

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد (شیمی گرایش آلی)

سنتز و بررسی خواص پلی (آمید- اتر- ایمید) های انحلال پذیر و
گرماتاب تمام آروماتیک جدید

توسط :

اعظم عابدینی پزوه

استاد راهنما :

دکتر حسین بهنیا فر

شهریور 1389

به نام خدا

سنتز و بررسی خواص پلی (آمید-اثر-ایمید)های انحلال پذیر و گرماتاب تمام
آروماتیک جدید

به وسیله‌ی:

اعظم عابدینی پزوه

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی

بعنوان بخشی از فعالیتهای لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

در رشته

شیمی (گرایش آلی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر حسین بهنیافر، دانشیار دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد راهنما)

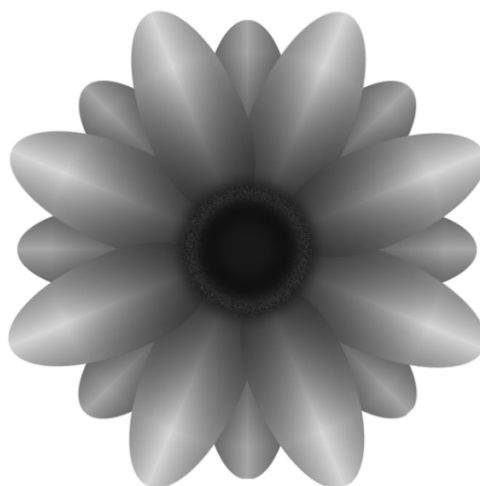
دکتر سید علی پورموسوی، استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر علیرضا پورعلی، استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر مرتضی ابطحی، استادیار دانشکده ریاضی و علوم کامپیوتر، دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی)

شهریور 1389

تقدیم به عزیزتر از جانم
پدر و مادر
و همسر مهربانم
که با تلاشهای دلسوزانه شان مرا
در به ثمر رسیدن این پایان نامه همراهی کردند.



**نگارنده بر خود می‌داند که از زحمات بی‌دریغ، تلاش‌های
بی‌وقفه و راهنمایی‌های ارزشمند استاد گرامی جناب آقای
دکتر بهنیا فر که در راستای انجام این پروژه در طول یک سال
گذشته تشکر و قدردانی نماید.**

چکیده:

سنتز و بررسی خواص پلی(آمید-اثر-ایمید)های انحلال‌پذیر و گرماتاب تمام آروماتیک جدید بوسیله‌ی

اعظم عابدینی پزوه

یک دی‌ایمید-دی‌اسید جدید با نام 2،2'-دی‌فنیل-4،4'-بیس(N-تری‌ملیتوئیل)دی‌فنیل‌اثر (PBTPE) در سه مرحله با شروع از 4،4'-دی‌نیترودی‌فنیل‌اثر سنتز شد. در ادامه، پلی(آمید-اثر-ایمید)های وابسته، با انجام واکنش مستقیم پلی‌آمیدی‌شدن به روش فسفریلاسیون بین PBTPE و چهار کومونومر دی‌آمینی شامل بنزیدین (BEZ)، اکسی‌دی‌آنیلین (ODA)، 2،2'-دی‌فنیل-4،4'-دی‌آمینودی‌فنیل‌اثر (PAPE) و نیز دی‌آمین‌حاوی گروه‌های تری‌فلوئورومتیل، 1،5-بیس(2-آمینو-4-تری‌فلوئورو متیل فنوکسی)نفتالن (BFAPN) تهیه شدند. ساختار شیمیایی مونومر جدید و نیز پلیمرهای بدست آمده با روش‌های طیف‌سنجی IR و NMR به طور کامل مورد تایید قرار گرفت. گرانیوی محلول (η_{sol}) هر یک از پلیمرها در حلال N,N-دی‌متیل‌استامید در دمای 25 °C اندازه‌گیری شد. علاوه بر این جرم مولکولی متوسط پلیمرها به کمک روش دستگاهی کروماتوگرافی ژل-تراوا (GPC) با شوینده‌ی N,N-دی‌متیل‌فرمامید تعیین شد. حل شدن آنها در تعدادی از حلال‌های آلی رایج مانند 1-متیل-2-پیرولیدون، N,N-دی‌متیل‌فرمامید، N,N-دی‌متیل‌استامید، دی‌متیل‌سولفوکسید، پیریدین، تولوئن و تتراهیدروفوران بررسی شد. مقدار بلورینگی درشت‌مولکول‌ها به کمک روش پراکندگی اشعه X زاویه باز (WXR) و با استفاده از پودر آنها ارزیابی شد. ویژگی‌های فیلم نازک بدست آمده از آنها شامل رنگ، شفافیت و میزان انعطاف‌پذیری مورد مطالعه قرار گرفت. درصد عبور نور UV-vis از فیلم‌های نازک تهیه شده از نمونه‌ها در طول موج‌های گوناگون تعیین شد. مقدار عددی T_g برای هر یک از نمونه‌های پلیمری با ابزار گرماسنجی روبشی دیفرانسیلی (DSC) بدست آمد. گرماتابی پلی(آمید-اثر-ایمید)ها به کمک روش تجزیه گرماوزنی (TGA) بررسی شد.

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| | فصل اول : مقدمه |
| 2 | 1-1- پلیمرهای گرماتاب |
| 7 | 2-1- پلی آمیدهای آروماتیک..... |
| 8 | 1-2-1- روشهای سنتز پلی آمیدهای آروماتیک..... |
| 12 | 2-2-1- ارتباط بین خواص و ساختار در پلی آمیدها..... |
| 12 | 1-2-2-1- دمای ذوب..... |
| 14 | 2-2-2-1- دمای انتقال شیشه..... |
| 15 | 1-3-2-2- بلورینگی..... |
| 15 | 4-2-2-1- حلالیت..... |
| 16 | 5-2-2-1- تخریب حرارتی..... |
| 17 | 3-1- پلی ایمیدها |
| 18 | 1-3-1- سنتز پلی ایمیدها |
| 25 | 2-3-1- خواص پلی ایمیدها..... |
| 25 | 1-2-3-1- خواص حرارتی..... |
| 26 | 2-2-3-1- مقاومت در مقابل حلال..... |
| 27 | 3-2-3-1- خواص مکانیکی، فیزیکی و الکتریکی..... |
| 27 | 4-1- نگاهی بر تحقیقات اخیر..... |
| 45 | 5-1- هدف تحقیق..... |
| | فصل دوم: بخش تجربی |
| 48 | 1-2- مواد شیمیایی..... |
| 49 | 2-2- دستگاهوری..... |
| 49 | 3-2- سنتز مونومر..... |
| 49 | 1-3-2- سنتز 2،2- دی فنیل-4،4-دی نیترو دی فنیل اتر (PNPE) |

| | |
|----------------------------------|--|
| 51 | 2-3-2 سنتز 2، 2- دی فنیل -4، 4- دی آمینو دی فنیل اتر (PAPE) |
| 52 | 3-3-۲ سنتز مونومر 2، 2' - دی فنیل -4، 4' - بیس (N-تریملیتوئیل) دی فنیل اتر (PBTPE) |
| 53 | 4-2 سنتز پلیمرها |
| 55 | 5-2 تهیه فیلم پلیمرها |
| 55 | 6-2 تعیین گرانروی درونی محلول پلیمرها |
| 55 | 7-2 تعیین انحلال پذیری پلیمرها |
| 56 | 8-2 سایر آنالیزها |
| فصل سوم: بحث و نتیجه گیری | |
| 58 | 1-3 سنتز مونومر |
| 58 | 1-1-3 سنتز 2، 2- دی فنیل -4، 4- دی نیترو دی فنیل اتر (PNPE) |
| 63 | 2-1-3 سنتز 2، 2- دی فنیل -4، 4- دی آمینو دی فنیل اتر (PAPE) |
| 67 | 3-1-3 سنتز 2، 2'- دی فنیل -4، 4'- بیس (N-تریملیتوئل) دی فنیل - اتر (PBTPE) |
| 71 | 2-3 تهیه پلی (آمید-اثر-ایمید)ها |
| 80 | 3-3 بررسی برخی از خواص پلیمرهای تهیه شده |
| 93 | 4-3 نتیجه گیری |
| 95 | مراجع |
| 105 | پیوست |

فهرست جدولها

| شماره و عنوان | صفحه |
|---|------|
| جدول 1-1: انرژی گسستگی پیوند کربن-هیدورژن | 4 |
| جدول 1-2: برخی از پلیمرهای آلی پایدار در برابر گرما..... | 6 |
| جدول 1-3: مقایسه Tg چند نمونه پلی‌آمید آروماتیک | 17 |
| جدول 1-4: انحلال پذیری پلی (آمید-ایمید)های شکل 1-8 | 29 |
| جدول 1-5: ویژگیهای حرارتی پلی (آمید-ایمید)های شکل 1-8 | 31 |
| جدول 1-6: ویژگیهای حرارتی و مکانیکی پلی‌آمیدهای شکل 1-14 | 36 |
| جدول 1-7: شرایط سنتز، گرانروی ذاتی و اطلاعات GPC مربوط به دو دسته از پلی‌آمیدهای شکل 1-17 | 40 |
| جدول 1-8: نتایج آزمون انحلال پذیری برای پلی‌آمیدهای شکل 1-17 | 42 |
| جدول 1-9: خواص مکانیکی فیلم پلی‌آمیدهای شکل 1-17 | 43 |
| جدول 3-1: برخی از ویژگیهای چهار پلی (آمید- اتر-ایمید)..... | 74 |
| جدول 3-2: نتایج طیفی ¹ H-NMR چهار پلی (آمید- اتر-ایمید)..... | 80 |
| جدول 3-3: نتایج آزمون بررسی رفتار حرارتی پلیمرها..... | 87 |
| جدول 3-4 انحلال پذیری پلیمرها در چند حلال | 91 |
| جدول 3-5 داده‌های مربوط به فیلم پلیمرها..... | 92 |

فهرست شکلها

| شماره و عنوان | صفحه |
|--|------|
| شکل 1-1: مکانیسم اکسایش حرارتی | 3 |
| شکل 2-1: ساختار نومکس | 7 |
| شکل 3-1: ساختار کولار | 8 |
| شکل 4-1: سنتز آرامیدها به روش فسفریلاسیون | 10 |
| شکل 5-1: مکانیسم واکنش آمیدی شدن مستقیم با روش فسفریلاسیون | 11 |
| شکل 6-1: ساختار کلی پلی‌ایمیدها: الف) پلی‌ایمیدهای آلیفاتیک ب) پلی‌ایمیدهای آروماتیک | 18 |
| شکل 7-1: آب‌گیری حرارتی از پلی‌آمیک‌اسید | 22 |
| شکل 8-1: آب‌گیری و حلقه‌زائی شیمیایی پلی‌آمیک‌اسید | 24 |
| شکل 9-1: پلی‌ایمیدهای آروماتیک حاوی گروه کلر متصل به واحد فنیلنی | 28 |
| شکل 10-1: دیفرکتوگرام اشعه X زاویه‌ی باز برخی از پلی (آمید-ایمید)های شکل 1-9 | 30 |
| شکل 11-1: ترموگرام TGA پلی (آمید-ایمید) III _f شکل 1-9 | 30 |
| شکل 12-1: ترموگرام DSC پلی (آمید-ایمید) III _j شکل 1-9 | 32 |
| شکل 13-1: سنتز دی‌آمین جدید BAPDM | 33 |
| شکل 14-1: سنتز پلی‌آمیدهای حاصل از دی‌آمین BAPDM | 34 |
| شکل 15-1: مقایسه پلی‌آمیدهای PA4' و PA4'' | ۳۴ |
| شکل 16-1: ترموگرام TGA از PA4'، PA4'' و PA4''' در نیتروژن | 37 |
| شکل 17-1: تهیه پلی (تر-آمید)های آروماتیک دارای یا فاقد گروههای CF ₃ | 39 |
| شکل 18-1: مقایسه طیفهای XRD مربوط به پلی‌آمیدهای شکل 1-17 | 41 |
| شکل 19-1: ترموگرام TMA که برای پلی‌آمیدهای 3g و 4g با سرعت 10 min/°C | 44 |
| شکل 20-1: ترموگرام TGA که درصدهای وزنی از دست رفته که برای دو پلی‌آمید d3 و d4 را نشان میدهد | 45 |
| شکل 21-1: ساختار مونومرها و کومونومرهای طرح جاری | 46 |
| شکل 1-3: سنتز 2،2-دی‌نفتیل-4،4-دی‌نیتروبنزین با واکنش جفت‌شدن سوزوکی | 58 |

- شکل 3-2: تهیه ی پلیمر با واکنش سوزوکی..... 59
- شکل 3-3: سنتز 2،2 -دی فنیل - 4،4-دی نیترودی فنیل اتر (PNPE)..... 60
- شکل 3-4: طیف FT-IR 2،2 -دی فنیل -4،4-دی نیترودی فنیل اتر (PNPE)..... 60
- شکل 3-5: طیف $^1\text{H-NMR}$ 2،2 -دی فنیل -4،4-دی نیترودی فنیل اتر (PNPE)..... 61
- شکل 3-6: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ 2،2 -دی فنیل -4،4-دی نیترو دی فنیل اتر (PNPE)..... 62
- شکل 3-7: سنتز 2،2 -دی فنیل - 4،4-دی آمینودی فنیل اتر (PAPE)..... 63
- شکل 3-8: طیف FT-IR 2،2 -دی فنیل - 4،4-دی آمینودی فنیل اتر (PAPE)..... 64
- شکل 3-9: طیف $^1\text{H-NMR}$ 2،2 -دی فنیل -4،4-دی آمینودی فنیل اتر (PAPE)..... 65
- شکل 3-10: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ 2،2 -دی فنیل - 4،4-دی آمینودی فنیل اتر (PAPE)..... 66
- شکل 3-11: سنتز 2،2 -دی فنیل - 4،4- بیس (N- تریملیتوئیل)دی فنیل اتر (PBTPE)..... 67
- شکل 3-12: طیف FT-IR 2،2 -دی فنیل - 4،4- بیس (N- تریملیتوئیل)دی فنیل اتر (PBTPE)..... 67
- شکل 3-13: طیف $^1\text{H-NMR}$ 2،2 -دی فنیل - 4،4- بیس (N- تریملیتوئیل)دی فنیل اتر (PBTPE)..... 68
- شکل 3-14: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ 2،2 -دی فنیل - 4،4- بیس (N- تریملیتوئیل)دی فنیل اتر (PBTPE)..... 70
- شکل 3-15: مکانیسم پلی آمیداسیون به روش فسفریلاسیون..... 71
- شکل 3-16: تهیه پلیمرها به روش فسفریلاسیون..... 72
- شکل 3-17: ساختار چهار پلی (آمید- اتر- ایمید)..... 73
- شکل 3-18: پلاتهای نوعی هوگینس و کرامر..... 75
- شکل 3-19: پلات مارک- هووینک نوعی..... 77
- شکل 3-20: طیف FT-IR پلیمر PBTPE /PAPE..... 78
- شکل 3-21: طیف $^1\text{H-NMR}$ پلیمر PBTPE /ODA..... 79
- شکل 3-22: طیف UV برای پلیمر PBTPE/BEZ..... 81
- شکل 3-23: طیف UV برای پلیمر PBTPE/ ODA..... 81
- شکل 3-24: طیف UV برای پلیمر PBTPE/ BFAPN..... 82
- شکل 3-25: طیف UV برای پلیمر PBTPE/ PAPE..... 82
- شکل 3-26: طیف UV فیلم پلیمر PBTPE/ODA..... 83
- شکل 3-27: طیف UV فیلم پلیمر PBTPE / BFAPN..... 83
- شکل 3-28: طیف UV فیلم پلیمر PBTPE/PAPE..... 84
- شکل 3-29: دیفرکتوگرام XRD پلیمر PBTPE /BEZ..... 85
- شکل 3-30: دیفرکتوگرام XRD پلیمر PBTPE / PAPE..... 85

| | |
|---------|--|
| ۸۸..... | شکل 3-31: ترموگرام TGA برای پلیمر PBTPE /BEZ |
| 88..... | شکل 3-32: ترموگرام TGA برای پلیمر PBTPE/BFAPN |
| ۸۹..... | شکل 3-33: ترموگرام DSC برای پلیمر PBTPE /BEZ |
| 90..... | شکل 3-34: ترموگرام DSC برای پلیمر PBTPE /BFAPN |
| 90..... | شکل 3-35: ترموگرام DSC برای پلیمر PBTPE /PAPE |

فصل اول

مقدمه

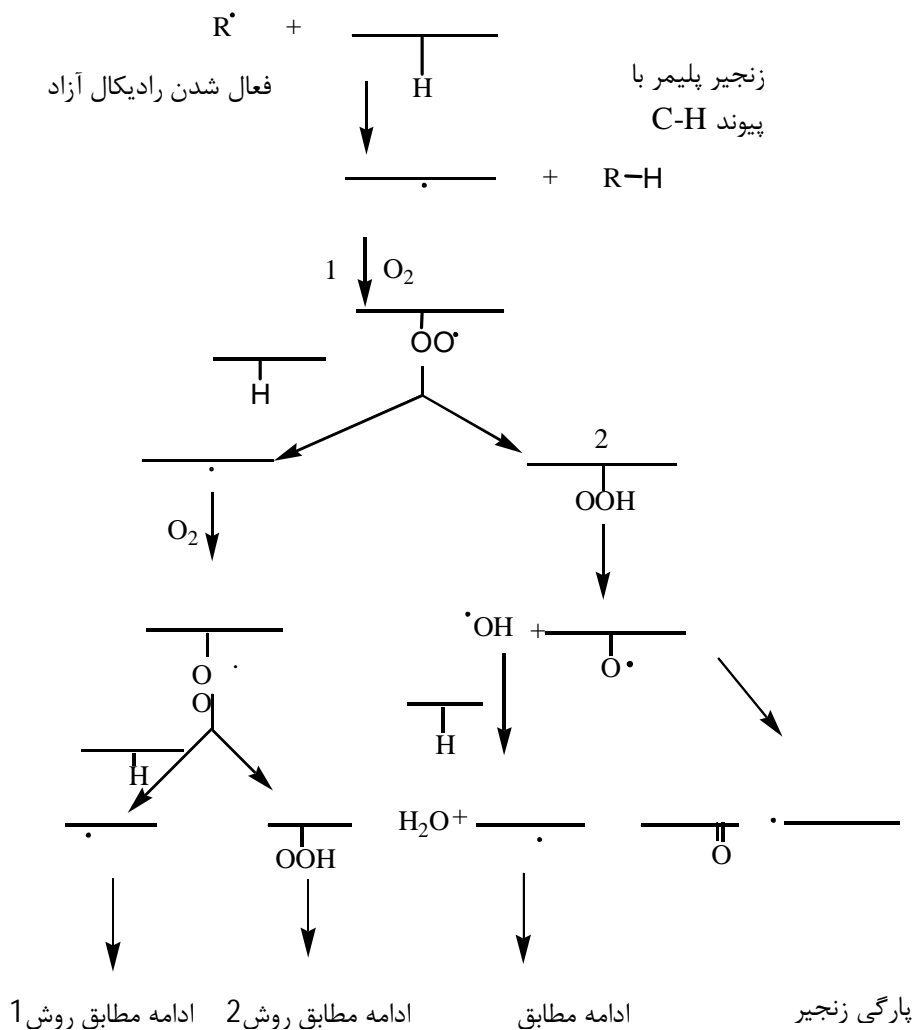
مقدمه

1-1- پلیمرهای گرماتاب

پلیمرهای آلی یکی از فراوان‌ترین گروه‌های موادمند که کاربردهای گسترده‌ای به عنوان پلاستیکها، لاستیکها، الیاف، چسبها و روکشها پیدا کرده‌اند. مزیت این مواد بویژه سادگی شکل-پذیری و همچنین گرانبه‌ای آنها، موجب کاربرد روز افزون آنها شده است به گونه‌ای که روز به روز مورد توجه بیشتر طراحها و مهندسان قرار می‌گیرد [1]. به هر حال بعضی از محدودیت‌های ذاتی این مواد حتی در مراحل اولیه بکارگیری، کاربری آنها را در بعضی از زمینه‌ها محدود ساخته است.

در مقایسه با مواد سنتی به خصوص فلزها، پلیمرهای آلی حساسیت فوق العاده‌ای نسبت به دما دارند؛ به ویژه به علت انعطاف ذاتی آنها در زنجیره مولکولی، نقطه نرمی پایینی دارند. بنابراین در جایی که بیشتر فلزها قبل از رسیدن به نقطه ذوب نرم نمی‌شوند (این نقطه ممکن است 1000°C یا بالاتر باشد)، پلیمرهای معمولی مانند پلی استایرن، پلی اتیلن، پلی وینیل کلراید در حدود 100°C نرم می‌شوند که این امر قابلیت بکارگیری آنها را محدود می‌سازد. نقطه نرمی اندازه‌گیری شده به طور معمول کمی پایین‌تر از T_g در پلیمر بی‌شکل یا بین T_g و T_m برای پلیمرهای کمی بلوری قرار دارد. بنابراین پلیمرهایی نقطه نرمی بالایی دارند که T_m یا T_g بالایی داشته باشند.

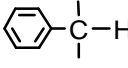

یکی از موارد محدودیت کاربرد پلیمرها در دماهای بالا امکان اکسایش آنها در هواست. این اکسایش به طور معمول از طریق واکنش‌های رادیکال آزاد به پارگی زنجیر پلیمر منجر می‌شود (شکل 1-1).



شکل 1-1: مکانیسم اکسایش حرارتی

تخریب پلیمر موجب شکنندگی آن در رفتار مکانیکی خواهد شد. بیشتر پلیمرهای معمولی با سرعت قابل ملاحظه‌ای در دمای پایین‌تر از 100°C اکسید می‌شوند؛ بنابراین استفاده طولانی از قطعه پلیمری در این دما یا بالاتر از آن به خرابی قطعه منجر خواهد شد. قابلیت اکسایش حرارتی یک پلیمر به مقدار زیادی به استحکام پیوند C-H آن بستگی دارد که طی آن با جدا شدن اتم هیدروژن زنجیر رادیکال آزاد تولید می‌شود. جدول 1-1 نشان دهنده بعضی از مقادیر انرژی گسستگی پیوندهای C-H است. بر اساس این جدول، پیوندهای C-H آروماتیک از آلیفاتیک بسیار پایدارتر هستند و در بین آلیفاتیکها هیدروژنهای نوع سوم، بنزیلی و آلیلی از بقیه فعال‌ترند [2].

جدول 1-1: انرژی گسستگی پیوند کربن-هیدروژن [2].

| نوع | پیوند | انرژی گسستگی KJ/mol |
|----------|---|---------------------|
| نوع اول | -CH ₂ -H | 409 |
| نوع دوم | \curvearrowright C-H | 398 |
| نوع سوم | \Rightarrow C-H | 380 |
| آلیلی | $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{H}$ | 355 |
| بنزیلی |  | 355 |
| آروماتیک |  | 435 |

در غیاب اکسیژن هوا، در ساختار مولکولی بیشتر پلیمرها بر اثر افزایش دما شکستگی ایجاد نمی‌شود. در این حالت تخریب پلیمرها تنها در دمای بالاتر از 300°C انجام می‌شود. البته در این شرایط مقاومت در مقابل تخریب در بیشتر کاربردها نمی‌تواند شادی بخش باشد، چرا که پلیمرها به طور معمول در هوا استفاده می‌شوند. تخریب حرارتی در پلیمرها اولین مرحله آتش-گیری آنهاست. به طور رایج پلیمرهایی با پایداری حرارتی خوب مقاومت خوبی نیز در مقابل آتش دارند.

دامنه وسیع خواص پلیمرها آنها را برای زمینه‌های مختلف کاربردی، مناسب می‌سازد اما متأسفانه بعضی از این کاربردها فقط به علت مقاومت حرارتی کم پلیمرها بسیار محدودند. با توجه به خواص بسیار خوب عایق بودن پلیمرها، آنها را به طور بسیار گسترده‌ای در ساخت محصولات الکتریکی به کار می‌برند. به هر حال لازم است بسیاری از قطعات الکتریکی در دماهای بالا کار کنند؛ به عنوان مثال می‌توان از موتورها الکتریکی و موارد مشابه نام برد. این موارد مصرف، میزان تقاضای پلیمرهای گرماتاب را برای کاربرد به عنوان مواد عایق افزایش می‌دهند. یکی دیگر از ویژگیهای مفید و مهم پلیمرها در مقایسه با دیگر مواد ساختاری، گرانبوی کم و در نتیجه چقرمگی و مقاومت بالای آنهاست، بویژه زمانی که به صورت مواد آمیزه‌ای تقویت شده با الیاف به کار گرفته می‌شوند. این امر موجب بکارگیری آنها در کاربردهای حمل و نقل می‌گردد. کاربرد این مواد بویژه در صنایع هوا-فضا، صنایع نظامی و فضاپیماها، جایی که صرفه‌جویی در وزن بسیار مهم و قیمت مواد در درجه دوم اهمیت قرار می‌گیرد، فراوان است.

در اواخر دهه 1950، برنامه‌های فضایی آمریکا و شوروی سابق زمینه را برای تهیه پلاستیکهای گرماتاب فراهم کرد. به تازگی تولیدکنندگان وسایل نقلیه زمینی نیز می‌کوشند در وزن صرفه جویی کنند و در این راستا مصرف سوخت را با جایگزین کردن قطعات فلزها سنگین با پلاستیکهای سبک پایین می‌آورند. در بسیاری از محصولات، پلاستیکها را به سبب سادگی قالب‌پذیری آنها به شکلهای پیچیده به کار می‌برند که در بیشتر این موارد لازم است پلیمرها گرماتاب باشند. اگرچه کاربردهای الکتریکی و حمل و نقل، بیشترین تقاضا را برای بکارگیری این مواد دارند اما مواد مقاوم در مقابل گرما به طور روز افزون در کاربردهای مختلفی که در آنها مواد در معرض دمای بالای قرار دارند مانند سشوار، اتو، نان برشته کن، آون‌های میکروویو و مواد مشابه به کار برده می‌شوند [3,4].

برای کاربرد در دماهای بالاتر از 100°C و بویژه بالاتر از 150°C انتخاب پلیمری با گرماتابی ذاتی بالا در مقایسه با پلیمری با مواد افزودنی گرماتاب کننده، برتری دارد [5]. همانطور که یادآور شدیم یکی از زمینه‌های کاربرد پلیمرهای گرماتاب صنعت پیشرفته‌ی هوا-فضا است. برنامه‌های فضایی آپولوی آمریکا موجب شد تا به عنوان دستاوردی در اواخر دهه 50 بیشترین تعداد پلیمرها با پایداری حرارتی بالا سنتز شوند. امروز نیز بیشتر صنایع، متقاضی پلیمرهایی با گرماتابی بالا می‌باشند و در سالهای اخیر تعداد قابل ملاحظه‌ای از این پلیمرها به عنوان محصولات تجاری عرضه شده‌اند. تقریباً همه‌ی این پلیمرهای آروماتیکی، دارای حلقه بنزنی‌اند که در طول زنجیر درشت مولکولی تکرار می‌شود. این گونه ساختار نه تنها موجب پایداری خوب حرارتی می‌شود بلکه سختی، سفتی و محکمی مواد را نیز به ارمغان می‌آورد. بنابراین پلیمرهای یاد شده نه تنها به علت ویژگیهای حرارتی بلکه به دلیل رفتار فیزیکی-مکانیکی آنها نیز مورد توجه بوده‌اند. بیشتر این پلیمرها گرمانرم و بنابراین به آسانی قابل فراورش به قطعات پیچیده‌اند. حرکت مهم در مسیر تولید مواد پلاستیکی در خلال 15 سال گذشته در جهت افزایش تقاضا برای مواد با کاربردهای ویژه بوده است. واضح است گسترش تولید این مواد موجب سود بیشتر تولیدکنندگان محصولات پلیمری خواهد شد و بدیهی است با افزایش حجم تولید از زیانهای حاصل نیز تا حدود زیادی کاسته خواهد شد. به هر حال در حال حاضر تعداد زیادی از پلیمرهای جدید مهندسی و مقاوم در برابر گرما تولید شده است و در دسترس مصرف‌کنندگان قرار دارد (جدول 1-2) [6].

جدول 1-2: برخی از پلیمرهای آلی پایدار در برابر گرما

| مرجع | قابلیت تجاری شدن | سال شناسائی | پلیمر |
|---------|------------------|-------------|--|
| 7 | دارد | 1948 | پلی فنیلن سولفاید |
| 8 | دارد | 1961 | پلی بنزایمیدازول |
| - | دارد | 1962 | پلی ایمید بایندر |
| 9,10,11 | دارد | 1963 | پلی ایمید |
| 12, 13 | ندارد | 1964 | پلی کوئینوکسالیین |
| - | دارد | 1965 | پلی ایمیدفیلیم (کاپتون) ¹ |
| 14 | دارد | 1965 | پلی آمید-ایمید |
| 15 | ندارد | 1967 | پلی آریل سولفون |
| 16 | دارد | 1967 | پلی فنیل کوئینوکسالیین |
| 17 | دارد | 1967 | پلی ایمید دارای هگزافلورو پروپیلین |
| 18 | دارد | 1968 | پلی ایمید از ایزوسیانات |
| - | دارد | 1970 | پلی آمیدآروماتیک (کولار) ² |
| 19 | دارد | 1970 | بیس مالیمیدرزین |
| 20 | دارد | 1972 | پلی ایمید PMR-15 |
| 21 | دارد | 1974 | پلی ایمید (ترمید 600) |
| 22 | دارد | 1974 | پلی اترایمید اولتم ³ |
| 23 | دارد | 1975 | پلی ایمید دارای ایندان (ماتریمید) ⁴ |
| 24 | دارد | 1976 | پلی استر بلور مایع |
| 26, 25 | دارد | 1976 | پلی کیتوایمید (LARC-TPI) |
| 28, 27 | ندارد | 1981 | پلی بنزازول (PBT, PBI, PBO) |
| - | دارد | 1985 | پلی ایمیدفیلیم آپیلکس ⁵ |
| - | دارد | 1989 | پلی آریل سولفون |
| 30 | ندارد | 1989 | پلی ایمید از طریق فریدل-کرافت |

¹ Kapton

² Kevlar

³ Ultem

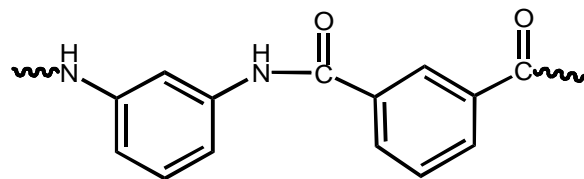
⁴ Matrimid

⁵ Upilex

یک پلیمر گرماتاب باید دارای نقطه نرمی بالا و پایدار در برابر اکسایش حرارتی باشد. با توجه به جدول بالا، عمده پلیمرهای گرماتاب دارای ساختار حلقه‌ای جور یا ناجور بوده و از دسته پلی-ایمیدها می‌باشند [6].

2-1- پلی‌آمیدهای آروماتیک

پلی‌آمیدهای آروماتیک (آرامیدها) در ردیف قدیمی‌ترین پلیمرهای پایدار حرارتی و اولین دسته‌ی پلیمرهای هستند که کاربرد عملی یافته‌اند و شرکت دوپانت از آنها برای تهیه‌ی الیاف نومکس¹ استفاده کرد. نومکس در واقع شامل پلی‌آمید آروماتیک حاصل از متا-فنیلن دی‌آمین و ایزوفتالیک اسید است. وجود نظم در زنجیر اصلی اهمیت خاصی دارد. نقطه ذوب تا حدود 100°C از حالت منظم تا حالت نامنظم تغییر می‌کند [31,32].

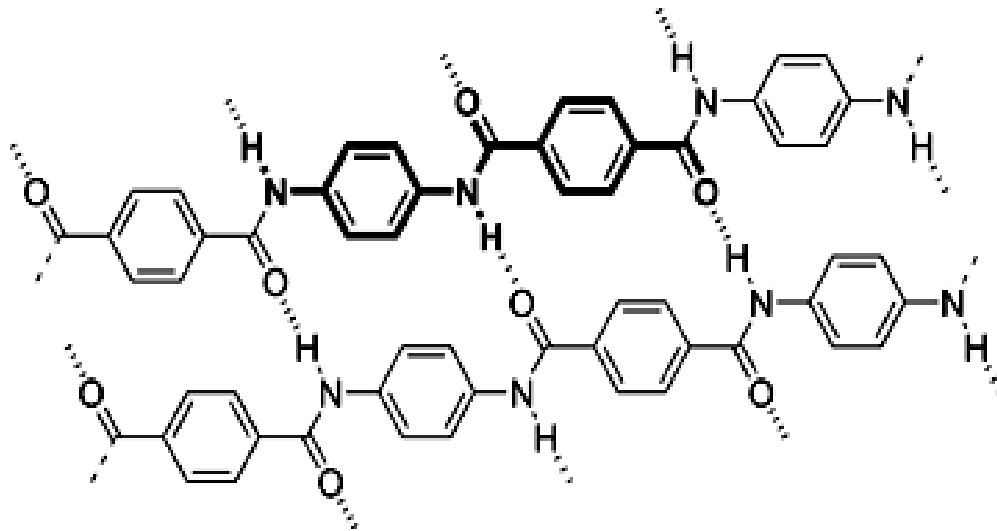


شکل 2-1: ساختار نومکس

اگر جهت‌گیری پارا برای پلی‌آرامید استفاده شود، مدول تا شش برابر بیشتر، ازدیاد طول کمتر، بلورینگی بیشتر، بهبود خواص حرارتی، افزایش مقاومت کششی و کاهش حلالیت پذیری خواهد داشت. محصولی با مشخصات فوق را شرکت دوپانت² با نام تجاری کولار ارائه کرده است (شکل 3-1). این مواد به عنوان تقویت‌کننده‌های تایر، کامپوزیتها، عایقهای الکتریکی، بالشتکها و ... استفاده می‌شود [33-39].

¹ Nomex

² Dupont

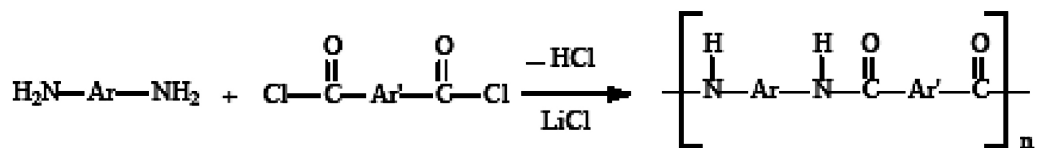


شکل 1-3: ساختار کولار

1-2-1- روشهای سنتز پلی آمیدهای آروماتیک

پلی آمیدهای آروماتیک با روش هایی متعدد سنتز می شوند که به اختصار به چند مورد از آنها اشاره می شود [43-46].

پلیمریزاسیون تراکمی دی آمین آروماتیک و دی اسید کلرید آروماتیک: از این نوع واکنش می توان به واکنش بین پارا- فنیلن دی آمین و ترفتالوئیل کلرید در یک حلال قطبی آروماتیک آمیدی مثل NMP و کاتالیزور نمک فلزی مثل لیتیم کلرید (سنتز کولار)، همچنین واکنش بین متانیلن دی آمین و ایزوفتالوئیل کلرید در شرایط بالا (سنتز نومکس) اشاره کرد.



پلیمریزاسیون ترکیبات دی استامید آروماتیک با دی کربوکسیلیک اسید آروماتیک: معادله شیمیایی زیر این روش تهیه را نشان می دهد: