



دانشگاه بین‌المللی امام خمینی



IMAM KHOMEINI
INTERNATIONAL UNIVERSITY

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی سینتیک تخریب حرارتی خانواده ای از پلیمرهای گرما سخت با استفاده از تکنیک *TGA*

استاد راهنما:

دکتر فرزانه حسین پور رجبی

استاد مشاور:

دکتر خلیل فقیهی

تهیه و تنظیم:

حصنی صادقی نیارکی

بهمن ۹۰

تقدیم به
پدر و مادر دلسوزم
همسر مهربان و فاطمه عزیزم

چکیده

سینتیک تخریب حرارتی خانواده ای از پلیمرهای گرما سخت (پلی آمیدها) با استفاده از تکنیک TGA، در سه سرعت گرمادهی ($20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ و 15 ، $7/5$) در اتمسفر نیتروژن بررسی شده است.

روش‌های Isoconversional (Model - free) (از قبیل روش‌های فلاین، وال و ازوا (FWO)، کیسینجر، آکاهیرا و سانوز (KAS) و تانگ (Tang) و Model - fitting (روش کوتس و ردفرن (GR)) استفاده شده‌اند تا سه تایی سینتیکی یعنی انرژی فعالسازی، فاکتور پیش نمایی و تابع تبدیل $g(\alpha)$ را محاسبه کنند.

نتایج نشان داده است که حضور حلقه های آروماتیکی هترو سیکلیکی سطح انرژی فعالسازی واکنش تخریب را بالا برده است. بنابراین خواص مقاومت حرارتی افزایش یافته است.

مجموعه سه تایی به دست آمده برای پایدارترین نمونه، یعنی پلی آمید-4 در سرعت گرمادهی ($20^{\circ}\text{C min}^{-1}$) $7/5$ به صورت زیر است:

$$E = 255.53\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \ln A = 31.82; g(\alpha) = (1/2)[(1-\alpha)^{-2}-1]$$

پس از سپاس و ثنای بی حد بر آستان احدیت که در کمال رأفت و در نهایت عطوفت، رخست اتمام این پایان نامه را به حقیر عطا فرمود. در کمال مودت و مسرت این اثر را که حاصل ماهها تلاش مستمر این بنده بوده است تقدیم می نمایم به ایرانیان مقاومی که به پشتوانه دانایی و توانایی توشه گرفته از عرق ملی و مذهبی در سودای تأمین آبادانی و ارتقای ایران کهنسال مجدانه تلاش می ورزند .

با تشکر و سپاس از استاد راهنما سرکار خانم دکتر فرزانه حسین پور رجبی که از محضر پرفیض تدریسهشان بهره ها برده ام .

با امتنان بیکران از مساعدت های بی شائبه استاد مشاور جناب آقای دکتر

خلیل فقیهی

با تقدیر و درود فراوان خدمت پدر و مادر عزیز ، دلسوز و فداکارم که پیوسته جرعه نوش جام تربیت ، فضیلت و انسانیت آنها بوده ام و همواره چراغ وجودشان روشنگر راه من در سختیها و مشکلات بوده است .

با سپاس بی دریغ از همسر مهربانم که مرا صمیمانه و مشفقانه یاری نمود .

فهرست مطالب

مقدمه ۱

فصل اول

- ۱-۱- پلیمرهای مقاوم حرارتی ۶
- ۱-۱-۱- طبقه بندی پلیمرهای مقاوم حرارتی ۷
- ۲-۱- تعریف پلی آمید ۸
- ۳-۱- تاریخچه ۱۱
- ۴-۱- سنتز ۱۲
- ۱-۴-۱- واکنش پلیمر شدن تراکمی دی آمین و دی اسید از طریق فسفریله کردن یا عوامل فعال کننده فسفردار ۱۲
- ۲-۴-۱- واکنش پلیمر شدن تراکمی دی آمین و دی اسید کلرید در محلول ۱۲
- ۳-۴-۱- واکنش پلیمر شدن تراکمی دی آمین سایلبله شده با دی اسید کلرید ۱۳
- ۴-۴-۱- واکنش پلیمر شدن تراکمی در سطح مشترک دی آمین و دی اسید کلرید ۱۴
- ۵-۱- مزایای پلی آمید: ۱۵
- ۶-۱- معایب پلی آمید: ۱۵
- ۷-۱- موارد کاربرد: ۱۵
- ۸-۱- هیدرولیز پلی آمید ۱۶
- ۹-۱- مهم ترین پلی آمیدها ۱۶
- ۱-۹-۱- نایلون ۱۶
- ۱-۹-۱-۱- نایلون-۶۶ ۱۶
- ۲-۹-۱-۱- نایلون -۶ ۱۷
- ۳-۹-۱-۱- کاربردهای نایلون -۶ و نایلون-۶۶ ۱۸
- ۲-۹-۱- کولار ۱۹
- ۱-۹-۱-۲- کاربرد ۱۹
- ۲-۱- مقدمه‌ای بر تجزیه حرارتی ۲۰
- ۱-۲-۱- تعریف و تاریخچه ۲۰

۴۶ ۱-۱-۱-۳ هایدانتوئین و مشتقات آن
۴۸ ۲-۱-۱-۳ ساختار نمونه ها
۴۹ ۲-۱-۳ دستگاه ها
۴۹ ۲-۳ بررسی منحنی های TGA و DTG
۵۴ ۳-۳ بررسی نوع سینتیک واکنش تخریب گرماورزی پلی آمیدهای مختلف

نتیجه گیری

۱۲۶ نتیجه گیری
-----	------------------

مراجع

۱۲۷ مراجع
-----	-------------

فهرست جداول

۴۲ جدول ۱-۲- عبارت های جبری از $f(\alpha)$ و $g(\alpha)$ برای مدل های واکنش
۵۵ جدول ۱-۳- انرژی های فعال سازی محاسبه شده با روش فلاین، وال و اوزاوا (FWO)، برای پلی آمید-۲
۵۸ جدول ۲-۳- انرژی های فعال سازی محاسبه شده با روش کیسینجر، آکاهیرا و سانوز (KAS)، برای پلی آمید-۲
۶۱ جدول ۳-۳- انرژی های فعال سازی محاسبه شده با روش تانگ (Tang)، برای پلی آمید-۲
۶۸ جدول ۴-۳- انرژی های فعال سازی محاسبه شده با روش های فلاین، وال و اوزاوا (FWO)، کیسینجر، آکاهیرا و سانوز (KAS) و تانگ (Tang) بر حسب تابعی از کسر تبدیل برای پلی آمید-۱ تحت اتمسفر نیتروژن
۶۹ جدول ۵-۳- انرژی های فعال سازی محاسبه شده با روش های فلاین، وال و اوزاوا (FWO)، کیسینجر، آکاهیرا و سانوز (KAS) و تانگ (Tang) بر حسب تابعی از کسر تبدیل برای پلی آمید-۲ تحت اتمسفر نیتروژن

جدول ۳-۶- انرژی‌های فعالسازی محاسبه شده با روش‌های فلاین، وال و اوزاوا(FWO)، کیسینجر، آکاهیرا و سانوز (KAS) و تانگ (Tang) بر حسب تابعی از کسر تبدیل برای پلی آمید-۳ تحت اتمسفر نیتروژن..... ۷۰

جدول ۳-۷- انرژی‌های فعالسازی محاسبه شده با روش‌های فلاین، وال و اوزاوا(FWO)، کیسینجر، آکاهیرا و سانوز (KAS) و تانگ (Tang) بر حسب تابعی از کسر تبدیل برای پلی آمید-۴ تحت اتمسفر نیتروژن..... ۷۱

جدول ۳-۸- محدوده تغییر α ، برای پلی آمیدهای مختلف با استفاده از روش‌های مختلف Model - free ۷۴

جدول ۳-۹- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی به روش کوتس و ردفرن(CR) با تابع P1 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲ ۷۶

جدول ۳-۱۰- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی به روش کوتس و ردفرن(CR) با تابع P2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲ ۷۷

جدول ۳-۱۱- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی به روش کوتس و ردفرن(CR) با تابع P3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲ ۷۸

جدول ۳-۱۲- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی به روش کوتس و ردفرن(CR) با تابع P4 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲ ۷۹

جدول ۳-۱۳- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی به روش کوتس و ردفرن(CR) با تابع P2/3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲ ۸۰

جدول ۳-۱۴- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی به روش کوتس و ردفرن(CR) با تابع P3/2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲ ۸۱

جدول ۳-۱۵- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی به روش کوتس و ردفرن(CR) با تابع P3/4 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲ ۸۲

جدول ۳-۱۶- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی به روش کوتس و ردفرن(CR) با تابع R1 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲ ۸۳

جدول ۳-۱۷- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی به روش کوتس و ردفرن(CR) با تابع R2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲ ۸۴

جدول ۳-۱۸- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی به روش کوتس و ردفرن(CR) با تابع R3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲ ۸۵

جدول ۳-۱۹- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع F1 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۸۶
جدول ۳-۲۰- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع F3/2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۸۷
جدول ۳-۲۱- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع F2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۸۸
جدول ۳-۲۲- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع F3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۸۹
جدول ۳-۲۳- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع F1/3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۹۰
جدول ۳-۲۴- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع F3/4 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۹۱
جدول ۳-۲۵- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع A1 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۹۲
جدول ۳-۲۶- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع A1.5 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۹۳
جدول ۳-۲۷- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع A2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۹۴
جدول ۳-۲۸- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع A3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۹۵
جدول ۳-۲۹- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع A4 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۹۶
جدول ۳-۳۰- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع D1 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۹۷
جدول ۳-۳۱- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع D2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۹۸
جدول ۳-۳۲- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع D3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۹۹

جدول ۳-۳۳- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع D4 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۱۰۰
جدول ۳-۳۴- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع D5 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۱۰۱
جدول ۳-۳۵- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع D6 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۱۰۲
جدول ۳-۳۶- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع D7 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۱۰۳
جدول ۳-۳۷- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی به روش کوتس و ردفرن (CR) با تابع D8 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲	۱۰۴
جدول ۳-۳۸- پارامترهای سینتیکی بدست آمده از روش های Model-free و Model-fitting برای پلی آمید-۱	۱۲۰
جدول ۳-۳۹- پارامترهای سینتیکی بدست آمده از روش های Model-free و Model-fitting برای پلی آمید-۲	۱۲۱
جدول ۳-۴۰- پارامترهای سینتیکی بدست آمده از روش های Model-free و Model-fitting برای پلی آمید-۳	۱۲۱
جدول ۳-۴۱- پارامترهای سینتیکی بدست آمده از روش های Model-free و Model-fitting برای پلی آمید-۴	۱۲۲
جدول ۳-۴۲- انرژی فعالسازی و فاکتور پیش نمایی پلی آمید -۴ که با استفاده از روش کوتس و ردفرن (CR) بدست آمده اند	۱۲۳

فهرست شکل ها

شکل ۱-۱- منحنی TG	۲۸
شکل ۲-۱- منحنی DTG	۲۸
شکل ۳-۱- مقایسه منحنی های TG و DTG	۳۰
شکل ۴-۱- منحنی TG برای تفکیک یک مرحله ای	۳۱
شکل ۵-۱- تفکیک مس (II) سولفات پنج آبه	۳۲
شکل ۱-۳- منحنی های TGA و DTG پلی آمید-۱ در سرعت های گرمادهی $(20, 15, 10, 5) \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$	۵۰
تحت اتمسفر نیتروژن	۵۰

شکل ۳-۲- منحنی‌های TGA و DTG پلی آمید-۲ در سرعت‌های گرمادهی ($20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ و 15 ، $7/5$)
تحت اتمسفر نیتروژن..... ۵۱

شکل ۳-۳- منحنی‌های TGA و DTG پلی آمید-۳ در سرعت‌های گرمادهی ($20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ و 15 ، $7/5$)
تحت اتمسفر نیتروژن..... ۵۲

شکل ۳-۴- منحنی‌های TGA و DTG پلی آمید-۴ در سرعت‌های گرمادهی ($20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ و 15 ، $7/5$)
تحت اتمسفر نیتروژن..... ۵۳

شکل ۳-۵- رسم منحنی فلاین، وال و ازواو (FWO) کیسینجر، آکاهیرا و سانوز (KAS) ، تانگ
(Tang) برای پلی آمید-۱ در کسر تبدیل‌های مختلف..... ۶۴

شکل ۳-۶- رسم منحنی فلاین، وال و ازواو (FWO) کیسینجر، آکاهیرا و سانوز (KAS) ، تانگ
(Tang) برای پلی آمید-۲ در کسر تبدیل‌های مختلف..... ۶۵

شکل ۳-۷- رسم منحنی فلاین، وال و ازواو (FWO) کیسینجر، آکاهیرا و سانوز (KAS) ، تانگ
(Tang) برای پلی آمید-۳ در کسر تبدیل‌های مختلف..... ۶۶

شکل ۳-۸- رسم منحنی فلاین، وال و ازواو (FWO) کیسینجر، آکاهیرا و سانوز (KAS) ، تانگ
(Tang) برای پلی آمید-۴ در کسر تبدیل‌های مختلف..... ۶۷

شکل ۳-۹- نمودار انرژی فعالسازی محاسبه شده با روش فلاین، وال و ازواو (FWO)، کیسینجر، آکاهیرا و
سانوز (KAS) و تانگ (Tang) بر حسب کسر تبدیل برای پلی آمید-۱..... ۷۲

شکل ۳-۱۰- نمودار انرژی فعالسازی محاسبه شده با روش فلاین، وال و ازواو (FWO)، کیسینجر، آکاهیرا
و سانوز (KAS) و تانگ (Tang) بر حسب کسر تبدیل برای پلی آمید-۲..... ۷۲

شکل ۳-۱۱- نمودار انرژی فعالسازی محاسبه شده با روش فلاین، وال و ازواو (FWO)، کیسینجر، آکاهیرا
و سانوز (KAS) و تانگ (Tang) بر حسب کسر تبدیل برای پلی آمید-۳..... ۷۳

شکل ۳-۱۲- نمودار انرژی فعالسازی محاسبه شده با روش فلاین، وال و ازواو (FWO)، کیسینجر، آکاهیرا
و سانوز (KAS) و و تانگ (Tang) بر حسب کسر تبدیل برای پلی آمید-۴..... ۷۳

شکل ۳-۱۳- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع P1 در سه مرحله تخریب برای پلی
آمید-۲..... ۱۰۵

شکل ۳-۱۴- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع P2 در سه مرحله تخریب برای پلی
آمید-۲..... ۱۰۵

شکل ۳-۱۵- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع P3 در سه مرحله تخریب برای پلی
آمید-۲..... ۱۰۶

- شکل ۳-۱۶ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع P4 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....۱۰۶
- شکل ۳-۱۷ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع P2/3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....۱۰۷
- شکل ۳-۱۸ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع P3/2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲..... ۱۰۷
- شکل ۳-۱۹ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع P3/4 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲..... ۱۰۸
- شکل ۳-۲۰ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع R1 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲..... ۱۰۸
- شکل ۳-۲۱ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع R2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲..... ۱۰۹
- شکل ۳-۲۲ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع R3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....۱۰۹
- شکل ۳-۲۳ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع F1 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....۱۱۰
- شکل ۳-۲۴ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع F3/2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....۱۱۰
- شکل ۳-۲۵ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع F2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲..... ۱۱۱
- شکل ۳-۲۶ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع F3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲..... ۱۱۱
- شکل ۳-۲۷ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع F1/3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲..... ۱۱۲
- شکل ۳-۲۸ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع F3/4 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲..... ۱۱۲
- شکل ۳-۲۹ - رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع A1 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲..... ۱۱۳

شکل ۳-۳۰- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع A1.5 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....	۱۱۳
شکل ۳-۳۱- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع A2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....	۱۱۴
شکل ۳-۳۲- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع A3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....	۱۱۴
شکل ۳-۳۳- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع A4 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....	۱۱۵
شکل ۳-۳۴- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع D1 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....	۱۱۵
شکل ۳-۳۵- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع D2 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....	۱۱۶
شکل ۳-۳۶- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع D3 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....	۱۱۶
شکل ۳-۳۷- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع D4 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....	۱۱۷
شکل ۳-۳۸- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع D5 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....	۱۱۷
شکل ۳-۳۹- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع D6 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....	۱۱۸
شکل ۳-۴۰- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع D7 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....	۱۱۸
شکل ۳-۴۱- رسم منحنی کوتس و ردفرن (CR) با تابع D8 در سه مرحله تخریب برای پلی آمید-۲.....	۱۱۹

مقدمه

پلی آمیدها در طبیعت در بسیاری از پپتیدها (پروتئین ها) که سازنده انواع ارگانسیم های حیوانی و همچنین ابریشم و پشم می باشند، یافت می شوند. پلی آمیدها به عنوان اولین الیاف کاملاً سنتزی در سال ۱۹۳۴ توسط شیمیدان آمریکایی والاس-هیوم کاروتز^۱ (۱۸۹۶-۱۹۳۷) که در آن زمان در شرکت دوپونت^۲ کار می کرد، ساخته شد. شرکت دوپونت نام تجاری نایلون را بر روی پلی آمیدها گذاشت و نایلون اولین بار در ۲۷ اکتبر سال ۱۹۳۸ به عموم معرفی شد.

اگرچه نایلون نام تجاری است که به پلی آمیدها گفته می شود ولی عامه مردم به اشتباه، فیلم های پلی اتیلنی که به ویژه برای بسته بندی کالاها مورد استفاده قرار می گیرند را نیز نایلون می نامند. کاروتز کارهای زیادی در زمینه سنتز پلی استرها و پلی آمیدها انجام داد و انواع مختلف پلی آمیدها را از ترکیب دی آمین ها و اسیدهای کربوکسیلیک دو عاملی تهیه کرد.

امروزه از پلی آمیدها در ساخت مواد و مصنوعات مختلفی استفاده می شود. همچنین به عنوان پلاستیک در ساخت موی برس، زیپ و چرخ دنده ها نیز کاربرد دارند. کاربردهای متنوع پلی آمیدها به خاطر خواص آنها اعم از دوام مکانیکی عالی، مقاومت در مقابل حلال ها و عوامل شیمیایی، قدرت کشش خوب و قابلیت کشسانی مناسب می باشد .

1- Carothers W.H

2- DU Pont

پلی آمیدهای آروماتیک (PAS) جزو پلیمرهای مقاوم حرارتی هستند و به جهت داشتن استحکام گرمایی و شیمیایی و هم چنین خواص مکانیکی و الکتریکی بالا، توجهات قابل ملاحظه ای بدست آورده اند [۱-۳]. اگرچه استفاده از آنها به دلیل حلالیت پذیری ضعیف در حلال های آلی و دمای انتقال شیشه ای بالا محدود شده و باعث گردیده فرایند پذیری بسیار سختی داشته باشند [۴،۵].

تلاشهای زیادی از طریق تکنیک های کوتینگ^۱ و گرما شکل^۲ صورت گرفته است تا پلیمرهای آروماتیک اصلاح شده ساختاری با قابلیت حلالیت پذیری و فرایند پذیری بالا تولید شود در حالیکه استحکام حرارتی آنها حفظ گردد. حلالیت پذیری پلیمرها اغلب با پیوندهای انعطاف پذیر، گروه های فرعی بزرگ یا بخش های قطبی در زنجیره اصلی افزایش می یابد. [۶-۸] اگر گروه های فرعی به دقت انتخاب شوند ممکن است حلالیت پذیری بدون تاثیر بر خواص مکانیکی و گرمایی افزایش یابد. علاوه بر این در بسیاری از موارد افزایش حلقه های آروماتیکی هترو سیکلیکی مختلف به زنجیره اصلی باعث می شود تا حلالیت پذیری بهبود یابد و مقاومت حرارتی پلی آمیدها نیز بالا رود [۹-۱۲].

به طور کلی پایداری یک ماده پلیمری عبارت است از اینکه پلیمر مذکور بتواند در دما و زمان معینی بدون کاهش چشم گیر خواص، دوام بیاورد. تغییرات حاصل شده در پلیمر معمولا به یکی از صورت های زیر انجام می گیرد:

۱- تغییرات فیزیکی (برگشت پذیر)

۲- تغییرات شیمیایی (برگشت ناپذیر)

تغییرات فیزیکی به طور مشخص شامل تغییرات در دمای انتقال شیشه (Tg)، پدیده‌های ذوب و بلور شدن، پلیمر می‌شود که نشان دهنده حالت گرمانرمی ماده است. مواد این گروه قبل از تجزیه نهایی، ذوب و غیرقابل استفاده می‌شوند. برای مثال عدم پایداری حرارتی پلی استیرن^۱ در دماهای ۷۰-۱۱۰ سانتی-گراد را می‌توان در نظر گرفت که نشان دهنده محدودیت کاربرد آن است. در این گستره دمایی، پلیمر نرم و غیرقابل استفاده می‌شود، بدون آن که تجزیه و تخریب گردد. تغییرات برگشت ناپذیر در تعیین خواص حرارتی پلیمرها اهمیت دارد. در این پلیمرها عمل ذوب صورت نمی‌گیرد و تغییرات با تجزیه و تخریب ماده پلیمری همراه است. عمل تخریب در این پلیمرها به هر دو عامل گرما و زمان بستگی دارد. و پایداری پلیمر با توجه به سرعت تجزیه آن در یک دمای معین مشخص می‌شود. بدیهی است هر چه میزان تجزیه و تخریب در یک دمای معین کمتر باشد پلیمر پایدارتر است.

مطالعه تخریب حرارتی پلیمرها از آن جهت حائز اهمیت است که اکثر پلیمرها در یک و یا چند مرحله از عمر خود نظیر مرحله سنتز، مرحله شکل دادن و یا مرحله بهره‌برداری به ناچار بایستی حرارت-های بالایی را تحمل نمایند [۱۳].

آنالیز حرارتی^۲ غیرهمدم^۳ یک راه مناسب برای دستیابی به اطلاعات درباره تخریب پلیمرها می‌باشد. بررسی این اطلاعات نیاز به تکنیک‌های پیچیده‌ای دارد. روش‌های زیادی مبنی بر معادله آرنیوس به کار برده شده‌اند تا انرژی فعالسازی^۴، فاکتور پیش نمایی و مدل تابع سینتیکی را برای هر یک از نمونه‌ها به دست آورند [۱۴].

-
- 1- Polystyrene
 - 2- Thermogravimetry
 - 3- Non isothermal
 - 4- Activation

بنابراین در این پایان‌نامه، سینتیک تخریب حرارتی پلی آمیدها به وسیله روشهای
(Model - free) Isoconversional و Model - fitting بررسی شده است. و با دستیابی به مقدار
انرژی فعالسازی پلی آمیدهای مختلف، پایدارترین پلی آمید مشخص گردیده است. و فاکتور پیش‌نمایی
و تابع مکانیسم آن نیز بیان شده است.

فصل اول

۱-۱- پلیمرهای مقاوم حرارتی

از سال ۱۹۵۰ تلاش‌های گسترده و مداومی در جهت سنتز پلیمرهای مقاوم حرارتی آغاز شده است. پلیمرهای مقاوم حرارتی به پلیمرهایی اطلاق می‌شود که می‌توانند در دماهای بالا مورد استفاده قرار گیرند، داشتن خواصی مانند قدرت مکانیکی بالا، پایداری در محیط‌های مختلف (شیمیایی، حلال، ماورابنفش (UV)، اکسیژن) و پایداری در دماهای بالا آن‌ها را از سایر پلیمرها متمایز می‌سازد.

عوامل فیزیکی و شیمیایی که مقاومت حرارتی پلیمرها را تحت تأثیر قرار می‌دهند عبارتند از:

۱- پایداری حرارتی یک پلیمر به انرژی تفکیک پیوندهای شرکت کننده در آن ارتباط دارد، بنابراین پلیمری که پیوندهای ضعیفی بین اتم‌های آن برقرار است نمی‌تواند برای کاربردهایی که نیاز به دمای بالا دارند مورد استفاده قرار گیرد. همچنین گروه‌های عاملی در زنجیر پلیمری بایستی با احتیاط انتخاب شوند تا از ایجاد اتصالات ضعیف به جای اتصالات قوی جلوگیری شود. گروه‌های عاملی مانند اتر^۱، سولفون^۲، ایمید^۳، آمید^۴ و CF_2 مقاومت حرارتی بالاتری نسبت به هیدروکربن‌های حلقوی، ترکیبات غیراشباع، OH و NH دارند.

۲- برهمکنش‌های دوقطبی-دوقطبی^۵ و پیوند هیدروژنی^۶ نیز می‌توانند باعث افزایش پایداری حرارتی پلیمرها گردند، که پیوند هیدروژنی در پلیمرهای قطبی مانند پلی‌آمیدها و پلی‌اوره‌تان‌ها از اهمیت بیشتری برخوردار است.

-
- 1-Ether
 - 2-Sulphone
 - 3-Imide
 - 4-Amide
 - 5-Dipole-dipole interaction
 - 6-Hydration bonding