

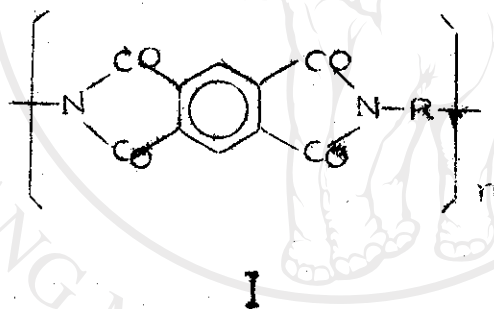
Thesis Title      An Investigation into the Synthesis and Properties of Selected Polyimides

Name                Ms. Sumalee Somnugkquandee

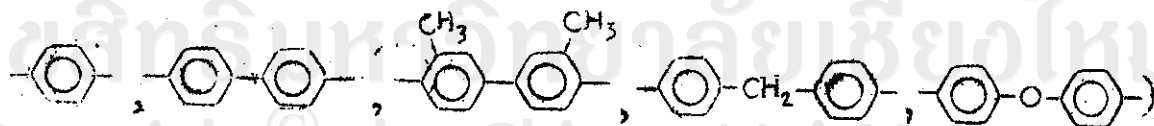
Thesis for        Master of Science in Chemistry  
Chiang Mai University 1982

ABSTRACT

Selected polyimides, or, to be more precise, polypyromellitimides (I), have been synthesized via the reaction of



pyromellitic dianhydride with various diamines (I : R =  $-(CH_2)_6-$ ,



Whereas the first stage of the synthesis to the poly(pyromellitic acid) was a facile reaction, the second-stage imidization required much more stringent conditions. The polymerization conditions were found to have an important bearing on the properties of the

final polypyromellitimide product.

Structural characterization of the polymers formed has been by means of infrared (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$  at 100MHz). In addition, polymer molecular weights were compared via their intrinsic viscosity values from dilute-solution viscometry, while the solubilities of the polypyromellitimides were examined in a range of solvents.

Finally, the effect of the diamine structure and polymerization conditions on the thermooxidative stability of the polypyromellitimides listed above has been examined in some detail. This was done by means of dynamic (non-isothermal) thermogravimetric analysis (TGA) using a Stanton Thermobalance (Model TR-1). The TGA data obtained has been analysed by three different methods and their suitabilities examined. It was found that the most suitable of these methods was able to define two quite distinct decomposition ranges for the polymers studied according to the main mechanism of degradation in operation :

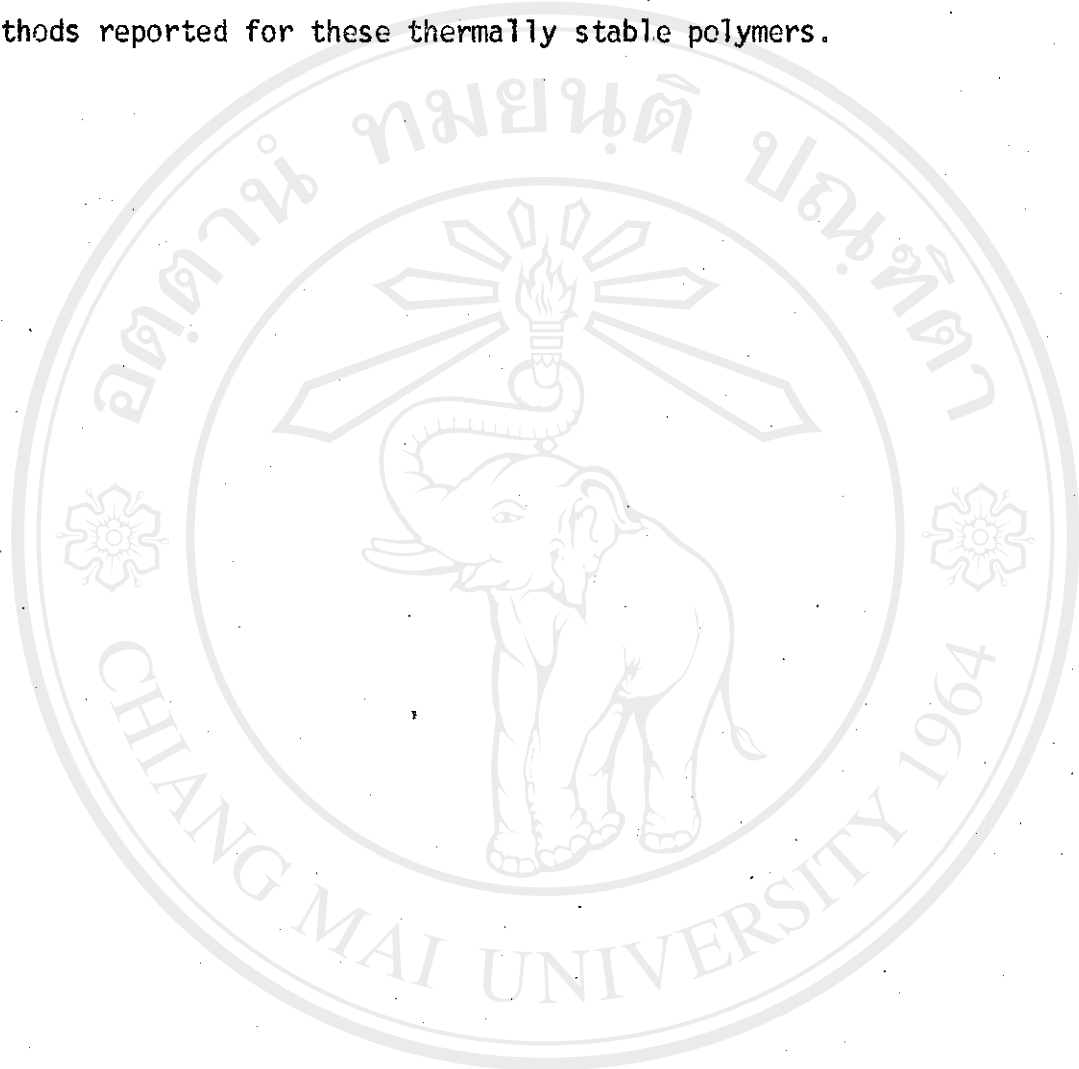
First reaction range : thermooxidative random chain scission

Second reaction range : pyrolysis of chain residues

Orders of reaction of about 3 were estimated with activation energies in the region of  $295 - 172 \text{ kJ.mole}^{-1}$  and  $117 - 94 \text{ kJ.mole}^{-1}$  for the first and second reaction ranges respectively.

From the results obtained in this project, a valuable insight into the factors affecting polypyromellitimide thermooxidative stabi-

lity has been gained. Furthermore, the method of data treatment used has proved to be particularly informative compared to previous methods reported for these thermally stable polymers.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

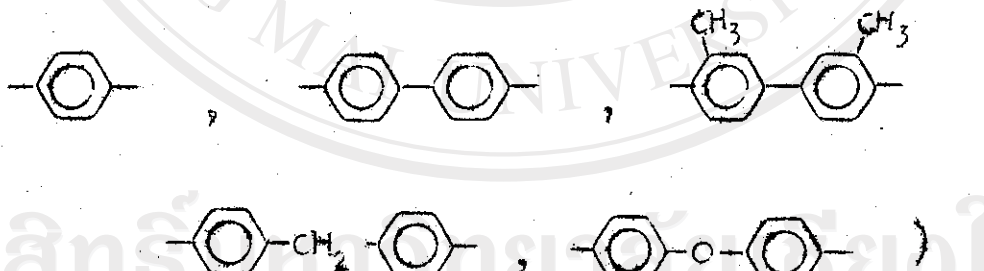
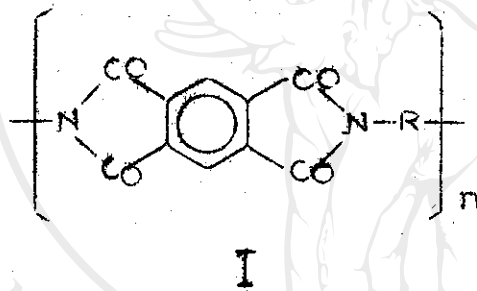
ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การศึกษา วิเคราะห์สังเคราะห์และสมบัติของโพลีอิมไมด์บางตัว

ชื่อผู้เขียน นางสาวสุมาลี สมนึกขวัญดี

วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ๒๕๒๕

บทคัดย่อ

โพลีอิมไมด์บางตัว หรือนัยหนึ่งคือ โพลีไพโรเมลลิตไมด์ (I) สังเคราะห์ได้โดยปฏิกิริยาของไพโรเมลลิติก ไดแอนไฮไดรด์ กับไดอะมีนชนิดต่าง ๆ ( $I : R = (\text{CH}_2)_6$ )



ขั้นตอนแรกของการสังเคราะห์ซึ่งให้โพลี (ไพโรเมลลิตามิก แอซิด) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นง่าย ส่วนขั้นตอนที่สองซึ่งเป็นปฏิกิริยาอิมมิไดเซชันต้องการเงื่อนไขที่เข้มงวดมากขึ้น เงื่อนไขของโพลีเมอร์เหล่านั้น พบว่ามีความสำคัญต่อสมบัติของโพลีไพโรเมลลิตไมด์ผลผลิตขั้นสุดท้าย

การหาลักษณะทางโครงสร้างของโพลีเมอร์ที่เกิดทำโดยวิธีอินฟราเรด (IR) และ นิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ (NMR) สเปกโตรสโคปี ( $^1\text{H-NMR}$  ที่ 100 MHz) นอก

จากนี้ได้เปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์โดยค่าความหนืดอินทรินซิก (intrinsic viscosity) ของโพลีเมอร์จากวิธีหาความหนืดของสารละลายเจือจาง ส่วนการตรวจสอบการละลายของโพลีไพโรเมลลิติไมด์ได้ทำในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ

ท้ายสุดอิทธิพลของโครงสร้างของโคอามิน และ เชนโซ่ของโพลีเมอร์เช่นกันที่มีต่อเสถียรภาพทางเทอร์โมออกซิเดทีฟของโพลีไพโรเมลลิติไมด์ที่ได้กล่าวมาเบื้องต้นได้ถูกตรวจสอบรายละเอียดบางอย่างโดยวิธีวิเคราะห์แบบไดนามิก (นอน-ไอโซเทอร์มอล) เทอร์โมแกรฟิเมตริก (TGA) โดยการใช้เครื่องสแตนด์ เทอร์โมบาลานซ์ (แบบ TR - 1) ข้อมูลจาก TGA ที่ได้นำมาวิเคราะห์โดย ๓ วิธีการที่ต่างกัน และได้ตรวจสอบความเหมาะสมของแต่ละวิธี พบว่าวิธีที่เหมาะสมที่สุดจากวิธีเหล่านี้สามารถบอกถึงช่วงที่ต่างกันสองช่วงของการแยกสลายของโพลีเมอร์ที่ทำการศึกษา โดยเป็นไปตามกลไกใหญ่ของการแตกสลาย:

ช่วงที่หนึ่งของปฏิกิริยา : การแตกของสายโมเลกุล (chain) แบบส้อมันเนื่อง  
จากเทอร์โมออกซิเดชัน

ช่วงที่สองของปฏิกิริยา : การสลายตัวโดยความร้อนของสายโมเลกุลที่เหลืออยู่  
ลำดับขั้นของปฏิกิริยาประเมินว่ามีค่าประมาณ ๓ โดยมีพลังงานกระตุ้นในช่วง ๒๔๕-๑๗๒ -  
กิโลจูล/โมล และ ๑๑๗-๕๔ กิโลจูล/โมล สำหรับช่วงปฏิกิริยาที่หนึ่งและสองตามลำดับ

ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้ให้ความรู้เพิ่มเติมเกี่ยวกับปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อเสถียรภาพแบบเทอร์โมออกซิเดทีฟของโพลีไพโรเมลลิติไมด์ และนอกจากนั้นวิธีการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้ที่ใช้ในที่นี้ นับเป็นวิธีที่ให้ความกระจ่างอย่างยิ่งเมื่อเปรียบเทียบวิธีต่าง ๆ ซึ่งได้มีการนำมาใช้กับโพลีเมอร์ที่เสถียรต่อความร้อนชนิดนี้