	582	38%	53%

DT : *Decomposition temperature.* درجات حرارة التفكك

T_i : *Initial decomposition temperature.* *درجة حرارة التفكك الابتدائية*

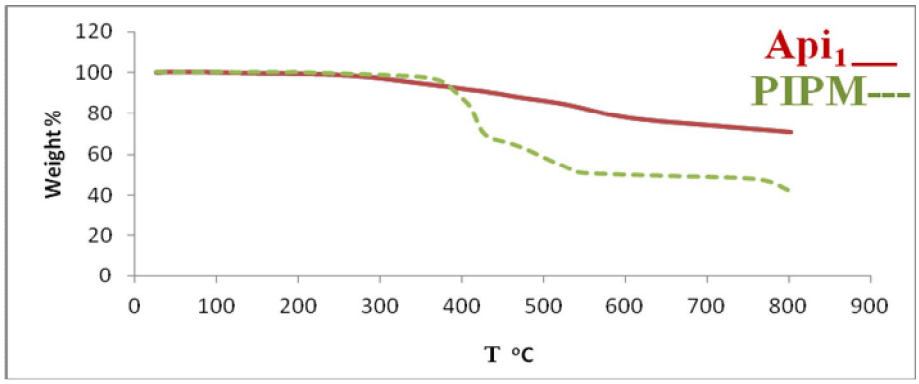
T_{op} : *Optimum decomposition temperature.* *درجة حرارة التفكك المثلى*

T_f : *Final decomposition temperature.* *درجة حرارة التفكك النهائية*

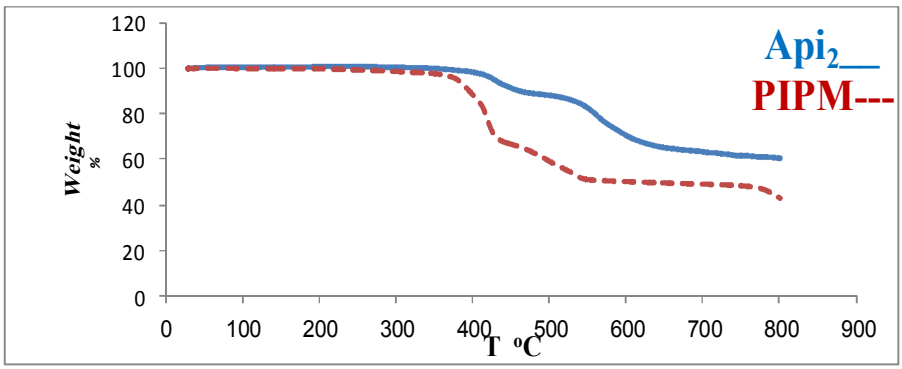
$T_{50\%}$: *Temperature of 50% weight loss, obtained from TGA.* درجة حرارة التفكك عند فقدان العينة ٥٠%من وزنها

Char% *at 500°C* : *Residual weight percentage at 500°C in* Argon *by TGA.*

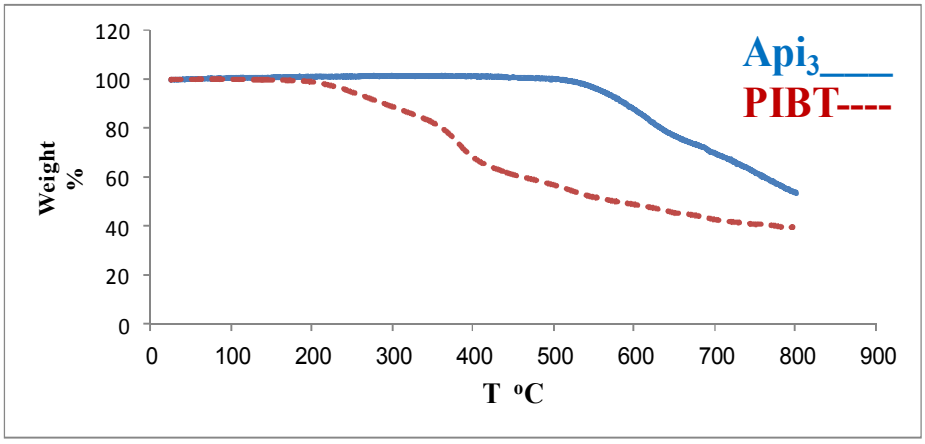
°النسبة المئوية لتفحم العينة عند درجه حرارة ٥٠٠م



شكل (٢٩) منحني TGA للبولمرين (Api_1,PIPM)



شكل (٣٠) منحني TGA للبولمرين (Api_2,PIPM)



شكل (٣١) منحني TGA للبولمرين(Api_3,PIPM)

١٥ -الاستنتاجات Conclusions

في هذه الدراسة اظهرت البولي ايميدات الاروماتية (Api_1–Api_3) التي تحتوي على عناصر الكلور والبروم والفسفور كعناصر مثبطه للهب والتي تم تحضيرها وتشخيصها من خلال تقنيتي (FT–IR) وطيف الرنين

النووي المغناطيسي (NMR) والتي تمت دراسة الخواص الحرارية ومقاومة اللهب لها بواسطة تقنية التحليل الحراري الوزني(TGA)، استقراريه حرارية ومقاومة للهب عاليتين مقارنة مع البولي ايميدات الاروماتية (PIPM, PIBT) التي لا تحتوي على تلك العناصر. وهذا ما يتضح من خلال نسبة التفحم العالية عند ما يقارب (٩٩%) عند درجة (٥٠٠م°) قياساً بنسبة التفحم للبولي ايميدات الاروماتية (PIPM, PIBT) التي لا تحتوي على عناصر مثبطة للهب عند ما يقارب (٥٦%) عند نفس الدرجة. كذلك نلاحظ ان من العوامل التي ساهمت في زيادة الخواص الحرارية هي التنوع الهيكلي للبولي ايميدات المحضرة والتي زادت من مقاومتها للهب من خلال زيادة الحلقات الاروماتية ووجود مجموعه (OH) ووجود الاواصر مثل (P–O) و (C–O). وكذلك ان وجود مثل تلك الاواصر جعلت من البولي ايميدات الاروماتية المحضرة (Api_1–Api_3) ذات قابلية ذوبان عالية جدا في بعض المذيبات العضوية وغير العضوية.

References:-

Aaron, F., Baldwin, Rui Ma, Chenchen Wang, Rampi Ramprasad and Gregory A. Sotzing.,2013,"Structure–Property Relationship of Polyimides Based on Pyromellitic Dianhydride and Short-Chain Aliphatic Diamines for Dielectric MaterialAplications" J. APPL. POLYM. SCI. , DOI: 10. 1002/APP. 39240.

Abajo, J.,De and Campa, J.,G., De la.,1999, "Processable Aromatic Polyimides" Advances in Polymer Science, Vol. 140. Madrid.

Adivarkar, R., V., dasarwar, S. D., N. S., kharaa.,2013, "Synthesis of halogen free flame retardant and its application on polypropylene"indian jurnal of fiber&textile research ,vol. 38, pp. 9-13.

Hamilton, I., 2009, "The Development of Microwave Thermal Analysis (MWTA) and its Application to the Study of Carbons and Other Materials", Thesis. Ph. D., *University of Huddersfield*. : 29.

Hergenrothera, P. M., Watsona, K. A.,1, Smith j. g. jra, Connella, J. W., Yokotab, R., 2002," Polyimides from 2,3,3,4-biphenyltetracarboxylic dianhydride andaromatic diamines" polymer 43 5077–5093.

James, M., Tour, William Marsh Rice, 2007," Synthesis and Testing of New Flame Retardant Monomers and Polymer Additives "Aviation Research Grant Number 02-G-023.

James, E. Mcgrath, chairman, Dr. Edward, R. Covington, Dr. Harry, W. Gibson, Dr. Allan, R., Shultz, Dr. John, G., Dillard, Dr. Judy, S., Riffle.,2000, thesis. " synthesis and characterization of thermosetting polyimide oligomers for microelectronics packaging" blacksburg, virginia. pp:12-15

Jun, Yang ,Myong-Hoon Lee.,2004, " A Water-Soluble Polyimide Precursor:Synthesis and Characterization of Poly(amic acid) Salt" Macromolecular Research, Vol. 12, No. 3, pp 263-268.

Khalil faghihi, mostafa ashouri, and akram feyzi.,2013, " synthesis and characterization of new polyimide organoclay nanocomposites containing benzophenone moieties in the main chain" department of chemistry, faculty of science, arak university, 38158-879.

Lincoln,J. E.,2001,"structure-property-processing relationships and the effects of physical Structure on the hygrothermal durability and mechanical response of polyimides"ph. d Dissertation, university of michigan. Pp. 78-105.

Muriel rakotomalala, sebastian wagner and manfred döring.,2010," recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications" materials, 3, 4300-4327; doi:10. 3390/ma3084300.

Murphey, L., 2003," Morphological Investigation of AFR-PEPA-N Imide Oligomers and their cured polyimides and the remodification of afr-pepa-n to achieve liquid-crystalline behavior". M. S. Thesis texas a&m university. Pp. 10-70.

Rahimi, A. and farhangzadeh, S., 2001, "kinetics study of bisphenol a synthesis by condensation reaction", iranian polymer journal. 10 (1) : 29–32.

Ru-Jong Jeng a, Shi-Min Shau a, Jiang-Jen Lin a, Wen-Chiung Su b and Yie-Shun Chiu b,2002,"Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components" European Polymer Journal 38 , 683–693.

Sasak, S., and Nisha, S., 1996, "polyimide fundamentals and applications iplasticengineering" (ghosh. M. K.; mittal. K. L. Ed.) Marcel dekker. 36, 71

Shahram mehdipour-ataei and leila akbarian-feizi., 2011, " soluble polyimides from a semi-aliphatic diamine containingester, amide and ether groups"chinese journal of polymer science Vol. 29, No. 1., 93-1

Sheng-Huei Hsiao, A., Wenjeng Guo, A, Cheng-Lin Chung b and Wen-Tung Chen c, 2010," Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derivedfrom 1,3-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)naphthalene and aromatic dianhydrides" European Polymer Journal 46) 878–1890 .

Silverstein, R. M., 1981, "spectrometric identification of organic compound", 5th ed

Swayam Sourav Sahoo1, smita shukla, subhangankar nandyand himanshu bhusan Sahoo., 2012," synthesis of novel coumarin derivatives and its biological evaluations" european journal of experimental biology, 2 (4):899-908.

Wanghongru , zhou lizhe andyanweiyan.,2011, "copolymer of pyro mellitic di anhydride with di amino di phenyl ether as a tanning agent for leather" college of resources and environment, shaanxi university of science and technology, xi'an, shaanxi.

Ziraoui, R., Meghraoui H., Gouri M., El, Rafik M., Elharfi A., 2010," Synthesis and physico chemical study of a new hexa and tetra functional epoxy materials based on bis -para-terephthalylidene phosphoric ester" J. Mater. Environ. Sci. 1 (4) 213-218.