

فصل اول

مقدمه

1-1-پلیآمیدها

پلیآمیدها به پلیمرهای گفته می شود که شامل گروه آمیدی در زنجیره اصلی هستند و به عنوان اجزای اصلی زنجیره پلیمری بهشمار می‌آیند. مونومرها آمینوکاپرونیک اسید، پلیآمیدهایی از نوع AB می‌سازند که A نمایش دهنده گروههای آمینی و B گروههای کربوکسیلی است.

اگرپلیآمیدها با تراکم دیآمین و اسیدهای دو عاملی بوجود آیند، آنها را نوع AABB مینامند. در لفظ عامه، پلی-آمیدها بیشتر به نام نایلون¹‌ها شناخته شده‌اند. اگرچه آن - هابه طورمعمول پلیمرهای تراکمی بهشمار می‌آیند، ولی به وسیله پلیمری شدن افزایشی نیز می‌توانند تشکیل شوند، این روش به ویژه برای تهیه برخی پلیآمیدهای نوع AB است که مونومرها یا شان لاكتام حلقوی است، مثل ϵ -کاپرولاکتام یا پیروولیدینون.

پلیآمیدهای خطی، محصولهای تراکمی مونومرها دو عاملی هستند. فرمول عمومی پلیآمیدهای خطی به وسیله ساختار (1) یا در مورد خود-تراکمی یک آمینو اسید، با ساختار (2) نمایش داده شده (شکل 1-1) که $\text{R}'\text{R}$ زنجیرهای بین گروههای عاملی در

¹ -Nylon

فصل اول: مقدمه

2

واکنشگرها هستند و n درجه پلیمری شدن یا تعداد واحدهای تکراری در زنجیره پلیمر را نشان می دهد.



1

2

شکل (1-1) انواع ساختارهای پلی آمیدهای خطی

زنجیرهای بین واحدهای عاملی در واکنشگرها ممکن است در برگیرنده هیدروکربنها¹ آلیفاتیک شاخه دار، خطی، حلقه های آروماتیک یا حلقوی آلیفاتیک باشد. که ممکن است شامل هترو اتمهایی مانند: اکسیژن، گوگرد و نیتروژن شوند. هنگامی که گروههای آمیدی در پلی آمیدها از هر دو انتها به حلقهای آروماتیکی وصل شوند، این پلیمرها را آرامید مینامند که از اوایل دهه 1970 مشهور شده اند. واکنشگرها²ی چند عاملی مانند تری آمینها، تترآمینها و اسیدهای سه عاملی به تشکیل شاخه، اتصال عرضی یا پلی آمیدها میگردد [1].

این نایلون در سال 1938 برای نخستین بار ریسنگی شد و در سال 1939 تولید انبوه و تجاری این فرآورده انجام گرفت و اولین فرآوردهای نساجی بدست آمده در سال 1940 به بازار عرضه شد و در طول جنگ جهانی دوم به اوج مصرف خود در صنایع نظامی رسید. افزون بر آن، نایلون در صنایع فرش و نخهای صنعتی و تقویت کنندهای لاستیک و صنایع پوشش استفاده شد.

¹ -Aramid

² -Cross-linking

فصل اول: مقدمه

3

جدول (1-1) میزان مصرف نایلونهای بافته نشده در صنایع.

میزان تقاضای جهانی برای انواع متفاوت الیاف سنتزی بافته نشده از سال 1998 تا 2007

2007	2005	2001	2000	1999	1998	
23/0	23/0	23/0	22/5	22/5	24/0	الیاف پلی استری
1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	الیاف پلی آمیدی
3/0	3/0	3/0	2/0	2/0	1/5	الیاف اکریلیک
62/7	62/7	62/7	63/0	63/0	62/0	الیاف پلی پروپیلن
7/0	7/0	8/0	8/0	8/0	8/0	الیاف ویسکوز ریون
2/8	2/8	2/8	3/0	3/0	3/0	الیاف سنتزی دیگر
4/0	3/7	2/5	3/3	2/6	2/4	مصرف کلی بر حسب میلیون تن

جدول (1-2) : میزان مصرف نایلونهای بافته نشده و بافته شده در صنایع

میزان تقاضای جهانی برای انواع متفاوت فیبرهای سنتزی

بافتہ نشده	بافتہ شدہ	
24/0	51/0	الیاف پلی استری
1/5	14/0	الیاف پلی آمیدی
1/5	8/5	الیاف اکریلیک
62/0	13/5	الیاف پلی پروپیلن
8/0	7/8	الیاف ویسکوز رایون
-	2/7	الیاف سلولزی
3/0	2/5	الیاف سنتزی دیگر
2/4	34/0	مصرف کلی بر حسب میلیون تن

2-1 انواع کاربردهای عمومی پلیآمیدها

1-2-1 کاربردهای مکانیکی

چرخ دندوها، یاتاقانها، نوردها، دندانهای چرخ دنده و پیچهای ماشین غلطک زنی.
کالاهای مصرفی پرکاربرد: بدنهای ابزارها چرخهای دوچرخه کابلهای نسوز برس و شانهای مو.

2-2-1 اتومکانیکی

- فنهای لوله های دستگاه سوت رسان، فیلتر روغنها، یاتاقانها، پینیون دورسنج موتور، سرعتسنج شناور، چرخ دندهای برپاکن شیشه اتومبیل و مخزنها خنکن.

3-2-1 الکتریکی

ماشین طنابسازی چندلا تاب، جعبهای تقسیم دربرقهای فشارقوی، کابلهای جاروبرقی، چراغهای دستی و کابلهای مقاوم در برابر سایش.

4-2-1 متفرقه

زیپلباس، الیاف، لولهای فشارقوی درتلمبه خانهها، وسایل، لوازم و اسباب و اثاثیه منزل، ابزارهای پزشکی و آزمایشگاهی.

5-2-1 کاربردهای جدید

- رزینهای پلیآمیدی دارای یک توازن بین خواص فیزیکی، مقاومت شیمیایی، کشش و ثبات خوب، سطح ظاهری خوب و مقاومت سایش بالا هستند. این مواد کاربردهایی در وسایل پزشکی شامل چاقوهای تیز، گیره و انبرکها و نیز وسایل ایجاد شوک - های مکانیکی و دینامیکی دارند.

- یکی دیگر از کاربردهای جدید و رو به پیشرفت پلی آمیدها استفاده به عنوان پوششها پودری است که با این کار نیاز به استفاده از رنگهای محلول که محیط را آلوده میکنند از بین میروند.

در این فرآیند پودر تمیز، خشک و باردارشده بر روی سطح مورد نظر که دارای بار مخالف است، پاشیده میشوند و سپس سطح پوششدارشده در دمای بالا خشک میشود. مهمترین مزیت این روش این است که نیاز به سیستم رنگآمیزی محلول از بین میرود. در روش محلول حجم بالای حلal مورد نیاز است که این حلal درنهایت وارد هوا میشود که باعث ایجاد خطرات زیستی میشود. از دیگر مزایای این روش کم شدن هزینهها، آزادی درنحوه طراحی و نیز کنترل بالا درکیفیت و عمق رنگ است [2].

3-1 روشهای تهیه پلیآمیدها

گرچه پلیآمیدها با روشهای متنوعی تهیه شده‌اند، اما روشهای پلیمری شدن تراکمی ذوبی، پلیمری شدن حلقه گشایی و پلیمری شدن در محلول با دمای پایین (بهطور معمول برای آرامیدها) اهمیت تجاری یافته است.

1-3-1 آمیدی کردن مستقیم

در این روش یک آمین با یک کربوکسیل اسید و اکنش میدهد و یک مولکول آب حذف میشود. گروههای واکنش دهنده ممکن است روی یک تک مولکول قرار بگیرند، مثل یک آمینواسید، یا در مولکولهای متفاوت باشند، یعنی دیآمین و دیکربوکسیلیک اسید باشد [3].

2-3-1 روش استفاده از دیاسید کلریدها و واکنش مستقیم با دیآمینها

این روش، روش مناسب برای تهیه پلیآمیدهای آروماتیک است. این واکنش به طور کلی به دو روش زیر قابل انجام است:

1-2-3-1 پلیمری شدن بین سطحی¹

بسیاری از پلیمیرهایی که بهوسیله واکنشهای معمول، در دمای بالا تولید میشوند را میتوان با استفاده از واکنشهای سریعتر شاتن-بومن²، از اسید کلریدها در دماهای پایینتر تهیه کرد. از اینرو پلیآمیدها را میتوان با جایگزین کردن واکنشگرهای دیاسید با دیاسیل کلریدها مربوطه تهیه کرد [4].

1-1-2-3-1 شرح فرآیند

ثابت‌های سرعت برای این نوع واکنشها، چندین مرتبه بزرگتر از ثابت‌های سرعت واکنشهای مشابه، از واکنشگرهای دیاسید میباشد. پلیمری شدن بین سطحی، یک روش جدید پلیمری شدن در دمای پایین است که در آن از واکنشگرهای دیاسیل کلرید استفاده میشود و به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است. به طور معمول، گستره دمایی بکارگرفته شده، ۰ تا ۵۰ درجه سانتیگراد میباشد. پلیمری شدن دو واکنشگر، در سطح مشترک دو فاز مایع، که هر کدام حاوی یکی از واکنشگرهای است، انجام میشود (شکل 1-2).

پلیمری شدن آمیدها در دمای اتاق و با قراردادن یک محلول آبی از دیامین بر روی یک فاز آلی حاوی اسید کلرید انجام میشود. واکنشگرهای به سطح مشترک نفوذ مینمایند و پلیمری شدن در آنجا رخ میدهد. فرآورده پلیمری، رسوب می‌کند و اگر استحکام مکانیکی³ کافی داشته باشد، میتوان آن را به صورت یک رشته⁴ یا فیلم⁵ پیوسته از سطح مشترک بین دو فاز بیرون کشید. پلیمیرهایی که از نظر مکانیکی ضعیف هستند و نمیتوان آنها را به صورت ذکر شده خارج کرد، با باقی ماندن در محل، از انتقال واکنشگرهای به سایت واکنش

¹-Interfacial polymerization

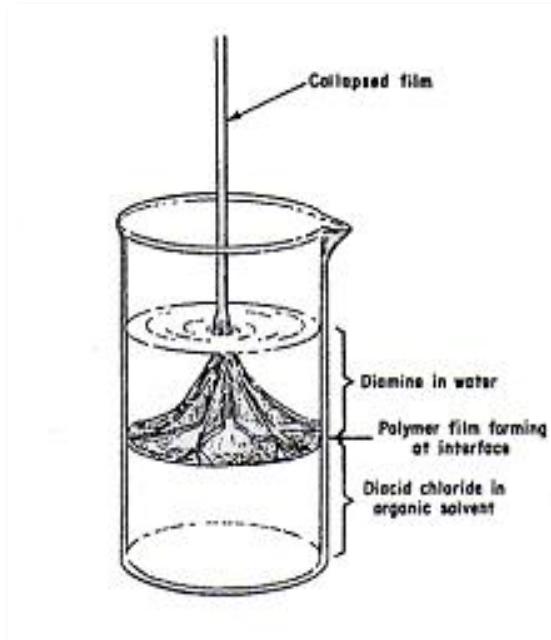
²-Schotten-Baumann

³-Mecanical strength

⁴-Filament

⁵-Film

جلوگیری مینمایند و سرعت پلیمری شدن را باگذشت زمان کا هش
میدهند.



شکل (2-1) پلیمری شدن بین سطحی، خارج کردن فیلم پلیمری از سطح مشترک

سرعت پلیمر شدن به طور معمول به وسیله نفوذ¹ کنترل میشود، به این دلیل که سرعت نفوذ واکنشگرها به سطح مشترک کنترل از سرعت واکنش بین دو گروه عاملی میباشد. پلیمری شدن بین سطحی از نظر مکانیسمی متمایز از پلیمری شدن مرحله ای عادی میباشد، از این نظرکه مونومرهای نفوذ کرده به سطح مشترک، فقط با انتهای زنجیره پلیمری واکنش خواهند داد. سرعت واکنشها بسیار زیاد است، زیرا مونومرهای دی اسید کلرید و دیآمین قبل از آن که بتوانند از میان غشاء پلیمری به سطح مشترک نفوذ نمایند و زنجیرهای جدیدی را رشد دهند، با انتهای زنجیره پلیمری در حال رشد واکنش می دهند، که این امر باعث بوجود آمدن یک تمایل شدید در فرآیند بین سطحی به تولید پلیمرهای با وزن مولکولی بالاتر در مقایسه با فرآیندهای معمول میشود. همچنین، پلیمری شدن بین سطحی نیازی به رعایت استوکیومتری بین واکنشگرها در دو فاز ندارد.

استوکیومتری خوب بخود در سطح مشترک، یعنی جایی که پلیمری شدن پیشرفت میکند، وجود دارد. همیشه یک منبع از هردو واکنشگر به دلیل نفوذ از فازهای آلی و آبی به سطح مشترک وجود دارد. افزون برآن، پلیمر با وزن مولکولی بالا صرف نظر از درصد تبدیل کل بر پایه مقادیر حجمی دو

¹ -Diffusion

و اکنшگر در سطح مشترک تشکیل میشود. درصد تبدیل کل را می-توان با بکارگیری یک سیستم همزن به عنوان وسیلهای برای ازدیاد ناحیه سطح مشترک واکنش، افزایش داد.

برای پیشرفت موققیت‌آمیز پلیمری شدن بین سطحی، باید چندین پارامتر واکنش را کنترل کرد. یک باز معدنی در فاز آبی برای خنثی کردن فرآورده جانبی هیدروژن کلرید حضور داشته باشد. اگر هیدروژن کلرید خنثی نشده باشد، با مهار دی‌آمین و تشکیل نمک واکنش ناپذیر‌آمین هیدروکلرید سرعت واکنش را به مقدار زیادی کاهش میدهد.

در سرعت‌های پایین پلیمری شدن، یا در غلظتهاي بالاي باز معدنی، اسید کلرید میتواند به اسید واکنش ناپذير هیدروليزي شود. هیدروليزي نه تنها سرعت پلیمری شدن را کاهش ميده، بلکه وزن مولکولی پلیمر را نيز به طور زيادي محدود ميکند. زيرا دی اسید کلرید را به دی اسیدی که در دماهای بکار گرفته شده در پلیمری شدن بین سطحی واکنش ناپذير نیست، تبدیل میکند.

هرچه سرعت پلیمری شدن آهسته‌تر باشد، مشکل هیدروليزي را بيشتر ميکند. زيرا، اسید کلرید زمان بيشتری را برای نفوذ از میان سطح مشترک به داخل لایه آبی خواهد داشت. بنابراین هیدروليزي اسیدی، استفاده از روش بین سطحی برای سنتز پلی‌آمیدها از دیالها را محدود می‌سازد. زيرا واکنش به نسبت آهسته است. ($k \approx 10^{-3} Lmol^{-1}s^{-1}$) واکنش دی اسید کلریدها با دی‌آمینها بسیار سریع می‌باشد. ($k \approx 10^4 - 10^5 Lmol^{-1}s^{-1}$) که به همین علت، هیدروليزي به طور معمول مشاهده نمی‌شود. انتخاب حلal آلى در کنترل وزن مولکولی پلیمر بسیار حائز اهمیت است چراکه به نظر میرسد پلیمری شدن در بيشتر سیستمها در حقیقت در وجه حلal آلى سطح مشترک رخ میدهد. دلیل این امر تمایل بيشتر دی‌آمین به نفوذ به درون حلal آلى در مقایسه با نفوذ دی‌اسید کلرید به داخل وجه آبی سطح مشترک می‌باشد.

برای بعضی سیستمها مانند، واکنش نمک دی‌سیدیم از یک دی‌هیدروفنول با یک دی‌اسید کلرید، عکس قضیه صادق است و پلیمری شدن در وجه آبی سطح مشترک اتفاق می‌افتد. حلal آلى مطلوب است که پلیمر با وزن مولکولی بالا را رسوب دهد و نه اجزاء با جرم مولکولی پایین را. رسوب‌هی پیش از موعد پلیمر، از تولید فرآورده با وزن مولکولی بالای مورد انتظار جلوگیری می‌کند. بنابراین برای مثال زایلن، و تتراکلرید کربن رسوب دهندهایی برای تمام وزنهای مولکولی پلی (هگزامتیلن سبات) ¹ هستند، در حالی که کلروفرم یک رسوب دهنده فقط برای پلیمری با وزن مولکولی بالا می‌باشد. پلیمری شدن بین سطحی با حلالهای آلى قبلی (زایلن و تتراکلرید کربن) فقط پلیمر با وزن مولکولی پایین را بدست میدهد. به طور معمول توزیع وزنهای مولکولی مشاهده شده در

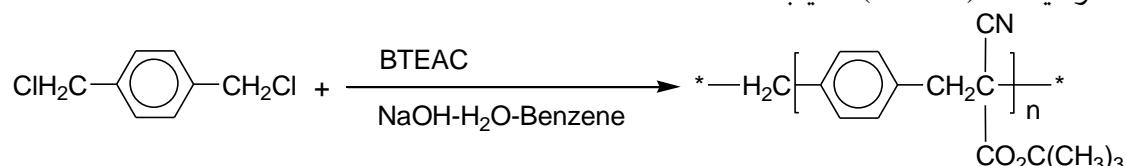
¹-Poly(hexamethylene sebacate)

پلیمری شدن‌های بین سطحی، متفاوت از محتمل ترین توزیع میباشد. اغلب، پلیمری شدن‌های بین سطحی، توزیعهایی وسیعتر از محتملترين توزیع را سبب میشوند. اما توزیعهای محدودتر نیز مشاهده شده است. تفاوتها احتمالاً به سبب جزبه‌جز شدن، هنگام رسوب دهی پلیمر میباشد. این اثرتابع حلال آلى استفاده شده و ویژگیهای انحلال پذیری پلیمر میباشد. حلال آلى همچنین میتواند با تغییر ویژگیهای نفوذ، سیستم و اکنش پلیمری شدن را تحت تاثیر قرار دهد. حالی که پلیمر رسوب کرده را متورم میکند، برای افزایش نفوذ و اکنشگرها از میان رسوب متورم شده به محل انجام و اکنش مطلوب میباشد. به هرحال، متورم شدن نباید استحکام مکانیکی پلیمر را، از آن مقداری که اجازه خارج کردن پیوسته آنرا از سطح مشترک می‌دهد کمترکند. مشخص شده است که نسبت مولی مناسب از دو و اکنشگر بر حسب بدست آمدن بالاترین وزن مولکولی و یا بالاترین بازده، همیشه (1:1) نمیباشد و اغلب بسته به نوع حلال آلى تغییرمیکند. تمایل کمتر و اکنشگر محلول در آب به نفوذ در فاز آلى، غلظت بالاتری از آنرا نسبت به دیگر و اکنشگرها طلب میکند. نسبت بهینه غلظتهای دو و اکنشگر نسبتی است که منجر به برابری تقریبی سرعتهای نفوذ دو و اکنشگر به سطح مشترک میشود [5].

2-3-1-2 کاتالیزورهای انتقال فاز¹ (PTC)

کاتالیزورهای انتقال فاز، اگرچه به طور معمول در سنتزهای آلى بکار برده میشود. اما کاربرد بسیار محدودی در واکنشهای پلیمری شدن دارند. در معمول ترین شکل آن، روش PTC شامل یک فاز آبی و یک فاز آلى است که هر یک شامل یکی از مونومرها میباشند. در واقع این نیز یک روش بین سطحی است. کاتالیزگر اغلب یک نمک آمونیوم نوع چهارم است که یک مونومرهسته دوست را از فاز آبی به فاز آلى انتقال میدهد، جائیکه قدرت هسته دوستی به طور قابل ملاحظه ای به دلیل کاهش اثرات حلال پوشی افزایش یافته است.

یک مثال تهیه زنجیره پلیمری غیرمعمولی از کربن به وسیله واکنش بین α -دیکلرو-پارا-زايلن و ترشیو-بوتیل سیانو استات با استفاده از کاتالیزگر بنزیل تریآمونیوم کلراید² (BTEAC) میباشد.



شكل (1-3) پلیمری شدن با روش بین‌سطحی

¹ -Phase-transfer catalysis

² -Benzyl triammonium chloride

در این حالت، آنیون بدست آمده از ترسیو-بوتیل سیانو استات به وسیله واکنش با سدیم هیدروکسید به صورت محلول نمک بنزیل تریاتیل آمونیوم به محلول بنزن انتقال میابد، درجاییکه به سرعت با α,α' -دیکلرو-پارا-زاپلیمر از طریق یک جابه‌جایی هسته دوستی واکنش میدهد و پلیمر به خاطر وجود دو هیدروژن فعال ترنسیو-بوتیل سیانو استات، تشکیل میشود [6].

3-1-2-3-1 کاروری

روش بین سطحی مزایای متعددی دارد:

- رعایت استوکیومتری برای تولید پلیمرهای با وزن مولکولی بالا نیاز نمیباشد.
 - واکنشها سریعتر انجام میشوند.
 - دماهای پایین اجازه سنتز پلیمرهایی را میدهد، که در دماهای بالای مورد نیاز برای پلیمری شدن تراکمی نوعی، ناپایدار هستند.
- روش بین سطحی در بسیاری از پلیمری شدنها بکار گرفته شده است، که شامل تشکیل پلی آمیدها، پلی یورتانها، پلی سولفونامیدها، پلیکربنات‌ها و پلیاورهها میباشند. به هر حال، این فرآیند معایبی نیز دارد که کاربرد تجاری آن را محدود ساخته است. موارد زیر از جمله این معایب می‌باشند:
- هزینه بالای واکنشگرهای اسید کلرید.
 - میزان زیاد حللهایی که باید استفاده شده و بازیابی شوند.
 - کاربرد تجاری به برخی پلی کربنات‌ها، پلی سولفیدهای آلیفاتیک و پلی‌آمیدهای آروماتیک محدود شده است [7].

1-2-2-3-1 پلیمری شدن در محلول

فرآیند مناسبتر برای تهیه پلی‌آمیدهای آروماتیک از طریق پلیمری شدن تراکمی دمای پایین دی اسید کلریدها و دی‌آمینها در حللهای آمیدی حاصل میشود که روش راحت‌تر و مناسبتری نسبت به روش پلیمری شدن تراکمی بین سطحی است [8].

امتیاز دیگر این روش به روش بین سطحی از ویژگیهای انحلال پذیری پلی آمیدهای آروماتیک معینی به دست میآید. اگرچه، این پلیمرها که با روش پلیمری شدن تراکمی در دمای پایین در محلول تهیه میشوند، انحلال پذیر هستند، اما اغلب آنها را نمیتوان دوباره در حللهای حل کرد (به غیر از اسیدهای قوی مثل اسید سولفوریک). بنابراین پلیمری شدن بین سطحی منجر به تهیه محصولی میشود که به صورت رسوب است و به راحتی از محلول قابل فراورش نیست.

در روش پلیمری شدن تراکمی در محلول، محیط پلیمری شدن، حلالی خنثی برای حداقل یکی از واکنشگرها و حلال یا عامل تورمزا برای پلیمر بشمار می‌آید که البته اگر حلال باشد بهتر است. حلال باید نسبت به واکنشگرها خنثی یا تا حدود زیادی خنثی باشد. جاذب اسید نیزکه معمولاً^۱ یک آمین نوع سوم است اضافه می‌شود، مگر اینکه خود حلال به صورت یک جاذب عمل کند.

آمیدهایی مانند: دی متیل استامید^۲ (DMAC)، N-متیل پیرولیدینون^۳ (NMP)، هگزامتیل فسفوریک تری آمید^۴ (HPT) و تترامتیل اوره^۵ (TMU) حلالهای مناسبی هستند. دو حلال DMF و DMSO چون با اسیدکلریدها واکنش میدهند، نمیتوانند مورد استفاده قرار بگیرند.

در پلیمری شدن محلول پلیآمیدهای آروماتیک، با افزایش وزن مولکولی پلیمر هیچ حلال آلی قدرت محلول نگهداشتند پلیمر را ندارد. قدرت حلالیت بسیاری از حلالهای آلی با افزایش لیتیم یا کلسیم کلرید به شدت افزایش میابد. بسیاری از پلیمرهای با وزن مولکولی بالا را میتوان با حلالهای حاوی نمک تهیه کرد.

حلالهای آمیدی مانند DMAC با کمی هیدروکلرید مربوطه حلالهای بسیار بهتری از آمیدهای خالص هستند. حلال آمیدی با اضافه شدن هیدروژن کلرید تولید شده از تراکم دیآمینهای آروماتیک با دیاسید کلریدها، ترکیب حلال-نمک مطلوبی را ایجاد میکند. افزون بر آن غلظت نمک هیدروژن کلرید با پیشرفت واکنش پلیمری شدن تراکمی افزایش میابد، در نتیجه، قدرت حلالیت حلال با افزایش وزن مولکولی پلیمر افزایش میابد.

بعضی از پلیآمیدهای آروماتیک میلهایشکل میتوانند در نسبتها معینی از مخلوط در حلال، بالاترین وزن مولکولی را ایجاد کنند.

گاهی افزایش نمک به مخلوط بعضی حلالها منجر به تشکیل پلیمری با وزن مولکولی پایین میشود، زیرا نمک با هریک از حلالها کمپلکس ویژه ای میدهد که در نتیجه کمپلکس بین جفتهای حلال از بین میرود.

3-3-1 پلیمری شدن از طریق پلی فسفردار کردن^۶

آمیدی کردن در یک حلال مانند NMP به وسیله تریفنیل فسفیت و پیریدین به عنوان باز صورت میپذیرد (شکل ۱-۴).

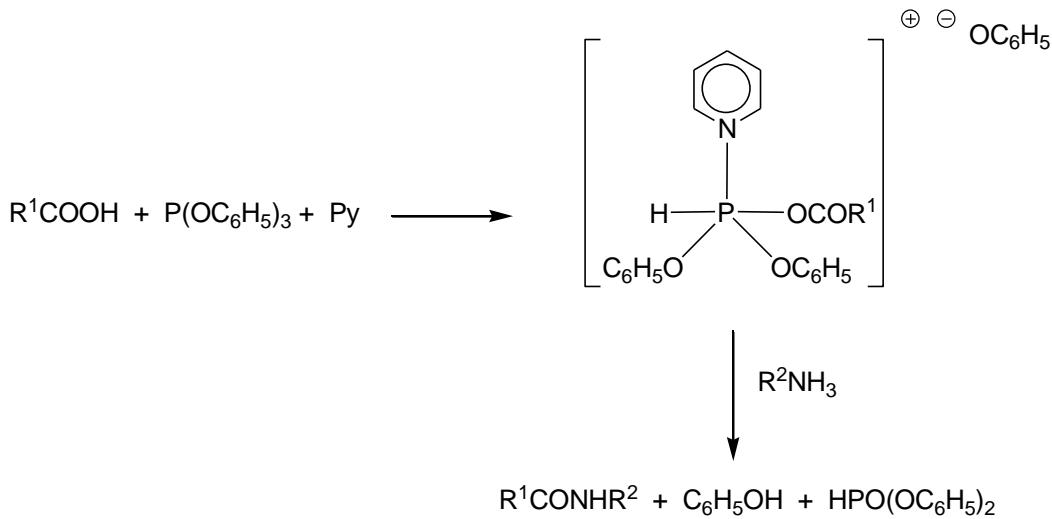
¹ -N,N-Dimethylacetamide

² -N-Methyl-2-Pyrrolidone

³ -Hexamethyl phosphoric triamide

⁴ -Tetramethyl urea

⁵ -Phosphorylation polymerization



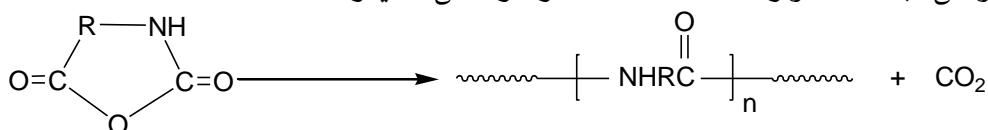
شکل (1-4) پلیمری شدن از طریق پلی فسفردار کردن

در این روش از واکنش تریفنیل فسفیت، کربوکسیلیک اسید و پیریدین نمک N-فسفونیوم پیریدین تولید می‌شود و سپس با دی‌آمین وارد واکنش می‌شود و تولید اتصال آمیدی مینماید [9]. بهترین روش کار در مقیاس آزمایشگاهی توسط یا مازاکی و همکارانش ارائه شده است [10]. در این پژوهش روش کار بر اساس روش یاما زاکی¹ می‌باشد که در قسمت عملی بهطور کامل توضیح داده خواهد شد. همچنین، میتوان فعالسازی را با ترکیب ترینیترو کلرید انجام داد.

4-3-1 پلیمری شدن حلقه‌گشایی

این روش یکی از مهمترین روش‌های تجاری تهیه پلیمرهای با جرم مولکولی بالا از لاکتمهای حلقوی مانند ε-کاپرولاتام است. پلیمری شدن بدون حذف یک محصول جانبی اتفاق می‌افتد.

پلیمری شدن حلقه گشای N-کربوکسی اندیزیدها با حذف کربن دیاکسید (شکل 1-5) در تهیه پلی-α-آمینو اسیدهایی با وزن مولکولی بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد [11].



شکل (5-1) پلیمری شدن حلقه‌گشایی

¹ -Yamazaki

5-3-1 سایر روش‌های تهیه پلی‌آمید‌ها

- افزایش آمینها به پیوندهای دوگانه فعال شده [12].
- پلیمری شدن ایزوپیتاناتها [13].
- واکنش فرمالدھید با دی‌نیتریل ها [14].

4-1 روش‌های متداول شناسایی پلی‌آمید‌ها

1-4-1 تجزیه گرمایی^۱

مهمترین و نهاییترین شاخص در مطالعه پلیمرهای پایدار گرمایی، اندازه گیری سنجش پایداری گرمایی است. چندین روش در این مورد وجود دارد، ولی هیچگاه دو روش نمیتوانند بهطور مستقیم در همه حالتها مقایسه شوند. هدف نشان دادن تغییرات یک سری خواص فیزیکی نسبت به دما میباشد. غیر قابل اعتماد بودن اندازه گیریها به دوعلت است:

- پیچیدگی تغییرات ساختاری پلیمر در اثر تحریب.
 - اثر این تجزیه و زوال روی خواص پلیمر مورد سنجش. مسئله دیگر، محیط تجزیه است. باید به باقی ماندن فرآوردهای گازی بدست آمده از تجزیه توجه شود، یعنی دقت شود که آیا گازی در اطراف نمونه تولید میشود یا نه، و اگر تولید میشود با چه سرعتی. اگر اتمسفر اطراف نمونه ایستا است، این مورد چه اثری بر روی فرآوردهای ناشی از تجزیه و زوال بیشتر نمونه دارد. در دمای بالا، بین محیط گازی و پلیمر میتواند واکنش‌هایی صورت گیرد. در محیط‌های خنثی مانند نیتروژن، هلیم یا آرگون میزان افت خواص نسبت به محیط کمتر است و در دمای بالاتر این افت خواص اتفاق میافتد. در غیاب هوا، حتی در دمای بسیار بالا نیز افت خواص 100 درصد نیست. علت این امر باقی ماندن و شکل گیری یک ماده شبیه گرافیتی است. در هوا و در دمای بالا، پلیمر اکسید میشود و این اکسایش و شکست پیوندها باعث تولید فرآوردهای گازی میشود و افت وزنی 100 درصد ایجاد میکند. به طور معمول، از کاهش وزن برای سنجش پایداری استفاده میشود. تغییرات وزن در برابر افزایش دما، ویا در برابر افزایش زمان در دمای ثابت ثبت میگردد. تجزیه پلیمرها در اثر عواملی که اغلب ناشناخته هستند، مانند گروههای انتهایی، ناخالصیها، حلal باقی مانده و غیره تاثیر می‌پذیرد. با توجه به مواردی که در بالا گفته شد، لزوم دانستن معانی، مزايا و نقصهای هر یک از نتایجی که از آزمون های گوناگون به دست می‌آید، انکار ناپذیر است [15].
- دمای انتقال شیشه²، اغلب به وسیله دستگاه گرماسنج پویشی تفاضلی³ (DSC)، دستگاه تجزیه گرمایی تفاضلی¹ (DTA) و

¹ -Thermal analysis

² -Glass transition tempertuer

³ -Differential scanning calorimeter

یا تجزیه ترمومکانیکی² (TMA) اندازه گیری میشود. تخریب گرمایی به وسیله تجزیه گرما وزنی³ (TGA) و کروماتوگرافی گاز-پیرولیز⁴ (PGC) تعیین میشود. نوع اخیر، اغلب همراه با اسپکتروسکوپی جرمی بکارگرفته میشود. برای اندازه گیری قابلیت اشتعال، انواع متفاوتی از روشهای استاندارد در مقیاس کوچک آزمایشگاهی و مقیاس بزرگ بهکار گرفته شده‌اند. انواع این تکنیکها در زیر توضیح داده است [16].

1-1-4-1 روشهای تجزیه گرمایی

- تکنیکها و دستگاههای بسیاری برای تجزیه گرمایی وجود دارند. موارد زیر بیشترین کاربرد را در شناسایی پلی آمیدها دارا میباشند [15].
 - گرماسنجی پویشیتفاضلی (DSC) و تجزیه زمانی گرمایی
 - تفاضلی (DTA) : روشی برای تعیین T_g و T_m
 - تجزیه گرما-وزنی (TGA).
 - تجزیه ترمومکانیکی (TMA) : اندازگیری پاسخ مکانیکی (نفوذ در فشار ثابت) با تغییرات دما.
 - تجزیه گازهای تشکیل شده و یا آزاد شده : کنترل نمودن فرآوردهای گازیشکل بهدست آمده از فرآیند تجزیه اکسایشی یا گرمایی.

2-1-4-1 گرماسنج پویشیتفاضلی (DSC) و تجزیه زمانی گرماییتفاضلی (DTA)

DTA روشی بسیار قدیمی است، پیشینه آن به زمان لوشاتلیه⁵ در قرن پیش بر میگردد. اما تا سال 1960 پلیمرها بهکار برده نشده بود. DSC، جدیدتر از روش کلاسیک قدیمی است و به عنوان روشی مناسب برای مطالعه کمی تحولات گرمایی در پلیمرها انتخاب شده است. در هر دو روش DSC و DTA، یک نمونه پلیمر و یک مرجع بیاضر در جو نیتروژن گرم میشوند و تحولات گرمایی در نمونه اندازه‌گیری می‌شود. برای ظرف نمونه، اغلب از یک فنجان⁶ خیلی کوچک آلومینیومی استفاده میشود (برای تجزیه‌های بالاتر از 800 درجه سانتیگراد از طلا یا گرافیت استفاده میشود) و مرجع، یک فنجان خالی یا یک فنجان شامل یک ماده بی اثر در محدوده دمایی مورد نیاز مانند آلومینیم بدون آب می‌باشد. مقدار نمونه از حدود 0/5 تا 10 میلیگرم تغییر می‌کند. با وجود تفاوت‌های عده‌های که این دو روش در ابزار کار با یکدیگر دارند اما نتایج یکسانی میدهند. با روش

¹ -Differential thermal analysis

² -Thermomechanical analysis

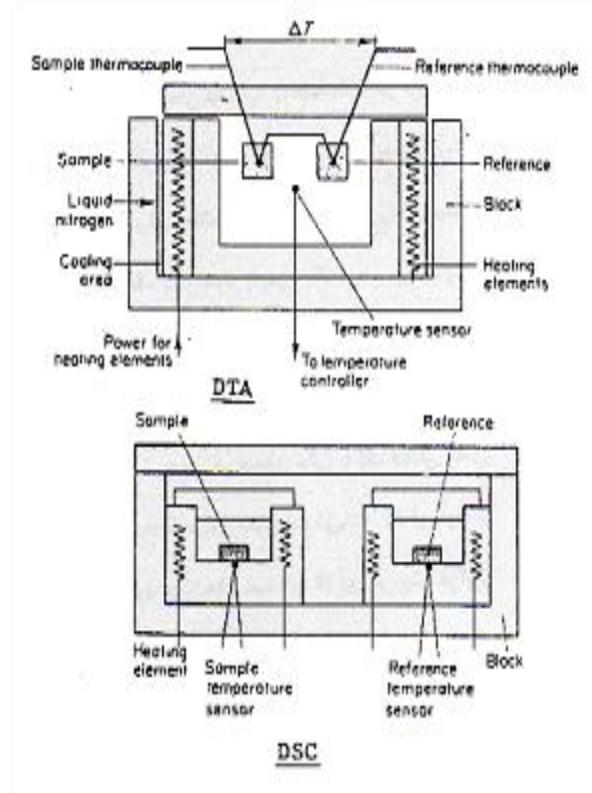
³ -Thermogravimetry analysis

⁴ -Pyrolysis gas chromatography

⁵ -Loshatolie

⁶ -Pan

- DTA، نمونه و مرجع هر دو بهوسیله یک منبع گرمایی گرم می‌شوند و اختلاف دمایی (Δt) بین آن دو ثبت می‌شود. وقتی که انتقالی در نمونه ایجاد شود، به عنوان مثال انتقال شیشه یا یک واکنش اتصال عرضی، اگراین تغییر گرماگیر باشد، نمونه و مرجع هر کدام با گرم کنندهای ویژه ای گرم می‌شوند و انرژی لازم برای ثابت نگه داشتن درجه نمونه و مرجع تولید می‌شود. در این حالت، اختلاف قدرت الکتریکی بین نمونه و مرجع ثبت می‌شود. نمایش شماتیک سلولهای DTA و DSC در شکل (6-1) نمایش داده است.

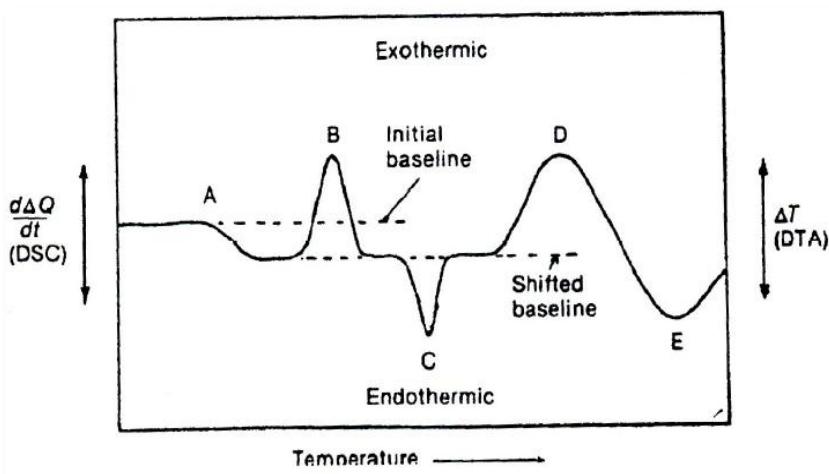


شکل (6-1) نمایش شماتیک دستگاههای DSC و DTA

اطلاعات بر حسب Δt برای DTA، $d\Delta Q/dt$ برای DSC بر روی محور عرضها در برابر دما ترسیم می‌شوند. چنین نمودارهایی دمانگاره¹ نامگذاری می‌شوند. گرچه Δt و $d\Delta Q/dt$ رابطه خطی ندارند، اما هر دو به ظرفیت گرمایی ارتباط دارند. بنابراین، دمانگارهای DTA و DSC شکل یکسانی دارند. مزیت اصلی DSC این است که مساحت پیکهای دمانگارهای ارتباط مستقیم با تغییرات آنتالپی نمونه دارد. از اینرو، ممکن است برای اندازه‌گیری ظرفیتهای گرمایی، گرمای ذوب، آنتالپی واکنشها و کمیتهای مشابه استفاده شود. دمانگارهای DTA و DSC برای یک پلیمر فرضی قابل بلوری شدن در

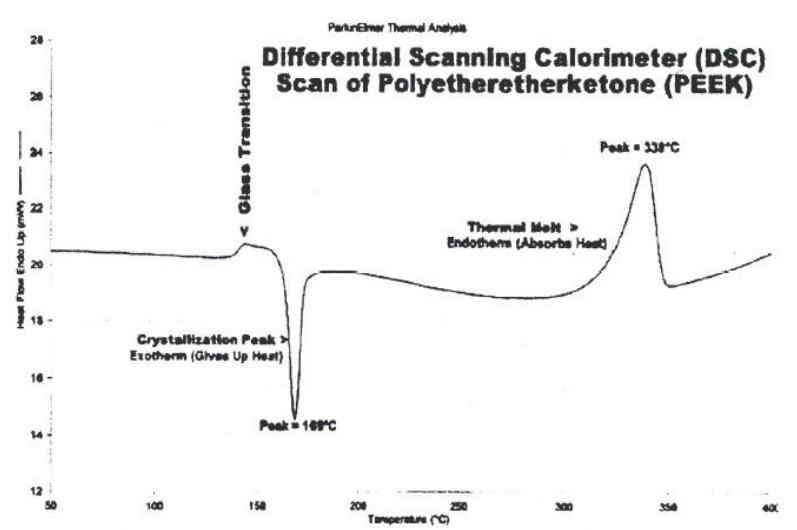
¹ -Thermogram

شکل (7-1) نشان داده شده است که در آن انواع تحولات قابل توجه داده شده است.



شکل (7-1) دمانگاره ایدهآل DSC و DTA برای یک پلیمر فرضی قابل بلوغی شدن

- دمانگاره پلی (اترکتون) برای مقایسه در شکل (8-1) نشان داده شده است. چون ظرفیت گرمایی نمونه افزایش می یابد. انتقال شیشه موجب یک جابه جایی گرمائیگیر در مسیر اصلی تغییر میشود.

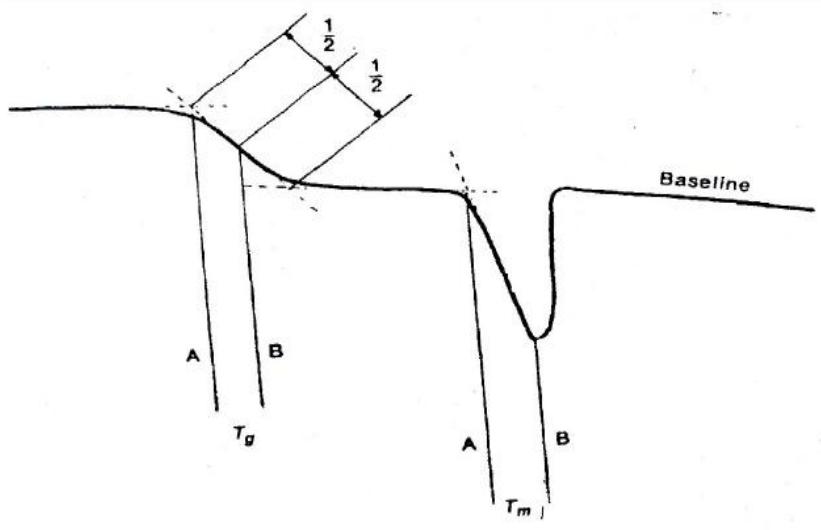


شکل (8-1) دمانگاره واقعی پلی (اترکتون)

تحولات گرمائیگیر، در این دمانگارهایا در زیرخط اصلی قرار میگیرند و تحولهای گرمایی در بالای خط اصلی¹ واقع میشوند. در گزارش درجه حرارت تغییرات مذکور، مهم است که مشخص شود

¹ -Baseline

کدام یک مربوط به آغازه^۱، کدام یک مربوط به نقطه عطف^۲ یا ماکزیمم پیک میباشد، که در شکل (9-1) نشان داده شده است[15،16].



شکل (9-1) دمای انتقال گزارش شده (A) در آغاز و (B) در نقطه عطفی ماکزیمم دمای انتقال شیشه و T_g دمای ذوب بلورین میباشد.

3-1-4-1 دمای انتقال شیشه (T_g)

در یک مذاب پلیمری، زنجیرهای قادرند حرکات انتقالی (مرکز جرم) انجام دهند. حرکات چرخشی اسکلت پلیمری نیز فعال هستند. با سرد کردن مذاب به مقدار کافی، ممکن است شیشه ای شدن اتفاق بیفتد، به طوری که هم حرکات انتقالی و هم حرکات چرخشی متوقف شود و یک جامد شیشهای شکننده تشکیل شود. با این حال، یک ناحیه دمایی حد واسط وجود دارد که در آن، اگرچه ماده جامد است، ولی حرکات چرخشی اسکلت پلیمری فعال هستند. پلیمر جامد، تا حدودی انعطاف پذیر بوده و رفتار لاستیکی و چرم مانند (اگر بلورها وجود داشته باشند) نشان میدهد. دمایی که در آن، جزء بیشکل یک پلیمر جامد از حالت انعطاف پذیر به حالت شیشه ای تغییر میکند، دمای انتقال شیشه (T_g) نامگذاری می-شود. T_g ، دمایی است که در آن، چرخش اسکلت پلیمر براثر سرد شدن متوقف و براثر گرم شدن فعال میشود. T_g ، از خواص مهم پلیمرها میباشد، زیرا، در بالاتر از آن پلیمر میتواند قالبگیری شده و شکلی را بپذیرد که در سرد شدن تا زیر T_g حفظ شود. افزون بر آن، مواد کشسان تنها در دمایهای بالاتر از T_g خواص شبه لاستیک نشان میدهند و در دمایهای کمتر از آن، به شیشهای شکننده تبدیل میشوند. T_g در پوشش‌های سطوح، عاملی مهم است، زیرا اگر T_g پلیمر مورد استفاده در پوشش،

¹-Onset

²-Infection point

بالاتر از محدوده دمایی مورد نظر باشد، فیلمی شکننده تولید میشود. T_g پلیمرهای امولسیونی به دمایی که در آن پلیمر یک فیلم همدوسر تولید میکند (کمترین دمای تشکیل فیلم) بستگی دارد [17].

اگر یک پلیمر به طور کامل بلورین باشد، T_g دیده نخواهد شد و T_m ظاهر خواهد شد. ولی چون بیشتر پلیمرها حالت نیمه بلورین دارند، یعنی بخش‌های بی شکل¹ و بلورین را با هم دارا میباشند، هردو عامل در آنها دیده میشود. به طور کلی، T_m دریک پلیمر $1/4-7/1$ برابر T_g آن است. برای اندازه گیری T_g ، میتوان هم از روش‌های مکانیکی و هم از روش‌های گرماسنجی استفاده کرد. در روش مکانیکی، تغییر در خواص فیزیکی پلیمرها در حین عبور از حالت شیشه‌ای به لاستیکی دنبال میشود، مانند: سختی، حجم، افزایش طول تا مرحله پارگی، نفوذپذیر، مدول² و حلالیت گازها [18].

همان طوری که انتظار میرود، این مرحله گذار با جنبش مولکولی وسیعتر و درجه آزادی چرخش ببیشتری همراه است و نتیجه آن جنبش بیشتر واحدهای زنجیری میباشد. پیش بینی شده است که زنجیرهای بین 20 تا 50 اتمی در T_g دارای چنین جنبشی باشند. روشن است که برای افزایش این جنبش، فضای مابین اتمها باید افزایش یابد که به عبارت دیگر، منجر به افزایش حجم آزاد میشود. دمایی که در آن این تغییر ویژه در حجم انجام میگیرد، به طور معمول به وسیله دیلاتومتری (اندازه گیری حجم) مشاهده میشود و میتواند به عنوان معیاری از اندازه T_g ، مورد استفاده قرار گیرد. تغییرات دیگری در ماهیت ماکروسکوپی در مرحله انتقال شیشه استحکام است که به طور محسوسی کاوش می‌یابد و این کاوش به راحتی به وسیله اندازه گیریهای مکانیکی مشخص میشود. ضربه انکسار و هدایت گرمایی و ظرفیت گرمایی نیز تغییر میکند [19].

عوامل مؤثر بر T_g ، به شرح زیر می‌باشند [17، 18، 20].

1-4-1-3-1 انعطاف پذیری زنجیر

انعطاف پذیری زنجیر، با سهولت چرخش حول پیوندهای ظرفیتی اولیه تعیین میشود. پلیمرهایی که ممانعت کمی بر T_g چرخش داخلی حول پیوندهایشان مواجه هستند، مقادیر پایینی دارند. گروههای آلیفاتیک با زنجیر طویل و اتصالات اتری و استری، انعطاف پذیری زنجیر را افزایش میدهند، در حالی که گروههای سخت مانند ساختارهای حلقوی، اسکلت اصلی را محکم و سخت میکنند استفاده از بخش‌های آروماتیک (حلقه‌های سخت فنیل) در مولکول، باعث افزایش T_g می‌شود (ایجاد نواحی صلب). گروههای جانبی حجم و سخت که

¹-Amorphous

²-Module

نزدیک زنجیر اصلی میباشد، ممانعت فضایی ایجاد نموده و تحرک زنجیر را کاهش میدهد، بنابراین T_g را بالا میبرند. تأثیرگرهای جانبی در افزایش سختی زنجیر، به انعطاف پذیری گروه بستگی دارد، نه به اندازه آن. در حقیقت، گروههای جانبی به نسبت اتعطاف پذیر، اثرات کمی در هر سری دارند، ولی در عوض باعث جدایی بیشتر زنجیرها از هم می‌شوند، درنتیجه حجم آزاد را افزایش میدهد و باعث افت T_g میشوند. وجود پیوندهای انعطاف پذیر، مانند: C-O و Si-O کاهش در T_g را به دنبال دارند. حضور هترواتمهایی نظیر اکسیژن، که ظرفیتی کمتر از کربن دارند، انعطاف پذیری زنجیر را افزایش داده و T_g را کاهش میدهد.

4-1-3-2 عوامل هندسی

عوامل هندسی مانند؛ تقارن اسکلت اصلی و حضور پیوندهای دوگانه در زنجیر اصلی بر T_g تأثیر میگذارند. پلیمرهایی که تقارن ساختاری دارند، T_g بالاتری نسبت به پلیمرهای نامتقارن دارند (افزایش بلورینگی^۱). عامل هندسی مؤثر دیگر، ساختارهای سیس و ترانس است. پیوندهای دوگانه در فرم سیس، سد انرژی چرخشی را برای پیوندهای مجاور کاهش میدهد و زنجیر را نرم میکند، بنابراین T_g کاهش میدهد.

4-1-3-3 نیروهای جاذبه بین زنجیری

پیوندهای بین ملکولی در پلیمرها، ناشی از نیروهای جاذبه ثانویه است. حضور پیوندهای بن مولکولی قوی در زنجیر یک پلیمر، یعنی دانسیته بالایی از انرژی چسبندگی، که T_g به مقدار چشمگیری افزایش میدهد. اثر فضایی گروههای آویزان، در سریهای (-CN, -Cl, -CH₃) یکسان است، ولی قطبیت^۲ افزایش میابد (از راست به چپ) و با افزایش قطبیت، T_g افزایش می‌یابد. پیوندهای هیدروژنی و پیوندهای اولیه یونی بین مولکولی نیز باعث افزایش T_g میشوند. پیوندهای ثانویه، تنها در فوائل کوتاه مولکولی مؤثرند. بنابراین، هر عامل ساختاری که باعث افزایش فاصله زنجیرها از هم باشد، دانسیته انرژی چسبندگی را کم میکند و T_g را کاهش می‌دهد.

4-1-3-4 کوپلیمری شدن

دماه تبدیلات T_g و T_m ، شاخصهای مهم تکنولوژیکی در پلیمرها هستند. درواقع، بسیار مهم است که بتوان T_g و T_m ارا بطور مستقل کنترل نمود. شیمیدانان پلیمر، این مشکل را تا حدی با اصلاح پلیمرها به وسیله کوپلیمری کردن و انتزاع چندگانه حل کردند. کوپلیمری شدن، تنها T_g به

¹-Crystallinity

²-Polarity

وضعیت میانی T_g های دو هموپلیمر انتقال میدهد و باعث تغییر محدوده دمایی یا شکل پذیری در ناحیه تبدیل نمیشود.

5-3-1-4-1 وزن مولکولی

از آنجایی که دریک پلیمر، قسمت انتهایی زنجیرها از یک طرف محدود است، حرکت در این قسمتها بیشتر از قسمتها میانی میباشد. بنابراین دریک دمای معین، انتهای زنجیرها حجم آزاد بیشتری برای تحرک مولکولی فراهم میکنند. با افزایش درجه پلیمری شدن، T_g افزایش میباید، ولی با افزایش تعداد انتهای زنجیرها (یعنی کاهش وزن مولکولی) حجم آزاد در دسترس افزایش میباید و درنتیجه، افتی در T_g مشاهده میشود. این اثر در وزنهای مولکولی پایین محسوس نیست، ولی در وزنهای مولکولی بالا T_g تغییرات ناچیزی نشان میدهد.

6-3-1-4-1 شاخهدارشدن و اتصالهای عرضی

طبق تعریف، اتصالهای عرضی شامل تشکیل اتصالهای بین مولکولی از طریق پیوندهای شیمیایی است. این فرآیند، منجر به کاهش تحرک زنجیر میشود و بنابراین T_g افزایش میباید. برای سیستمی با اتصالات عرضی کم، مانند لاستیک ولکانیزه، T_g افزایش ملایمی نسبت به پلیمر بدون اتصال عرضی نشان می‌دهد. برای سیستمهای دارای اتصالهای عرضی زیاد، مانند اپوکسی رزینها و فنولیک رزینها، دمای انتقال شیشه به طور معمول نامعین است، زیرا، طول زنجیرمولکولی بین اتصالهای عرضی کوچکتر از اندازه مورد نیاز برای حرکات هماهنگ موضعی میباشد. شاخهدار شدن بهوسیله گروههای جانبی طویل و انعطافپذیر، فاصله بین زنجیرها را افزایش درجه تبلور آزاد را بیشتر میکند و در نتیجه T_g را کاهش میدهد.

7-3-1-4-1 تبلور پذیری

در پلیمرهای نیمه بلورین، کریستالیتها را میتوان مانند اتصالهای عرضی فیزیکی در نظر گرفت، که باعث تقویت و استحکام ساختار میشوند، در نتیجه با افزایش درجه تبلور پذیری، T_g افزایش خواهد یافت.

8-3-1-4-1 پلاستیکی شدن¹

پلاستیکی شدن، توانایی ماده برای پلاستیکی شدن یا تغییر شکل دادن دائمی است. بنابراین پلاستیکی شدن فرآیند القای خاصیت سیالیت پلاستیکی در مواد میباشد. در پلیمرها، این فرآیند تا حدودی با افزایش ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم، موسوم به نرمکنندها²، میتواند صورت گیرد

¹-Plasticization

²-Plasticizers

نرمکنندهها اغلب مایعات آلی غیر پلیمری با نقطه جوش بالا هستند. آنها با پلیمرها امتصاص پذیرند و در پلیمرها باقی میمانند. اضافه کردن نرمکنندهها به یک پلیمر حتی در مقادیر بسیار کم، T_g پلیمر را به شدت کاهش میدهد. مثال خوبی در این مورد، پلی (وینیل کلراید) است که در حالت عادی ماده‌ای سخت است، اما با اضافه کردن نرم کنندهایی مانند، دیاکتیل فتالات (DOP) به یک ماده انعطاف پذیر تبدیل میشود. اثر نرم کنندهها بر T_g به شیوه‌های مختلفی تفسیرمی‌گردد. نرمکنندهها با عمل انحلال، موجب افزایش فاصله بین مولکولی و درنتیجه کاهش نیروهای بین مولکولی میشوند. از طرف دیگر، افزایش نرمکنندهها منجر به افزایش سریع بخش‌های انتهایی زنجیر میشود و حجم آزاد را افزایش میدهد. یک سیستم پلاستیکی شده را میتوان مانند یک پلیمر امتصاصی^۱ فرض کرد که در آن نرمکنندهها حکم جزء دوم را دارد.

4-1-4-1 دمای ذوب بلورین (T_m)

یک فرآیند گذار مرتبه اول است، که در منحنی مربوط به تغییرات خواص نسبت به دمادرنقطه T_m به صورت یک ناپیوستگی مشخص میشود. در این دما، نقاط بلوری پلیمر در صورت وجود، حالت بیشکل (لاستیکی) به خود میگیرند که علت آن، از بین رفتن پیوندهای بین مولکولی است [18].

5-1-4-1 تجزیه گرما-وزنی (TGA)

TGA برای تعیین مقاومت گرمایی پلیمرها استفاده شده است. مانند DTA و TGA نیز یک تکنیک قدیمی است. اما فقط از سال 1960 برای پلیمرها بکار برده شده است. روش TGA که به میزان وسیعی استفاده شده است، براساس اندازه‌گیری پیوسته وزن بر روی یک ترازوی حساس (معروف به ترمومبارنس) میباشد، که در آن دمای نمونه در هوایا در حین یک جو بی-اثر افزایش مییابد. این تحولات به TGA غیر ایزوترمال نسبت داده میشود. اطلاعات مربوط، به صورت یک ترموگرام وزن در برابر دما ثبت میشوند. اجزاء نوعی یک دستگاه TGA در شکل (10-1) نشان داده شده است.

¹-Polyblend polymer