



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

**سنتز و شناسایی پلی آسپارتیمیدهای جدید حاوی گروه آویزان اسیدی و  
پلی آمیدهای دارای گروه آویزان مالیمیدی**

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی-پلیمر

پروین پشایی

۸۷۰۱۲۱۴

استاد راهنما

دکتر امیر عبدالملکی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی - پلیمر خانم پروین پاشایی  
تحت عنوان:

## سنتر و شناسایی پلی آسپارتیمیدهای جدید حاوی گروه آویزان اسیدی و پلی آمیدهای دارای گروه آویزان مالیمیدی

در تاریخ ۱۳۸۹/۱۰/۸ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

دکتر امیر عبدالملکی

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر عبدالحسین دباغ

۲- استاد داور

دکتر غلامعلی کوهمره

۳- استاد داور

دکتر بیژن نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج  
مطالعات، ابتکارات و نوآوریهای ناشی از  
تحقیق موضوع این پایان نامه (رساله)  
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

## چکیده

تهیه و سنتز منومر بیسمالیمید جدید دارای گروه کربوکسیل آویزان و به دنبال آن سنتز تعدادی پلی آسپارتیمید جدید، دارای گروه کربوکسیل آویزان، در این پروژه تحقیقاتی انجام گرفت. پلی آسپارتیمیدها، طی واکنش افزایشی مایکل منومر بیسمالیمید با چند دی آمین تجاری، در حلال DMAC و با استفاده از TEA به عنوان کاتالیزور، سنتز و شناسایی شدند. شرایط سنتز پلی آسپارتیمیدهای ذکر شده، بر اساس بازده و ویسکوزیته، معین شد. گرانیوی ذاتی پلی آسپارتیمیدها در محدوده  $0.18-0.57$  (dL/g) به دست آمد. گروه آویزان اسیدی، حلالیت مناسبی را باعث شد، اما ساختار ویژه بیسمالیمید، منجر به شبکه‌ای شدن ساختار پلیمرهای حاصل شد. در قسمت دوم کار، منومر دی اسید جدیدی با گروه آویزان مالیمیدی، سنتز و شناسایی شد. با استفاده از واکنش بین منومر آسیله شده و چند دی آمین تجاری، پلی آمیدهای مقاوم حرارتی، دارای گروه آویزان مالیمیدی، پس از بهینه کردن شرایط واکنش، در حلال NMP، در حضور TEA، با بازده خوب و گرانیوی ذاتی متوسط تهیه شدند. در اینجا نیز حضور گروه آویزان مالیمیدی و افزایش شبکه‌ای شدن ساختار پلیمری، منجر به کاهش حلالیت پلی آمیدهای حاصل شد. فعالیت گروه مالیمیدی و شبکه‌ای شدن، در هر دو نوع پلیمر سنتز شده منجر به افزایش پایداری حرارتی پلیمرها شده است. ساختار منومرها تهیه شده، با روش‌های طیف‌سنجی مانند FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$ ،  $^{13}\text{C-NMR}$ ، آنالیز عنصری و ساختار پلیمرها با FT-IR،  $^1\text{H-NMR}$  و آنالیز عنصری بررسی شد. خواص حرارتی منومرها با استفاده از منحنی‌های DSC و برخی از این پلیمرها با استفاده از منحنی‌های TGA و DSC مطالعه گردید. برای مطالعه ریخت‌شناسی پلی آسپارتیمیدها، تصویر سه بعدی پلیمر با استفاده از آنالیز SEM مورد استفاده قرار گرفت. ساختار آمورف پلی آسپارتیمیدها و پلی آمیدهای حاصل نیز با استفاده از تکنیک XRD تأیید شد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
یازده	فهرست طرح‌ها، شکل‌ها و جداول
چهارده	فهرست مواد به کار رفته
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- سنتز پلیمرها
۲	۱-۱-۱- مفهوم پلیمر شدن تراکمی مستقیم
۳	۲-۱- پلی‌آمیدها
۴	۱-۲-۱- خصوصیات پلی‌آمید در رابطه با رطوبت آن
۳	۱-۲-۱- الف- سفتی و استحکام
۴	۱-۲-۱- ب- استحکام ضربه پذیری
۴	۱-۲-۱- پ- خواص عایق بندی الکتریکی
۵	۲-۲-۱- آمید دار شدن اسیدهای دو عاملی با دی‌آمین‌ها
۵	۳-۲-۱- روش‌های تهیه پلی‌آمیدها
۶	۲-۲-۱- الف- روش محلول
۶	۲-۲-۱- ب- روش تراکمی مستقیم
۶	۲-۲-۱- پ- روش سطح مشترک دو فاز
۶	۲-۲-۱- ت- روش ذوب
۷	۳-۲-۱- ث- تهیه پلی‌آمیدها به وسیله واکنش‌های پلیمر شدن تراکمی (فسفردار نمودن)
۹	۴-۱- عوامل مؤثر در پلیمر شدن تراکمی مستقیم
۹	۵-۱- پلیمرهای مقاوم حرارتی
۱۰	۶-۱- واکنش‌های پلیمریزاسیون افزایشی مایکل
۱۲	۷-۱- بیسمالیمید و پلی‌آسپار تیمیدها

۱۷	۸-۱- پلیمرهای دارای گروه عاملی اسیدی.....
۱۷	۹-۱- پلیمرهای دارای گروه عاملی مالیمیادی.....
۲۰	هدف.....
<b>فصل دوم: بخش تجربی</b>	
۲۱	۱-۲- دستگاه‌های شناسایی.....
۲۲	۲-۲- تهیه و آماده سازی مواد شیمیایی اولیه.....
۲۲	۱-۲-۲- مواد شیمیایی.....
۲۲	۲-۲-۲- خشک نمودن NMP، DMF و TEA.....
۲۳	۳-۲-۲- خشک کردن کلسیم کلراید (CaCl <sub>2</sub> ) و لیتیم کلراید (LiCl).....
۲۳	۴-۲-۲- خشک کردن تولوئن.....
۲۳	۳-۳- تهیه ۴- مالیمیدوبنزویک اسید.....
۲۴	۴-۳- تهیه ۴- مالیمیدوبنزویل کلراید.....
۲۵	۵-۲- تهیه منومر بیسمالیمید: ۵،۳- بیس (۴- (۵،۲- دی اکسو-۲- هیدرو-پیرول ۱- (۵- هیدرو) ایل) بنزآمیدو) بنزوئیک اسید.....
۲۵	۶-۲- تهیه پلی آسپارتیمیدهای مشتق شده از بیسمالیمید سنتزی با دی آمین‌های آروماتیک با استفاده از واکنش پلیمریزاسیون افزایشی بیسمالیمید با دی آمین‌های آروماتیک (۴-۱).....
۲۷	۷-۲- سنتز مونومر ۵- (۵،۲- دی اکسو-۵،۲- دی هیدرو-۱- [H]-پیرول-۱-یل) بنزآمیدو) ایزوفتالیک اسید.....
۲۸	۸-۲- سنتز مونومر ۵- (۵،۲- دی اکسو-۵،۲- دی هیدرو-۱- [H]-پیرول-۱-یل) بنزآمیدو) ایزوفتالیک آسید کلراید.....
۲۸	۹-۲- تهیه پلی آمیدهای (PA۱-۴)، بر پایه دی اسید با استفاده از روش پلیمریزاسیون تراکمی مستقیم آسید منومر و دی-آمین‌ها در دمای پایین.....
<b>فصل سوم: بحث و نتیجه گیری</b>	
۳۱	۱-۳- تهیه ۴- مالیمیدوبنزویک اسید.....
۳۲	۲-۳- تهیه ۴- مالیمیدوبنزویل کلراید.....
۳۳	۳-۳- تهیه منومر BMI.....
۳۴	۴-۳- شناسایی منومر (BMI).....
۳۶	۵-۳- سنتز و شناسایی پلی آسپارتیمیدها مشتق شده از BMI و دی آمین‌های آروماتیک.....

۳-۶- شناسایی پلی آسپارتیمیدها.....	۳۸
۳-۷- ویژگی های انحلالی پلیمرها.....	۴۱
۳-۸- ویژگی های گرمایی پلی آسپارتیمیدها.....	۴۲
۳-۹- سنتز مونومر ۵-(۲،۵-دی اکسو-۲،۵-دی هیدرو-۱-[H]-پیرول-۱-یل)بنزآمیدو(ایزوفتالیک اسید.....	۴۷
۳-۱۰- شناسایی مونومر ۵-(۲،۵-دی اکسو-۲،۵-دی هیدرو-۱-[H]-پیرول-۱-یل)بنزآمیدو(ایزوفتالیک اسید.....	۴۷
۳-۱۱- سنتز و شناسایی مونومر ۵-(۲،۵-دی اکسو-۲،۵-دی هیدرو-۱-[H]-پیرول-۱-یل)بنزآمیدو(ایزوفتالوئیل کلراید.....	۴۹
۳-۱۲- سنتز و شناسایی پلی آمیدهای مشتق شده از منومر آسپارتیل دار سنتزی و دی آمین های آروماتیک.....	۵۰
۳-۱۳- شناسایی پلی آمیدها.....	۵۱
۳-۱۴- ویژگی های انحلالی پلیمرها.....	۵۳
۳-۱۵- ویژگی های گرمایی پلی آمیدها.....	۵۴
۳-۱۶- نتیجه گیری کلی از تحقیقات انجام شده در این پایان نامه.....	۵۸
مراجع.....	۵۹
چکیده انگلیسی.....	۶۶

## فهرست شکل‌ها و جداول به کار رفته در پایان‌نامه

- ۵.....(طرح ۱-۱): واکنش دی‌آمین‌ها با دی‌اسیدهای کربوکسیلیک.....
- ۶.....(طرح ۱-۲): واکنش بین دی‌اسید کلرایدها و دی‌آمین‌ها.....
- ۷.....(طرح ۱-۳): روش فسفری نمودن برای سنتز پلی‌آمیدها.....
- ۸.....(طرح ۱-۴): مکانیسم کلی پیشنهادی برای واکنش پلیمر شدن تراکمی به روش فسفری نمودن.....
- ۸.....(طرح ۱-۵): نمونه‌هایی از واکنش پلی‌آمید شدن به روش فسفری نمودن.....
- ۱۲.....(طرح ۱-۶): پلیمرهای حاصل از واکنش‌های پلیمریزاسیون افزایشی مایکل.....
- ۱۴.....(طرح ۱-۷): هموپلیمریزاسیون بیسمالیمید.....
- ۱۴.....(طرح ۱-۸): شمای کلی واکنش یک بیسمالیمید با یک آمین آروماتیک و تهیه پلی‌آسپارتیمید.....
- ۱۵.....(طرح ۱-۹): مکانیسم پیشنهادی برای واکنش یک بیسمالیمید با یک آمین آروماتیک.....
- ۱۵.....(طرح ۱-۱۰): واکنش اصلی استقرار نانوذرات طلا دارای گروه مالیمیدی بر سطح سلول‌های زنده.....
- ۱۶.....(طرح ۱-۱۱): واکنش پلیمریزاسیون بیسمالیمید و دی‌ایزوسیانات.....
- ۱۸.....(طرح ۱-۱۲): پلیمرهای با حلقه‌های مالیمیدی و آویزان موجود در اسکلت زنجیری پلیمری.....
- ۱۹.....(طرح ۱-۱۳): نمایی از یک تریس مالیمید.....
- ۱۹.....(طرح ۱-۱۴): مولکول فروسنیل دارای گروه‌های عاملی مالیمیدی.....
- ۳۲.....(طرح ۱-۳): واکنش‌های تهیه ۴-مالیمیدوینزوئیک اسید و آسپیل مربوط به این ترکیب.....
- ۳۳.....(طرح ۲-۳): تهیه منومر جدید بیسمالیمید (BMI).....



- (طرح ۳-۳): واکنش تهیه پلی آسپار تیمیدهای (۱-۴) PAS از طریق پلیمر شدن تراکمی افزایشی مایکل BMI با دی آمین های آروماتیک..... ۳۷
- (طرح ۴-۳): سنتز مونومر ۵-(۲،۵-دی اکسو-۵،۲-دی هیدرو-۱-[H]-پیرول-۱-یل) بنز آمیدو(ایزوفتالیک اسید..... ۴۷
- (طرح ۵-۳): سنتز مونومر ۵-(۲،۵-دی اکسو-۵،۲-دی هیدرو-۱-[H]-پیرول-۱-یل) بنز آمیدو(ایزوفتالوئیل کلراید..... ۴۹
- (طرح ۶-۳): واکنش تهیه پلی آمیدهای (۱-۴) PA از طریق پلیمر شدن تراکمی افزایشی مونومر سنتزی با دی آمین های آروماتیک..... ۵۱
- (شکل ۱-۳): طیف FT-IR ترکیب ۴-مالیمیدو بنزوئیک اسید..... ۳۲
- (شکل ۲-۳): طیف FT-IR ترکیب ۴-مالیمیدو بنزوئیل کلراید..... ۳۳
- (شکل ۳-۳): طیف FT-IR مونومر بیسمالیمید..... ۳۴
- (شکل ۴-۳): طیف  $^1\text{H-NMR}$  مونومر بیسمالیمید..... ۳۵
- (شکل ۵-۳): طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  مونومر بیسمالیمید..... ۳۵
- (شکل ۷-۳): بررسی ریخت شناسی و تائید ساختار آمورف پلیمر، با استفاده از آنالیزهای XRD و SEM..... ۳۶
- (شکل ۸-۳): نتیجه آنالیز TGA پلیمر آب دار..... ۳۹
- (شکل ۹-۳): طیف FT-IR پلیمر ۱ PAS..... ۴۰
- (شکل ۱۰-۳): طیف FT-IR پلیمر ۲ PAS..... ۴۰
- (شکل ۱۱-۳): طیف FT-IR پلیمر ۳ PAS..... ۴۰
- (شکل ۱۲-۳): طیف FT-IR پلیمر ۴ PAS..... ۴۰
- (شکل ۱۳-۳): طیف  $^1\text{H-NMR}$  پلی آسپار تیمید ۱ PAS..... ۴۱
- (شکل ۱۴-۳): نمودار مربوط به تغییرات درصد وزنی پلی آسپار تیمیدها با افزایش دما (TGA)..... ۴۳
- (شکل ۱۵-۳): آنالیز DSC پلیمر ۳ PAS..... ۴۳

شکل ۳-۱۶): آنالیز DSC پلیمر PAS۴..... ۴۴

شکل ۳-۱۷): آنالیز DSC بر روی منومر BMI تنها و مخلوطی از BMI و آمین، با نسبت‌های مولی متفاوت..... ۴۵

شکل ۳-۱۸): طیف ماوراءبنفش (UV) محلول‌های ۵۰ و ۱۰۰٪ (پلیمر + نقره)..... ۴۶

شکل ۳-۱۹): مقایسه طیف FT-IR پلیمر تنها و رسوب‌های به‌دست آمده از محلول‌های ۵۰ و ۱۰۰٪ نیترات نقره..... ۴۶

شکل ۳-۲۰): طیف FT-IR مونومر ۵-(۲،۵-دی اکسو-۲،۵-دی هیدرو-۱-[H]-پیرول-۱-یل)بنز آمیدو(ایزوفتالیک

اسید)..... ۴۸

شکل ۳-۲۱): طیف <sup>1</sup>H-NMR مونومر ۵-(۲،۵-دی اکسو-۲،۵-دی هیدرو-۱-[H]-پیرول-۱-یل)بنز آمیدو(ایزوفتالیک

اسید)..... ۴۸

شکل ۳-۲۲): طیف <sup>13</sup>C-NMR ترکیب ۵-(۲،۵-دی اکسو-۲،۵-دی هیدرو-۱-[H]-پیرول-۱-یل)بنز آمیدو(ایزوفتالیک

اسید)..... ۴۹

شکل ۳-۲۳): طیف FT-IR مونومر ۵-(۲،۵-دی اکسو-۲،۵-دی هیدرو-۱-هیدرو-پیرول-۱-یل)بنز آمیدو(ایزوفتالوئیل

کلراید)..... ۵۰

شکل ۳-۲۴): طیف FT-IR پلیمر PA۱..... ۵۲

شکل ۳-۲۵): طیف FT-IR پلیمر PA۲..... ۵۲

دوازده

شکل ۳-۲۶): طیف FT-IR پلیمر PA۳..... ۵۲

شکل ۳-۲۷): طیف FT-IR پلیمر PA۴..... ۵۲

- ۵۳.....(شکل ۳-۲۸): طیف  $^1\text{H-NMR}$  پلیمر PA۱
- ۵۵.....(شکل ۳-۲۹): نمودار مربوط به تغییرات درصد وزنی پلی آمیدها با افزایش دما
- ۵۵.....(شکل ۳-۳۰): آنالیز DSC مربوط به منومردی اسید
- ۵۶.....(شکل ۳-۳۱): آنالیز DSC پلیمر PA۱
- ۵۶.....(شکل ۳-۳۲): آنالیز DSC پلیمر PA۲
- ۵۷.....(شکل ۳-۳۳): آنالیز XRD پلی آمید و تائید ساختار آمورف آن
- ۳.....(جدول ۱-۱): نمونه‌هایی از پلیمرهای تراکمی و مونومرهای آنها
- ۳۷.....(جدول ۳-۱): بررسی زمان واکنش با بازده و ویسکوزیته ذاتی پلیمر حاصل جهت انتخاب شرایط بهینه
- ۳۸.....(جدول ۳-۲): نتایج آنالیز عنصری و ویژگی‌های منومر بیسمالیمید و پلی آسپارتیمیدهای PAS۱-۴
- ۳۹.....(جدول ۳-۳): مقایسه نتایج به دست آمده از آنالیز عنصری پلیمر آب‌دار و بدون آب
- ۴۲.....(جدول ۳-۴): نتایج مربوط به آنالیز حرارتی (PAS۱-۴)
- ۵۰.....(جدول ۳-۵): بررسی زمان واکنش با بازده و ویسکوزیته ذاتی پلی آمید حاصل جهت انتخاب شرایط بهینه
- ۵۴.....(جدول ۳-۶): نتایج آنالیز عنصری و ویژگی‌های منومردی اسید و پلی آمیدهای PA۱-۴
- ۵۵.....(جدول ۳-۷): نتایج مربوط به آنالیز حرارتی پلی آمیدها (PA۱-۴)

(جدول ۳-۸): نتایج حلالیت منورهای سنتزی و پلی آسپار تیمیدهای ۴-۱-PAS و پلی آمیدهای ۴-۱-PA ..... ۵۷

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- سنتز پلیمرها

پیشرفت فوق العاده سریع در زمینه‌های متنوع پزشکی، الکترونیک، هوا فضا، صنایع حمل و نقل، به واسطه استفاده از پلیمرها بی با ویژگی‌های منحصر به فرد، امکان شناخت آینده‌ای روشن تر از آنچه که به ذهن می‌رسد را فراهم می‌کند. اولین تقسیم‌بندی واکنش‌های پلیمری به دو دسته پلیمرشدن افزایشی<sup>۱</sup> و پلیمرشدن تراکمی<sup>۲</sup>، در سال ۱۹۲۹ میلادی توسط والاس هیوم کاروتز<sup>۳</sup> (۱۸۹۶-۱۹۳۷) بیان شد. مبنای این تقسیم‌بندی اساساً ترکیب و ساختار پلیمر بود. مارک<sup>۴</sup> در سال ۱۹۵۰ میلادی این تقسیم‌بندی را بر اساس مکانیسم واکنش، به دو دسته پلیمرشدن زنجیره‌ای و مرحله‌ای اصلاح کرد. پلیمرهای مصنوعی از ترکیب مولکول‌های کوچک (مونومرها) در اثر واکنش‌های پلیمرشدن افزایشی و پلیمرشدن تراکمی و هم‌چنین در اثر تبدیل شیمیایی سایر پلیمرهای مصنوعی و طبیعی تهیه می‌شوند [۱].

#### ۱-۱-۱- مفهوم پلیمرشدن تراکمی مستقیم<sup>۵</sup>

در سنتز بعضی از پلیمرهای تراکمی از جمله پلی‌استرها و پلی‌آمیدها، دی‌اسید کلرایدها یکی از رایج‌ترین مونومرهای مورد استفاده می‌باشند اما به دلیل فعالیت بسیار بالا و هیدرولیز شدن بسیار سریع محدودیت‌هایی در تهیه و نگهداری آنها وجود دارد. علاوه بر این، فعالیت بالای این مونومرها منجر به انجام واکنش‌های جانبی می‌شود که این واکنش‌ها به تشکیل پلیمرهایی با وزن مولکولی پایین می‌انجامد. یکی از روش‌های رفع این نقص، استفاده از دی-

- 
1. Addition Polymerization
  2. Condensation Polymerization
  3. Wallace Hume Carothers
  4. Herman F. Marck
  5. Direct Polycondensation

کربوکسیلیک اسیدها برای سنتز پلیمرها می باشد که به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم معروف است. پلیمر شدن تراکمی مستقیم با استفاده از معرف های متراکم کننده<sup>۱</sup> که نقش فعال سازی دی کربوکسیلیک اسیدها را دارند، امروزه یکی از مفیدترین روش های سنتز پلیمرهای تراکمی می باشد که معمولاً پلیمرهای با وزن مولکولی بالا به دست می - دهد [۲].

(جدول ۱-۱): نمونه هایی از پلیمرهای تراکمی و مونومرهای آنها

منومر	منومر	پلیمر حاصل شده	محصول جانبی
HO -R- OH	HO <sub>2</sub> C-R-CO <sub>2</sub> H	پلی استر	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> N-R-NH <sub>2</sub>	ClOC-R-COCl	پلی آمید	HCl
H <sub>2</sub> N-R-NH <sub>2</sub>	R-(NH-CO <sub>2</sub> R) <sub>2</sub>	پلی اوره	ROH
H <sub>2</sub> N-R-NH <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> C-R-CO <sub>2</sub> H	پلی آمید	H <sub>2</sub> O
HO-R- OH	ClOC-R-COCl	پلی استر	HCl
HO <sub>2</sub> C-R-CO <sub>2</sub> H	HO <sub>2</sub> C-R-CO <sub>2</sub> H	پلی انیدرید	H <sub>2</sub> O
HS-R-SH	Cl-R-Cl	پلی تیواتر	HCl
ClO <sub>2</sub> S-R-SO <sub>2</sub> Cl	H <sub>2</sub> N-R-NH <sub>2</sub>	پلی سولفونامید	HCl
ClOCO-R-OCOCl	H <sub>2</sub> N-R-NH <sub>2</sub>	پلی اورتان	HCl
H <sub>2</sub> N-R-NH <sub>2</sub>	R-(NH-COSH) <sub>2</sub>	پلی اوره	H <sub>2</sub> S

### ۲-۱- پلی آمیدها

کاروترز کارهای زیادی را در زمینه سنتز پلی استرها و پلی آمیدها انجام داد و انواع مختلف پلی آمید را از ترکیب دی آمین ها و اسیدهای کربوکسیلیک دو عاملی تهیه کرد [۳].

#### ۱-۲-۱- خصوصیات پلی آمید در رابطه با رطوبت آن

##### ۱-۲-۱-الف - سفتی و استحکام

دو ویژگی مکانیکی پلی آمید که از اهمیت بسیار برخوردارند عبارتند از سفتی و استحکام کششی که با افزایش جذب آب کاهش چشمگیری در میزان این دو خاصیت پدید می آید. از آنجایی که پلی آمیدها متمایل به جذب رطوبت از محیط اطراف خودشان می باشند، رطوبت جذب شده، اثر پلاستیسیته روی آنها دارد به همین دلیل خواص آنها با آب و هوا و جذب رطوبت تغییر می نماید [۳].

#### ۱-۲-۱-ب- استحکام ضربه پذیری

بر خلاف استحکام کششی و سختی، افزایش جذب آب موجب افزایش استحکام ضربه پذیری پلی آمید می شود.

#### ۱-۲-۱-پ- خواص عایق بندی الکتریکی

پلی آمید از مهمترین موادی هستند که به دلیل تلفیق بی مانند خواصی چون عایق بندی عالی، استحکام بالا در برابر شکست الکتریکی و مقاومت خوب در برابر گرما و فرسایش زمانی، جهت عایق بندی الکتریکی به کار می روند. با این حال درصد آب پلی آمید، تاثیر قابل توجهی بر این خاصیت می گذارد، زیرا در شرایط مرطوب، از میزان استحکام در برابر شکست الکتریکی تا ۹۰ درصد کاسته خواهد شد [۴].

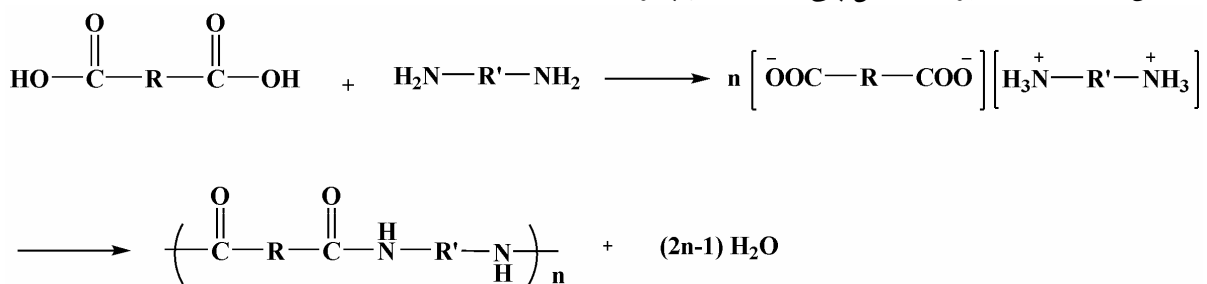
پلی آمیدها دارای مقاومت فیزیکی، شیمیایی و حرارتی بالا می باشند. پلی آمیدهای خطی متقارن و دارای پیوند هیدروژنی، بلورین بوده و از خواص مکانیکی بسیار خوبی برخوردارند. به طور کلی پلی آمیدها تقارن خوبی برای تشکیل بلور دارند، مگر اینکه وجود گروه‌ها و اتصال‌های حجیم و نامتقارن با شکل‌های هندسی خاص از ایجاد چنین وضعیتی در پلیمر جلوگیری نموده و توانایی آنرا برای بلور شدن کاهش داده و در نتیجه دمای شیشه‌ای شدن پلی آمید را پایین می آورد. تشکیل پیوند هیدروژنی و وجود گروه‌های قطبی و نیروهای بین مولکولی، باعث افزایش پایداری بلور شده و دمای شیشه‌ای شدن را بالا می برد.

پلی آمیدها به دلیل پایداری اکسایشی، گرمایی، خواص عالی مکانیکی و الکترونیکی و مقاوم بودن در برابر حلال و تابش به عنوان پلیمرهای با کارایی بالا در نظر گرفته می شوند. اما وجود ساختارهای صلب پیوند هیدروژنی قوی (در پلی آمیدها) و تشکیل کمپلکس انتقال بار، به دلیل هم صفحه بودن حلقه‌های آروماتیک و افزایش برهم کنش‌های درون و بین زنجیری در پلی آمیدها باعث عدم حلالیت آنها در بسیاری از حلال‌های آلی و هم چنین بالا بودن دمای نرم شدگی در آنها می شود. هم چنین از آنجایی که این ترکیب‌ها عموماً قبل از ذوب شدن تخریب می شوند، فرایند پذیری ذوب آنها کاهش و استفاده از آنها محدود می گردد. به طور کل از روش‌های غالب آمدن بر مشکل حلالیت پایین و دمای نرم شدن بسیار بالا، که از معایب پلی آمیدهای آروماتیک است، ایجاد کوپلی آمیدهایی با نظم بالاست که در آنها منومرهای دی آمین از یک نوع واحد تکرار شونده و منومرهای اسید کلراید از نوع دیگر تشکیل شده باشند [۵].

بنابراین لازم به نظر می‌رسد که به جهت رفع این نقص‌ها اصلاح‌هایی بر روی این پلیمرها صورت پذیرد. وارد کردن گروه‌های آویزان و گروه‌های حاوی اتصالات انعطاف‌پذیر نیز می‌تواند در بهبود حلالیت و فرایندپذیری این پلیمرها مفید باشد [۶].

### ۱-۲-۲- آمید دار شدن اسیدهای دو عاملی با دی‌آمین‌ها

به طور کلی آمیددار شدن اسیدهای دو عاملی تقریباً با همان سرعت استری شدن انجام می‌شود. اما تعادل در واکنش آمید دار شدن برای تشکیل پلی‌آمیدها مطلوب‌تر است.



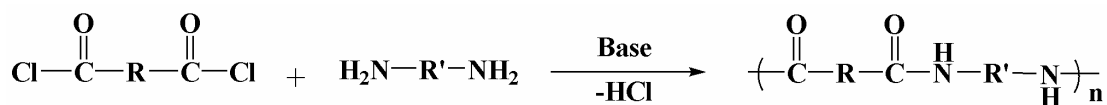
R, R' = Aromatic and Aliphatic Groups

(طرح ۱-۱): واکنش دی‌آمین‌ها با دی‌اسیدهای کربوکسیلیک

### ۱-۲-۳- روش‌های تهیه پلی‌آمیدها

برای تهیه پلی‌آمیدها، می‌توان از واکنش بین دی‌اسید کلرایدها و دی‌آمین‌ها بر طبق واکنش شاتن-بومن<sup>۱</sup> استفاده کرد [۷]. به دلیل سرعت بالای واکنش در دمای معمولی، می‌توان واکنش را حتی در دمای پایین، در محلول و یا در سطح مشترک بین دو محلول انجام داد. در روش محلول، واکنش در یک حلال بی‌اثر و در حضور یک باز (گیرنده اسید کلریدریک) انجام می‌شود. پلیمر بدست آمده ممکن است در حین واکنش رسوب کرده و یا تا پایان واکنش به صورت محلول باقی بماند. در روش سطح مشترک، که بسیار زیاد برای تهیه غشاهای فاز جدا مورد استفاده قرار می‌گیرد، واکنش در سطح مشترک دو حلال غیرقابل امتزاج انجام می‌گیرد [۸]. آمین در آب و اسید کلراید در حلال غیرآبی حل می‌شود. در سال ۱۹۵۰ میلادی کاروترز گزارش کرده بود که از این واکنش می‌توان در تهیه پلی‌آمیدها استفاده کرد.





R, R' = Aromatic and Aliphatic Groups

(طرح ۱-۲): واکنش بین دی‌اسید کلرایدها و دی‌آمین‌ها

### ۱-۲-۳-الف روش محلول

در این روش دی‌اسید کلرایدها با دی‌آمین‌ها در حضور بازهای آلی نظیر تری‌اتیل‌آمین و پیریدین تشکیل پلیمر می‌دهند [۹].

### ۱-۲-۳-ب روش تراکمی مستقیم

در این روش دی‌اسیدها توسط گروه‌های متراکم‌کننده نظیر معرف‌های متراکم‌کننده فسفات و آریل فسفات‌ها و آریل سولفونیل کلرایدها فعال شده سپس در حضور دی‌آمین‌های مختلف پلیمر شدن صورت می‌گیرد [۱۰].

### ۱-۲-۳-پ روش سطح مشترک دو فاز

در این روش منومرها در سطح مشترک دو فاز مایع-مایع واکنش پلیمر شدن را انجام می‌دهند. واکنش پلیمر شدن در سطح مشترک دو فاز رخ می‌دهد. در این روش می‌توان با استفاده از کاتالیزورهای انتقال فاز [۱۱] یا استفاده از سیستم دو فاز آلی-آبی [۱۲]، راندمان گرانیوی محصول پلیمری را بهبود بخشید.

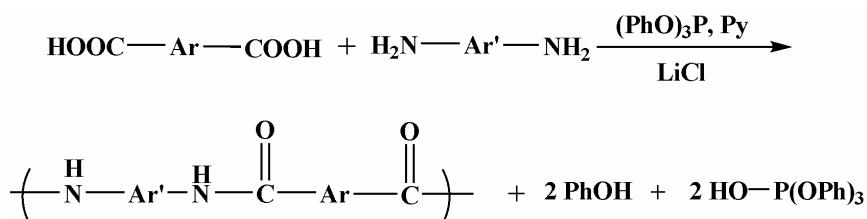
### ۱-۲-۳-ت روش ذوب

در این روش هر دو منومر بر روی هم‌ریخته شده و سپس تحت نیروژن دما تدریجاً افزایش یافته تا این‌که هر دو منومر ذوب شده، سپس آب ایجاد شده را توسط خلا خارج می‌کنند. البته معمول‌ترین روش برای تهیه پلی‌آمیدهای آروماتیک واکنش دی‌اسید کلراید با دی‌آمین‌ها [۱۳] در دمای پایین یا واکنش (تراکمی) در محلول دی‌اسید آروماتیک با دی‌آمین‌ها در دمای بالاست [۱۴, ۱۵]. حلال‌هایی که استفاده می‌شوند عبارتند از حلال‌های قطبی قوی مثل N,N-دی‌متیل فراماید (DMF)، N,N-دی‌متیل استامید (DMAC) و N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) همراه با نمک‌هایی مثل LiCl, CaCl<sub>2</sub> یا مخلوطی از این دو که معمولاً به عنوان پیش‌برنده (شتابگر) حلالیت استفاده می‌شوند، علاوه بر افزایش ثابت دی‌الکتریک سیستم توسط این نمک‌ها، کاتیون‌های موجود، روی گروه‌های مختلف اثر گذاشته و استحکام پیوند هیدروژنی و بین‌زنجیره‌ای را کاهش می‌دهند.

اگر دی‌اسید کلرید از اسید مربوطه به دست نیاید یا با کیفیت ضعیف حاصل شود، یعنی دارای حساسیت بالا به رطوبت یا حرارت باشد، واکنش مستقیم بین دی‌اسید کلرید و دی‌آمین آروماتیک انجام می‌شود. این واکنش توسط یامازاکی<sup>۱</sup> انجام شد که در آن منومرهای با درجه خلوص بالا مورد نیاز است و اشکال آن، واکنش‌های جانبی هستند که با به‌کارگیری دماهای بالا درصد احتمال بیشتری می‌یابند.

### ۱-۲-۳-ت تهیه پلی‌آمیدها به وسیله واکنش‌های پلیمرشدن تراکمی (فسفردار نمودن)

اخیراً روش‌های محلول به صورت مستقیم، برای تهیه پلی‌آمیدها از اسیدهای دوعاملی و آمین‌های دوعاملی یا از آمینواسیدها توسعه پیدا کرده‌اند، که در میان آن‌ها واکنش فسفردار کردن از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد. هیگاشی<sup>۲</sup> از پیشگامان پلیمرشدن تراکمی مستقیم بوده و بر روی معرف‌های مختلف کار کرده است. در سال ۱۹۷۵، او روش یامازاکی را برای سنتز پلی‌(پارا بنز آمید) بهینه کرد و از LiCl و تری‌فنیل فسفیت TPP در روش فوق استفاده نمود [۱۶]. (طرح ۱-۳)

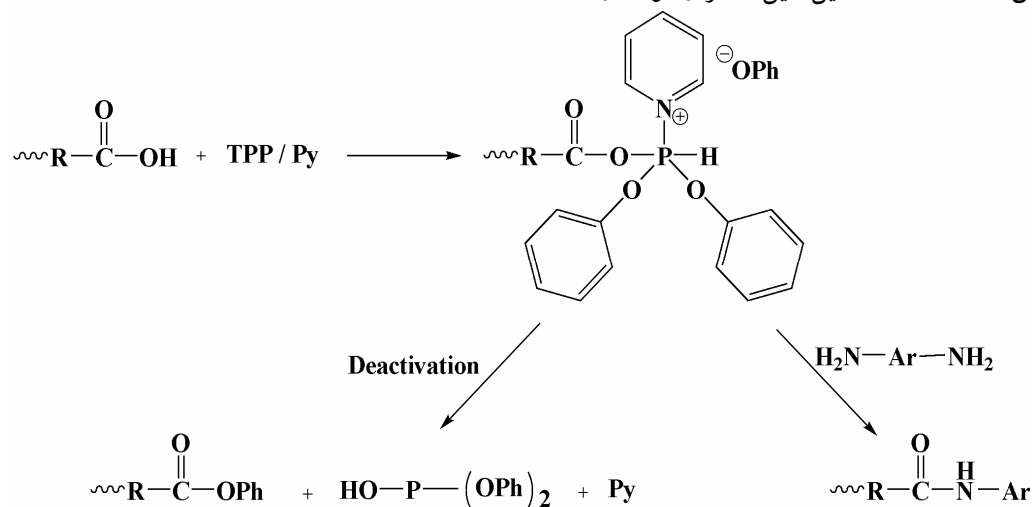


Ar, Ar' : Aromatic groups

(طرح ۱-۳): روش فسفردار نمودن برای سنتز پلی‌آمیدها [۱۶]

در سال ۱۹۷۴ یامازاکی این روش را با استفاده از سیستم پیریدین و تری‌فنیل فسفیت برای سنتز پلی‌آمیدهای آروماتیک به کار برد که شامل تشکیل کمپلکس دی‌کربوکسیلیک‌اسید و تری‌فنیل فسفیت (TPP) یا دی‌فنیل فسفیت (DPP)، در حلال NMP و در حضور پیریدین بود [۱۷]. به عبارت دیگر یک کمپلکس حد واسط فسفردار تشکیل می‌گردد، که تحت تأثیر یک جابه‌جایی سریع به وسیله آمین قرار می‌گیرد، یعنی از واکنش تری‌فنیل فسفیت و کربوکسیلیک‌اسید و پیریدین، نمک N-فسفونیوم پیریدین تشکیل می‌شود که در اثر واکنش با آمین به تشکیل اتصالات آمیدی می‌انجامد. مکانیسم کلی پیشنهادی برای واکنش پلیمرشدن تراکمی به روش

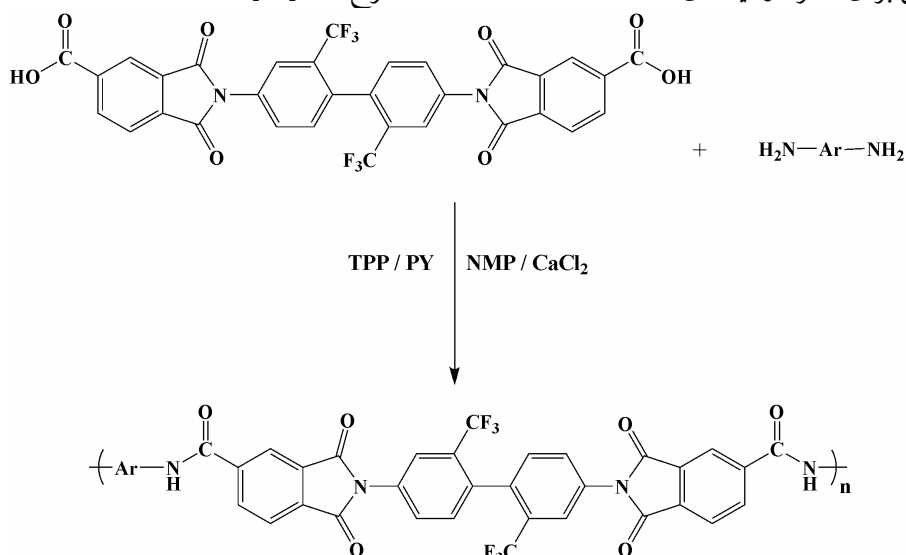
فسفری نمودن به صورت زیر است، این مکانیسم نشان می‌دهد که اگر دی‌آمین فوراً با دی‌کربوکسیلیک‌اسید واکنش ندهد امکان تشکیل فنیل-استر وجود دارد:



(طرح ۴-۱): مکانیسم کلی پیشنهادی برای واکنش پلیمر شدن تراکمی به روش فسفری نمودن [۱۷]

این روش به خصوص برای تهیه آرامیدها (پلی‌آمیدهایی که در آن‌ها گروه‌های آمیدی از هر دو انتها به حلقه‌های آروماتیکی وصل می‌شوند) مناسب است و برای آمین‌های آلیفاتیک مناسب نمی‌باشد، زیرا به دلیل قدرت بازی بیشتر آمین‌های آلیفاتیک این ترکیبات خود می‌توانند در واکنش رقابتی با پیریدین در کمپلکس شرکت کنند.

از این روش برای سنتز آرامیدهای مختلف استفاده شده است (طرح ۴-۱) [۱۸].



(طرح ۵-۱): نمونه‌هایی از واکنش پلی‌آمید شدن به روش فسفری نمودن [۱۸]

این روش منجر به سنتز پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا شده و عواملی چون دما، ماهیت حلال، ماهیت منومر، غلظت منومر و معرف‌ها نوع باز به کار رفته، نمک‌های معدنی، نوع حلال، هم‌خوردن و یکنواخت بودن محلول بر روی جرم مولکولی بسیار موثر خواهند بود.

#### ۱-۴- عوامل موثر در پلیمر شدن تراکمی مستقیم

اثر پارامترهای موثر در روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم بسیار حائز اهمیت است.

##### ۱-۱- اثر دما

طبق تحقیقات انجام شده واکنش در دمای بالا در محدوده  $110^{\circ}\text{C}$  -  $120^{\circ}\text{C}$  بهترین نتایج را می‌دهد [۱۵]. زیرا در دمای بالا معرف‌های متراکم‌کننده فعال‌تر بوده، پلیمر شدن به طور کامل انجام می‌گیرد و پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا به دست می‌آید و نیز خارج شدن مولکول‌های کوچک در این دماها آسان می‌شود.

##### ۲- ماهیت حلال

ماهیت حلال در واکنش‌های تراکمی نقش ویژه دارد [۱۹]. به طوری که این واکنش‌ها فقط در حلال‌های آپروتیک با ثابت دی‌الکتریک بالا که قادر به حفظ و نگهداری محصول‌های واکنش باشند به خوبی پیش می‌رود، واکنش پلیمر شدن در حلال‌های قطبی به دلیل حلالیت بهتر منومرها مناسب‌تر است. در حلال مناسب غلظت منومر بر سرعت پلیمر شدن تراکمی و وزن مولکولی پلیمر حاصل اثر می‌گذارد و باید شرایط واکنش را بهینه کرد. با افزایش بیش از حد غلظت منومر، تشکیل زل به سرعت آغاز شده و پلیمر قبل از رسیدن به رشد کافی رسوب می‌کند. دی‌اسیدها و دی‌آمین‌های آروماتیک بهترین نتایج را می‌دهند [۲۰].

#### ۱-۵- پلیمرهای مقاوم حرارتی

یکی از زمینه‌های تحقیقاتی مهم در علم پلیمر، پلیمرهای مقاوم حرارتی است. تاکنون قسمت اعظم تحقیقات بر روی پلیمرهای آلی و به ویژه انواع پلیمرهای نردبانی<sup>۱</sup> و پلیمرهای حاوی گروه‌های آروماتیک هتروسیکل متمرکز شده است.

البته سیستم‌های آلی فلزی و معدنی نیز نتیجه‌های چشمگیری در این زمینه داشته‌اند. تهیه پلیمرهای مقاوم گرمایی قابل کاربرد؛ الزاماتی مانند نقطه ذوب بالا، مقاومت در برابر تخریب اکسایشی در دمای بالا، مقاومت در برابر سایر فرآیندهای تجزیه گرمایی غیراکسایشی و نیز پایداری در برابر عوامل شیمیایی در دمای بالا را ایجاب می‌کند.

شیوه‌های مختلفی برای تقویت مقاومت حرارتی پلیمر وجود دارد مثل افزایش بلورینگی، با افزایش برهم‌کنش‌های بین‌زنجیری؛ ایجاد اتصال‌های بین‌زنجیری و از بین بردن اتصال‌های ضعیف در برابر گرما. از بهترین و معمولترین پلی-آمیدها، پلی(پارا-فنیلن ترفتالامید) و پلی(متا-فنیلن ایزوفتالامید) هستند، که نزدیک به چهل سال است به شکل تجاری در تکنولوژی‌های پیشرفته از آنها استفاده می‌شود، و به پوشش‌ها و فیبرهای مقاوم حرارتی با مقاومت بالا در