

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان

دانشکده شیمی

گروه پلیمر

پایان نامه ی کارشناسی ارشد رشته ی شیمی گرایش پلیمر

سنتز و شناسایی پلی اترهای مقاوم حرارتی جدید بر پایه ۴-آریل-۲،۶-بسی
(۴- برومو متیل فنیل) پیریدین و دی ال های تجاری

استاد راهنما:

دکتر غلامعلی کوهمره

پژوهشگر:

مریم مظاهری

آذرماه ۱۳۹۱

پایان نامه
رشته شیمی



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه ی کارشناسی ارشد رشته ی شیمی گرایش پلیمر خانم مریم مظاهری تحت عنوان

سننتز و شناسایی پلی اترهای مقاوم حرارتی جدید بر پایه ۴- آریل-۶و۲- بیس (۴-
برومو متیل فنیل) پیریدین و دی ال های تجاری

در تاریخ ۹۱/۹/۲۸ توسط هیات داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

امضا
امضا
امضا

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر غلامعلی کوهمره با مرتبه ی علمی استادیار

۲- استاد داور داخل گروه دکتر مرتضی حاجیان با مرتبه ی علمی دانشیار

۳- استاد داور خارج گروه دکتر مجید کلاهدوزان با مرتبه ی علمی استادیار

امضای مدیر گروه

پاس یکران من برای آن خالق عزیز که عزیزم داشت و یاریم کرد در به سر انجام رسانیدن راهی که خود پیش پام کشود،
برای او که دایه من هر چه را که باید و مهیا کرد برایم هر چه را که شاید.

پاس...

دو فرشته آسمانیم، پدر و مادر عزیزم که بان کوهی استوار و محکم پشتیان سخط های سخت نزدیکیم بودند و مهربانان نواز شکر چشم های خسته
ام است.

برادر خوبم به پاس تعبیر عظیمش از دوستی، عشق و محبت.

استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر کوهبهره که جرعه نوش دریای یکران علم و فریختگی ایشان بودم و اسرار نهفته راه را بر دانش
آموخته خویش آشکار نمودند.

در پایان از جناب آقای دکتر حاجیان و جناب آقای دکتر کلاه‌دوزان که زحمات داورسی این پایان نامه را عمده دار شدند کمال تشکر و
قدردانی را دارم.

چکیده

تلاش‌های زیادی از سال ۱۹۵۰ در زمینه‌ی سنتز پلیمرهای مقاوم حرارتی انجام گرفته‌است. پلیمرهای مقاوم حرارتی می‌توانند در دماهای بالا مورد استفاده قرار گیرند، بدین معنی که استحکام مکانیکی، مدولوس، پایداری در برابر تغییرات محیطی (مواد شیمیایی، حلال‌ها، UV و اکسیژن) و پایداری دیمانسیونی آنها در دماهای بالا قابل مقایسه با دیگر پلیمرها در دماهای پایین است. از طرفی پلی اترها دسته‌ای از پلیمرهای مقاوم حرارتی هستند که در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. به همین دلیل در این کار تحقیقاتی یک سری پلی‌اترهای مقاوم حرارتی جدید سنتز شده و برخی از خواص فیزیکی آنها بررسی گردید. ابتدا، با شروع از ترکیبات مختلفی از جمله انواع گوناگونی از بنزآلدهید، ۴-متیل استوفنون و NBS ترکیب‌های دی‌برمه جدیدی طی دو مرحله سنتز شدند. ساختار این ترکیبات دی‌برمو نیز توسط روش‌های طیف‌سنجی FTIR، ¹H-NMR و UV تایید شد. سپس پلی اترهای جدید بر پایه‌ی این مونومرها با دی‌ال‌های آروماتیک تجاری سنتز گردید. مقاومت حرارتی و رفتار حرارتی پلی اترهای سنتز شده توسط تکنیک‌های آنالیز گرماوزن‌سنجی (TGA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) بررسی شد و نتایج نشان دهنده پایداری خوب حرارتی این پلیمرها بود. پلیمرهای سنتز شده دارای حالیت خوبی در حلال‌های مرسوم آلی بودند. محدوده ویسکوزیته درونی این پلیمرها از ۰/۲۵ تا ۰/۳۵ بوده که نشان از قابل قبول بودن محدوده جرم مولکولی این پلیمرها است.

کلید واژه‌ها: پلی اتر، سنتز و شناسایی، مقاومت حرارتی، آنالیز حرارتی.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه و تئوری

- ۱-۱-۱- پلیمرهای مقاوم حرارتی ۱
- ۱-۱-۱-۱- روش های بهبود مقاومت حرارتی پلیمرها ۳
- ۱-۱-۲-۱- دسته بندی پلیمرهای مقاوم حرارتی ۵
- ۱-۱-۳-۱- انحلال پذیری پلیمرها ۹
- ۱-۱-۴-۱- کاربرد پلیمرهای مقاوم حرارتی ۱۰
- ۱-۱-۵-۱- آنالیز حرارتی پلیمرها ۱۱
- ۱-۱-۵-۱-۱- دستگاه های آنالیز حرارتی ۱۱
- ۱-۱-۵-۱-۱-۱- گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) ۱۱
- ۱-۱-۵-۱-۱-۲- آنالیز گرموزن سنجی (TGA) ۱۳
- ۱-۱-۵-۱-۱-۳- تجزیه گرمایی مکانیکی (TMA) ۱۴
- ۱-۱-۵-۱-۱-۴- تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA) ۱۵
- ۱-۱-۵-۱-۱-۵- تجزیه دینامیکی مکانیکی (DMTA) ۱۵
- ۲-۱- پلی اترها ۱۵
- ۱-۲-۱- مروری مختصر بر تاریخچه پلی اترهای آروماتیک ۱۷
- ۲-۲-۱- سنتز پلی اترها ۱۸
- ۱-۲-۲-۱- پلی آریل اترها ۱۸
- ۱-۱-۲-۲-۱- پلی (آریلن اتر) ۱۹
- ۲-۱-۲-۲-۱- پلی آریلن اتر از طریق پلیمریزاسیون حلقه گشایی ۲۸
- ۳-۱-۲-۲-۱- پلی آریل اترهای پرشاخه ۲۸
- ۲-۲-۲-۱- پلی (آریل آلکیل اتر)ها ۲۸
- ۳-۲-۲-۱- پلی (آلکیل اتر)ها ۳۱
- ۴-۲-۲-۱- روش انتقال اتری ۳۲
- ۳-۱- پیشرفت های اخیر در زمینه پلی اترها ۳۲
- ۴-۱- اهداف تحقیق ۳۴

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- دستگاه ها و تجهیزات شناسایی ۳۵
- ۱-۱-۲- طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) ۳۵
- ۲-۱-۲- ویسکوزیته درونی (η_{inh}) ۳۵
- ۳-۱-۲- آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) ۳۶
- ۴-۱-۲- آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) ۳۶
- ۵-۱-۲- طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) ۳۶
- ۶-۱-۲- نقطه ذوب ۳۶
- ۶-۱-۲- طیف‌سنج فرابنفش - مرئی (UV-Vis) ۳۶
- ۲-۲- مواد شیمیایی اولیه و خالص سازی ۳۷
- ۳-۲- سنتز مونومرها ۳۸
- ۱-۳-۲- سنتز مونومرهای دی متیل ۳۸
- ۱-۱-۳-۲- سنتز ترکیب ۴-فنیل-۶،۲- بیس (۴-متیل فنیل) پیریدین (DM_1) ۳۸
- ۲-۱-۳-۲- سنتز ترکیب ۴- (۴-متوکسی فنیل)-۶،۲- بیس (۴-متیل فنیل) پیریدین (DM_2) ۳۸
- ۳-۱-۳-۲- سنتز ترکیب ۴- (۴-نیترو فنیل)-۶،۲- بیس (۴-متیل فنیل) پیریدین (DM_3) ۳۹
- ۲-۳-۲- سنتز مونومرهای دی برم ۳۹
- ۱-۲-۳-۲- سنتز مونومر ۴-فنیل-۶،۲- بیس (۴- برم متیل فنیل) پیریدین (DB_1) ۳۹
- ۲-۲-۳-۲- سنتز مونومر ۴- (۴-متوکسی فنیل)-۶،۲- بیس (۴- برم متیل فنیل) پیریدین (DB_2) ۴۰
- ۳-۲-۳-۲- سنتز مونومر ۴- (۴-نیترو فنیل)-۶،۲- بیس (۴- برم متیل فنیل) پیریدین (DB_3) ۴۰
- ۴-۲- سنتز پلیمرها ۴۱
- ۱-۴-۲- سنتز پلی اتر حاصل از واکنش DB_1 و ۷،۲- نفتالن دی ال (PE_1) ۴۱
- ۲-۴-۲- سنتز پلی اتر حاصل از واکنش DB_1 و هیدروکینون (PE_2) ۴۱
- ۳-۴-۲- سنتز پلی اتر حاصل از واکنش DB_2 و ۷،۲- نفتالن دی ال (PE_3) ۴۱
- ۴-۴-۲- سنتز پلی اتر حاصل از واکنش DB_2 و هیدروکینون (PE_4) ۴۲
- ۵-۴-۲- سنتز پلی اتر حاصل از واکنش DB_3 و ۷،۲- نفتالن دی ال (PE_5) ۴۲
- ۶-۴-۲- سنتز پلی اتر حاصل از واکنش DB_3 و هیدروکینون (PE_6) ۴۲

۲-۵- نحوه انجام مطالعات ویسکومتری ۴۳

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بخش اول: سنتز مونومرها ۴۴

۳-۱-۱- سنتز ترکیبات حاصل از واکنش ۴- متیل استوفنون و بنزآلدهیدهای استخلافی ۴۴

۳-۱-۱-۱- شناسایی ترکیبات دی متیل ۴۵

۳-۱-۱-۲- بررسی خواص انحلالی دی متیل های سنتز شده ۴۸

۳-۲-۱- سنتز ترکیبات دی برمو ۴۹

۳-۲-۱-۱- شناسایی ترکیبات دی برمو ۵۰

۳-۲-۱-۲- بررسی خواص انحلالی مونومرهای دی برمو سنتز شده ۵۴

۳-۲- بخش دوم: تهیه پلی اترهای مقاوم حرارتی جدید از واکنش ترکیب دی برمه سنتز شده و دی ال های

آروماتیک تجاری ۵۴

۳-۳-۱- واکنش های پلیمر شدن ۵۴

۳-۳-۲- شناسایی پلی اترها ۵۵

۳-۳-۳- بررسی خواص انحلالی پلی اترهای سنتز شده ۶۰

۳-۴-۳- بررسی خصوصیات حرارتی پلی اترها ۶۰

۳-۴- نتیجه گیری ۶۴

مراجع ۶۵

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- نمودار TGA یک پلیمر مقاوم حرارتی تحت نیتروژن و هوا	۳
شکل ۲-۱- ساختار پلی بنزیمیدازول	۱۰
شکل ۳-۱- روش کلی تفسیر منحنی DSC، T_g : دمای انتقال شیشه ای، T_c : دمای تبلور، T_m : دمای ذوب، T_d : دمای تجزیه شدن	۱۳
شکل ۴-۱- منحنی TGA یک واکنش تک مرحله ای	۱۴
شکل ۵-۱- سنتز PPO	۲۰
شکل ۶-۱- جفت شدن اکسیداسیونی فنول	۲۰
شکل ۷-۱- تهیه فنول چهار استخلافی	۲۱
شکل ۸-۱- تهیه PPO از طریق تراکم آلمن	۲۱
شکل ۹-۱- تهیه PPO از طریق حدواسط آنیون-رادیکال	۲۲
شکل ۱۰-۱- تهیه پلی آریلن اترها از طریق $SNAr$	۲۲
شکل ۱۱-۱- تهیه پلی آریلن اتر از دو مونومر متفاوت	۲۳
شکل ۱۲-۱- سنتز پلی اتر سولفون ها به کمک واکنش جاننشینی نوکلئوفیلی	۲۵
شکل ۱۳-۱- سنتز پلی اتر سولفون ها با استفاده از واکنش فریدل کرافت	۲۵
شکل ۱۴-۱- سنتز پلی اتر کتون ها از طریق حد واسط Meisenheimer	۲۶
شکل ۱۵-۱- گروهی از پلی آریل اترهای جدید	۲۷
شکل ۱۶-۱- حلقه های هتروسیکلیک، فعال کننده مونومر	۲۷
شکل ۱۷-۱- پلی آریلن اتر پرشاخه	۲۸
شکل ۱۸-۱- تهیه پلی آریل آلکیل اتر	۲۹
شکل ۱۹-۱- جفت شدن فریدل-کرافتس ترکیبات آروماتیک فعال با بیس (کلرو پروپیل) آریلن	۲۹
شکل ۲۰-۱- خود تراکمی مونومر برای سنتز پلی بنزیل اتر	۳۰
شکل ۲۱-۱- پلیمریزاسیون تراکمی برای سنتز پلی آلکیل اترها	۳۱
شکل ۲۲-۱- روش سنتز مونومر هگزا فلوئوروپروپیلن به پلیمر	۳۲

شکل ۱-۲۳- فرم عمومی انتقال اتری	۳۲
شکل ۳-۱- روش تهیه‌ی ترکیبات دی متیل	۴۵
شکل ۳-۲- طیف FT-IR ترکیب DM ₂	۴۶
شکل ۳-۳- طیف FT-IR ترکیب DM ₃	۴۶
شکل ۳-۴- طیف ¹ H-NMR ترکیب DM ₂ در حلال کلروفرم دوتره	۴۷
شکل ۳-۵- طیف ¹ H-NMR ترکیب DM ₂ در حلال کلروفرم دوتره	۴۸
شکل ۳-۶- روش تهیه ترکیبات دی برم	۴۹
شکل ۳-۷- طیف FT-IR ترکیب DB ₁	۵۱
شکل ۳-۸- طیف FT-IR ترکیب DB ₃	۵۱
شکل ۳-۹- طیف ¹ H-NMR ترکیب DB ₂ در حلال کلروفرم دوتره	۵۲
شکل ۳-۱۰- طیف ¹ H-NMR ترکیب DB ₁ در حلال کلروفرم دوتره	۵۲
شکل ۳-۱۱- طیف UV ترکیب DB ₁	۵۳
شکل ۳-۱۲- طیف UV ترکیب DB ₃	۵۳
شکل ۳-۱۳- روش سنتز پلی اترها	۵۵
شکل ۳-۱۴- طیف FT-IR ۷،۲- نفتالن دی ال	۵۶
شکل ۳-۱۵- طیف FT-IR هیدروکینون	۵۶
شکل ۳-۱۶- طیف FT-IR پلیمر PE ₂	۵۷
شکل ۳-۱۷- طیف FT-IR پلیمر PE ₄	۵۷
شکل ۳-۱۸- طیف FT-IR پلیمر PE ₆	۵۷
شکل ۳-۱۹- طیف UV پلیمر PE ₁	۵۹
شکل ۳-۲۰- طیف UV پلیمر PE ₄	۵۹
شکل ۳-۲۱- طیف UV پلیمر PE ₆	۵۹
شکل ۳-۲۲- مقایسه طیف TGA، PE ₂	۶۱
شکل ۳-۲۳- مقایسه طیف TGA، PE ₄	۶۲

صفحه

عنوان

شکل ۳-۲۴- مقایسه طیف TGA، PE₆..... ۶۲

شکل ۳-۲۵- طیف DSC پلیمرها..... ۶۳

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۵.....	جدول ۱-۱- گروه‌های ساختاری جهت افزایش مقاومت حرارتی
۶.....	جدول ۲-۱- انواع پلیمرهای تراکمی ساده
۷.....	جدول ۳-۱- انواع پلیمرهای هتروسیکلی
۸.....	جدول ۴-۱- انواع کوپلیمرهای تراکمی هتروسیکلی
۸.....	جدول ۵-۱- انواع پلیمرهای نردبانی
۱۵.....	جدول ۶-۱- انواع پلی‌اترها
۲۰.....	جدول ۷-۱- اثر استخلاف بر T_g
۲۴.....	جدول ۸-۱- مقایسه ساختار و خواص گرمایی پلی‌اتر سولفون‌ها
۳۷.....	جدول ۱-۲- لیست مواد مصرفی در پژوهش
۴۸.....	جدول ۱-۳- بررسی حلالیت ترکیبات دی‌متیل
۴۹.....	جدول ۲-۳- مقایسه دانسیته مواد
۵۴.....	جدول ۳-۳- بررسی حلالیت مونومرها
۵۸.....	جدول ۴-۳- مقایسه ویسکوزیته پلیمرها
۶۰.....	جدول ۵-۳- بررسی حلالیت پلیمرها
۶۱.....	جدول ۶-۳- مشخصات گرمایی پلی‌اترها
۶۳.....	جدول ۷-۳- مقایسه T_g پلیمرها

Abbreviations

AIBN	2,2'-Azobis Iso Butiro Nitrile
Ar	Aromatic
EPR	Ethylene-Propylene Rubber
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethyl Acetamide
DMF	<i>N,N</i> -Dimethyl Formamide
DMSO	Dimethyl Sulfoxide
DMTA	Dynamic Mechanical Thermal Analysis
η_{inh}	Inherent viscosity
HDT	Heat Distortion Temperature
¹ H-NMR	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
IR	Infrared Spectroscopy
NBS	<i>N</i> -Bromo Succinimide
NMP	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidone
PBI	Polybenzimidazole
PEEK	Poly Ether Ether Ketone
PPO	Poly Phenylene Oxide
PTC	Phase-Transfer Catalysis
Py	Pyridine
ROP	Ring Opening Polymerization
T _c	Crystallization Temperature
T _d	Dissociation Temperature
T _f	Final Temperature
T _g	Glass Transition Temperature
T _i	Initial Temperature
T _m	Melting Temperature
TA	Thermal Analysis
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
THF	Tetra hydrofurane
TMA	Thermo Mechanical Analysis
UV	Ultraviolet Light

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پلیمرهای مقاوم حرارتی^۱

پلیمرها، بخش عمده‌ای از مشتقات نفتی هستند که در انواع مختلف در صنعت پتروشیمی، تولید و در صنایع گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرند. امروزه استفاده از پلیمرها به اندازه‌ای رایج شده که می‌توان گفت بدون استفاده از آنها بسیاری از نیازهای روزمره ما مختل خواهد شد. با رشد تکنولوژی نیاز به موادی که بتوانند در شرایط سخت مانند دماهای بالا خوب عمل کنند، افزایش یافت [۱،۲]. انگیزه اصلی این کار، نیازهای نظامی و عصر فضا به فیلم‌ها، الیاف، پارچه‌ها و پلاستیک‌هایی بوده است که عموماً در مقابل دما در مقایسه با محصولات مرسوم موجود از مقاومت بالاتری برخوردار باشند. چندین محصول به صورت تجاری موجود است، مثلاً نامکس^۲ یک پلی‌آمید تمام آروماتیک قابل تهیه به صورت لیف و کاغذ است در حالی که کاپتون^۳ پلی‌ایمیدی است که به صورت تجاری به شکل فیلم قابل تهیه است [۳]. عموماً یک ویژگی لازم برای پلیمرهای مقاوم حرارتی، درجه آروماتیکی بودن آنهاست.

^۱. Thermally stable polymers

^۲. Nomex

^۳. Kapton

برای این که یک پلیمر در برابر حرارت و در برابر گرما مقاوم تلقی شود، نباید در زیر دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد تجزیه شود. هم چنین باید خواص مورد نیاز و سودمند خود را تا دماهای نزدیک به دمای تجزیه حفظ کند. این گونه پلیمرها دارای T_g بالا و دمای ذوب بالا هستند. پس می توان گفت پلیمرهای مقاوم حرارتی به پلیمرهایی گفته می شود که در دمای بالا بکار برده می شوند، به طوری که خواص مکانیکی، شیمیایی و ساختاری آنها، با خواص سایر پلیمرها در دماهای پایین متفاوت باشد. پلیمرهای مقاوم حرارتی به طور عمده در صنایع اتومبیل سازی، صنایع هوا فضا، قطعات الکترونیکی، عایق ها، لوله ها، انواع صافی ها، صنایع آشپزی و خانگی، چسب ها و پوشش سیم های مخصوص مورد استفاده قرار می گیرد. پلیمرهای یاد شده هم به روش آلی و هم به روش معدنی تهیه می شوند. اما مواد آلی با چگالی پایین تر و انعطاف پذیری و چقرمگی بالاتر با موفقیت بیشتری مواجه بوده اند. مقاومت حرارتی یکی از زمینه های نوین در علوم پلیمری است. برای بررسی مقاومت حرارتی پلیمرها باید مقاومت حرارتی آنها را بر حسب زمان و دما مورد توجه قرار دهیم که افزایش هر کدام موجب کاهش طول عمر پلیمر می شود. به طور کلی اگر یک پلیمر به عنوان پلیمر مقاوم حرارتی در نظر گرفته می شود، باید به مدت طولانی در ۲۵۰ درجه سانتی گراد، در زمان های متوسط در ۵۰۰ درجه سانتی گراد و در کوتاه مدت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد خواص فیزیکی خود را حفظ کند. به طور دقیق تر یک پلیمر مقاوم حرارتی باید طی سه هزار ساعت در حرارت ۱۷۷ درجه سانتی گراد، یا طی یک هزار ساعت در ۲۶۰ درجه سانتی گراد، یا طی یک ساعت در ۵۳۸ درجه سانتی گراد و یا طی ۵ دقیقه در ۸۱۶ درجه سانتی گراد، خواص فیزیکی خود را از دست ندهد [۴]. وقتی مواد در دمای بالا حرارت داده می شوند به تشکیل ترکیبات آروماتیک تمایل پیدا می کنند، پس می توان نتیجه گرفت پلیمرهای آروماتیک باید در مقابل دماهای بالا مقاوم باشند.

پلیمرهای مقاوم حرارتی در دمای بالا باید دارای ویژگی های زیر باشند:

الف) دمای ذوب (نرم شدگی) بالا

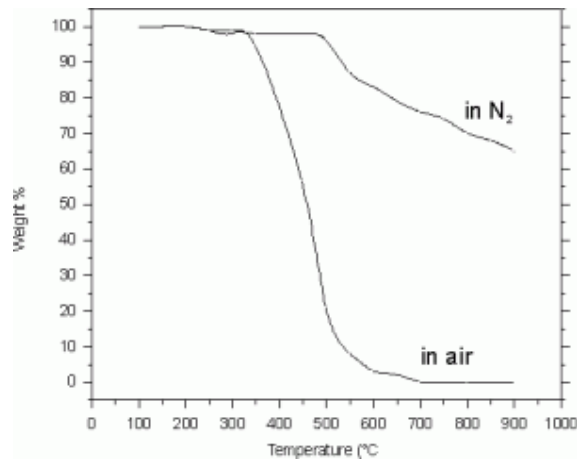
ب) مقاومت در برابر تخریب اکسایشی در دمای بالا

ج) پایداری در برابر عوامل شیمیایی و تابشی

د) مقاوم در برابر دیگر فرآیندهای حرارتی و تخریبی (غیر اکسایشی) [۵]

آسان ترین راه ارزیابی پایداری گرمایی، با تعیین دمایی که در آن یک کاهش وزن مشخص توسط آنالیز گرما وزن سنجی^۱ (TGA) مشاهده می شود، می باشد. شکل ۱-۱ نمودار TGA یک پلیمر مقاوم حرارتی را تحت دو جو متفاوت نشان می دهد، که می توان نتیجه گرفت پلیمر در یک جو بی اثر با سرعت کم تری تخریب می شود

^۱. Thermo Gravimetric Analysis



شکل ۱-۱- نمودار TGA یک پلیمر مقاوم حرارتی تحت نیتروژن و هوا

امروزه پلیمرهای تجاری با خواص حرارتی بهبود یافته در دسترس هستند. به عنوان مثال پلی ایمیدهایی که به عنوان فوم مقاوم حرارتی و مقاوم در برابر آتش استفاده می شود در صنایع هوا فضا و الکترونیک کاربرد فراوانی دارند [۳].

۱-۱-۱- روش های بهبود مقاومت حرارتی پلیمرها

پایداری حرارتی پلیمرها، تابع فاکتورهای گوناگونی است. از آنجا که مقاومت حرارتی تابعی از انرژی پیوندی است، وقتی دما به حدی برسد که باعث شود پیوندها گسیخته شوند، پلیمر از طریق انرژی ارتعاشی شکسته می شود. بنابراین پلیمرهایی که دارای پیوند ضعیفی هستند، در دمای بالا قابل استفاده نیستند و از بکار بردن مونومرها و هم چنین گروه های عاملی که باعث می شود این پدیده تشدید شود، باید خودداری کرد. البته گروه هایی مانند اتر یا سولفون، نسبت به گروه هایی مانند آلکیل، NH و OH پایدارتر هستند، ولی وارد کردن گروه هایی مانند اتر و سولفون و یا گروه های پایدار دیگر صرفاً بخاطر بالا بردن مقاومت حرارتی نیست، بلکه باعث بالا رفتن حلالیت نیز می شوند. تاثیرات متقابلی که بین دو گونه پلیمری وجود دارد، ناشی از تاثیرات متقابل قطبی-قطبی، و پیوند هیدروژنی ($6-10 \text{ kcal/mol}$) است که باعث بالا رفتن مقاومت حرارتی در پلیمرها می شود. این قبیل پلیمرها باید قطبی و دارای عامل هایی باشند که پیوند هیدروژنی را بوجود آورند، مانند: پلی ایمیدها و پلی یورتان ها. انرژی رزونانسی که به وضوح در آروماتیک ها به چشم می خورد، مخصوصاً در حلقه های هتروسیکل و فنیل ها و کلاً پلیمرهایی که استخوان بندی آروماتیکی دارند، باعث افزایش مقاومت حرارتی می شوند [۶].

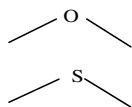
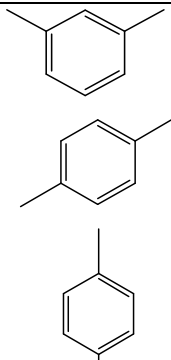
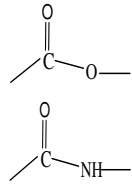
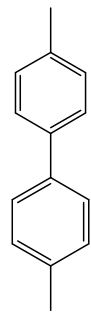

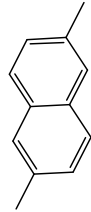
از جمله روش های بهبود پایداری حرارتی پلیمرها عبارت است از: [۷۸]

۱. باید ساختار پلیمر دارای پیوندهای شیمیایی قوی باشد.
 ۲. اکثر سیستم های پلیمری به سبب مکانیسم های با انرژی کمتر مانند نوآرایی در ساختار شکسته می شوند. بنابراین معیار دوم این است که، ساختار پلیمر در دماهای مورد استفاده باید در برابر نوآرایی مقاوم باشد.
 ۳. ساختار باید شامل واحدهای آروماتیک یا دیگر قطعات پایدار دارای رزونانس باشد. پایداری رزونانسی مناسب است، زیرا انرژی بیشتری برای شکست پیوند لازم است و ساختار پایدار می شود.
 ۴. همه ی ساختارهای حلقوی در زنجیر پلیمر باید زاویه ی پیوند نرمال داشته باشند (حلقه های ۵ یا ۶ عضوی). اگر یک پیوند حلقه شکسته شود، زاویه ها ی نرمال پیوند اجازه می دهند گروه های شکسته شده در مجاور هم باقی بمانند و امکان تشکیل پیوند بیشتر است.
 ۵. استفاده از اتصالات چندگانه^۱ تا حد امکان. این شرایط تعیین می کند که هر ساختار اتمی با بیش از یک پیوند یگانه می تواند به زنجیر متصل شود. در اینجا شکست یک پیوند یگانه نمی تواند موجب تخریب پلیمر شود.
 ۶. حذف اتصالات ضعیف در برابر گرما
 ۷. اضافه کردن گروه های مقاوم حرارتی مانند ایمیدها، تری آزین ها و...
 ۸. ایجاد پیوندهای عرضی در الیگومرها که باعث تغییر برگشت ناپذیر در مقاومت حرارتی می شود.
 ۹. استفاده از ساختارهایی که شامل قوی ترین پیوندهای شیمیایی هستند. مانند ترکیبات هتروآروماتیک، آروماتیک اترها، و عدم استفاده از ساختارهایی که دارای پیوند ضعیف مثل آلکیلن-آلیسیکلیک و هیدروکربن های غیر اشباع می باشند.
- فاکتورهای دیگری که روی پایداری حرارتی مؤثرند عبارتند از:
- پیوند هیدروژنی، برهمکنش های دو قطبی-دو قطبی و نیروهای واندروالس.
- فاکتورهای فیزیکی مانند بلورینگی، وزن مولکولی^۲ و حضور مقدار کمی ناخالصی نیز بر پایداری حرارتی اثر دارند (جدول ۱-۱) [۹].

^۱. Polybinding

^۲. Molecular Weight

جدول ۱-۱- گروه های ساختاری جهت افزایش مقاومت حرارتی

مرجع	افزایش سختی زنجیره پلیمری	نوع پلیمر	پیوند مقاوم حرارتی	واحدهای آروماتیک
[۱۰،۱۱]	↓	پلی آریلن اتر و...		
[۱۲-۱۴]		پلی استر و پلی- آمیدهای آروماتیک		
[۱۵،۱۶]		پلیمرهای هتروسیکل		

۱-۲- دسته بندی پلیمرهای مقاوم حرارتی

به طور کلی می توان پلیمرهای مقاوم حرارتی را به ۴ دسته تقسیم کرد:

۱. پلیمرهای تراکمی ساده^۱: در این پلیمرها حلقه های آروماتیک با اتصالات ساده ی تراکمی به هم متصلند. پلی- آمیدها، پلی استرها ، پلی آزومتین ها، پلی اترها، پلی کتون ها و پلی هیدرازیدها در این دسته قرار دارند (جدول ۱-۲).

^۱. Simple condensation polymers

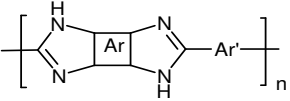
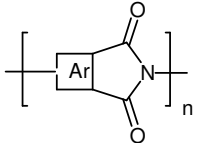
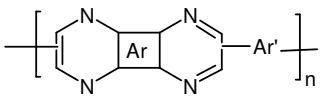
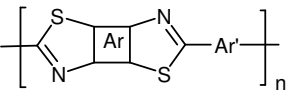
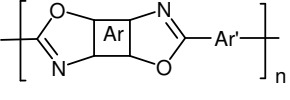
جدول ۱-۲ - انواع پلیمرهای تراکمی ساده

مرجع	ساختار	نام
[۱۷]	$\left[\text{HN-Ar-HN-C(=O)-Ar'-C(=O)} \right]_n$	پلی آمیدها
[۱۸-۲۰]	$\left[\text{O-Ar-O-C(=O)-Ar'-C(=O)} \right]_n$	پلی استرها
[۲۱،۲۲]	$\left[\text{H-N-H-C(=O)-Ar'-C(=O)} \right]_n$	پلی هیدرازیدها
[۲۳،۲۴]	$\left[\text{Ar-S(=O)} \right]_n$	پلی سولفون ها
[۲۵]	$\left[\text{Ar-O} \right]_n$	پلی اترها
[۲۶]	$\left[\text{Ar-N-H} \right]_n$	پلی آمین ها

۲. پلیمرهای هتروسیکلی^۱: در این پلیمرها حلقه‌های آروماتیک توسط حلقه‌های هتروسیکل به هم متصل شده‌اند. پلی‌بنزایمیدازول‌ها، پلی‌بنزوویس تیازول‌ها، پلی‌ایمیدها و پلی‌کینوکسالی‌ن‌ها در این دسته قرار دارند (جدول ۱-۳).

^۱. Heterocyclic polymers

جدول ۱-۳- انواع پلیمرهای هتروسیکلی

مرجع	ساختار	نام
[۲۷]		پلی بنزایمیدازول
[۲۸]		پلی ایمید
[۲۹]		پلی کینوکسالین
[۳۰]		پلی بنزوئیس تiazول
[۳۱، ۳۲]		پلی بنزوکسازول

۳. کوپلیمرهای تراکمی هتروسیکلی: ترکیبی از اتصالات تراکمی ساده و حلقه های هتروسیکلی آروماتیک هستند. از این دسته پلی (آمید-ایمید)ها، پلی (استر-ایمید)ها، پلی (آمید-هیدرازید)ها، پلی (پورتان-ایمید)ها را می توان نام برد (جدول ۱-۴).