

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



گروه شیمی

پایان نامه دکتری شیمی آلی

تهیه و بررسی خواص نانوکامپوزیت های پلیمری مقاوم گرمایی تقویت شده با

لایه های سیلیکاتی بر پایه بی فنیل تتراکربوکسیلیک دی انیدرید

توسط:

اکرم فیضی

استاد راهنما:

دکتر خلیل فقیهی

استاد مشاور:

دکتر علیرضا کریمی

دانشگاه اراک

شهریور ۹۲

به نام خدا

تهیه و بررسی خواص نانوکامپوزیت های پلیمری مقاوم گرمایی تقویت شده با لایه های سیلیکاتی بر پایه بی فنیل تتراکربوکسیلیک دی انیدرید

توسط:

اکرم فیضی

ارایه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه دکتری

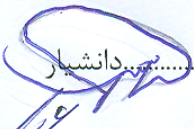
در رشته:

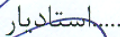
شیمی (گرایش آلی)

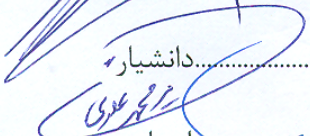
دانشگاه اراک

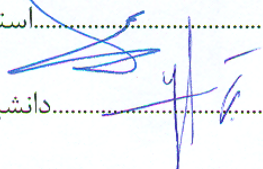
اراک- ایران

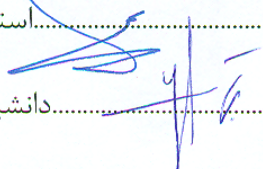
ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه:.....

دکتر خلیل فقیهی (استاد راهنما و رئیس کمیته):.....  
دانشیار

دکتر علیرضا کریمی (استاد مشاور):.....  
استادیار

دکتر میر محمد علوی (دانشگاه بین المللی امام خمینی):.....  
دانشیار

دکتر علیرضا صلابت (دانشگاه اراک):.....  
استاد

دکتر ابوالفضل براتی (دانشگاه اراک):.....  
دانشیار

شهریور ۱۳۹۲

آنان که همچون شمع‌ی روشنی بخش زندگی شدند آنان که بهترین

برایم خواستند و بهترین برایم هستند:

چشمه‌های جوشان محبت، جلوه‌های مهر و عطوفت، لبخند‌های پر

مهر زندگی

تقدیم به پدر و مادر عزیزم و همسر مهربانم



## تشکر و قدردانی:

با سپاس فراوان از راهنمایی‌ها و زحمات استاد محترم و گرانقدر جناب آقای دکتر خلیل فقیهی که از ابتدای راه و طی انجام این تحقیق، با راهنمایی‌های خود مرا در نگارش این اثر یاری نمودند و جناب آقایان دکتر محمد علوی، دکتر علیرضا صلابت و دکتر ابولفضل براتی که زحمت داوری این اثر را بر عهده گرفته‌اند، همچنین قدردانی و تقدیر از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر علیرضا کریمی، استاد محترم مشاور، که با هدایت و راهنمایی‌های بی‌دریغشان یاری‌ام نمودند.

این پایان‌نامه تحت حمایت مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه اراک با شماره قرارداد ۹۱/۴۱۶۶ در تاریخ ۹۱/۰۴/۱۹ انجام شده است.

## چکیده:

یک سری جدید از پلی آمید-ایمیدهای با کارایی بالا به روش محلول تهیه شدند، در ابتدا دی اسیدهای  $N,N'$ - $(4,4'$ -کربونیل دی فتالوئیل)-بیس-L-آمینو اسیدهای  $(3a-f)$  با موفقیت تهیه شدند، سپس پلی آمید-ایمیدهای جدید مقاوم گرمایی  $(17a-f)$  و  $(18a-f)$  توسط دی آمین های جدید  $(9)$  و  $(12)$  در حضور TPP/NMP/Py تهیه و خصوصیات آن ها مورد بررسی قرار گرفته است.

در ادامه کار، تهیه و بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت های پلی ایمید/ارگانوکلاهی بر پایه فنیلن تترا کربوکسیلیک دی انیدرید و دی آمین  $1,4$ - $($ بیس پارا آمینو فنوکسی $)$  اتان به روش پلیمریزاسیون درجا انجام شد. سپس تهیه و بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت های پلی ایمید/ارگانوکلاهی بر پایه فنیلن تترا کربوکسیلیک دی انیدرید و  $2,5$ -بیس  $(4$ -آمینوبنزیلیدین)سیکلوپنتانون به روش پلیمریزاسیون درجا انجام شد. سپس تهیه و بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت های پلی  $($ آمید-ایمید $)$ /ارگانوکلاهی بر پایه  $N,N'$ - $(4,4'$ -دی فتالوئیل)-بیس-L- $\alpha$ -آمینو فنیل استیک اسید و  $1,4$ -بیس  $($ پارا آمینو فنوکسی $)$  اتان به روش محلول انجام شد. ساختار و خواص تمامی ترکیبات به روش طیف سنجی FT-IR و  $^1H$ -NMR و همچنین آنالیز عنصری، ویسکوزیته درونی و تست حلالیت مورد بررسی قرار گرفت. ساختار نانوکامپوزیت های پلیمری با روش پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری تایید شدند. همچنین خواص گرمایی پلیمرها و نانوکامپوزیت های پلیمری نیز توسط تکنیک TGA مورد بررسی قرار گرفت.

**کلید واژه:** پلیمرهای با کارایی بالا، نانوکامپوزیت پلیمری، ارگانوکلاهی.

## فصل اول-مقدمه و تاریخچه

- ۱-۱- پلیمرهای با کارایی بالا..... ۲
- ۲-۱- پلی آمیدها..... ۳
- ۱-۲-۱- خواص پلی آمیدها..... ۳
- ۲-۲-۱- روش های تهیه پلی آمیدها..... ۴
- الف- واکنش دی اسیدکلراید با دی آمین..... ۴
- ب- واکنش پلیمر شدن تراکمی دی آمین با دی اسید..... ۵
- ج- واکنش دی استر با دی آمین..... ۵
- د- واکنش دی اسید با دی ایزوسیانات..... ۵
- و- واکنش تراکم لاکتام ها..... ۶
- ۱-۳-۲- کاربرد پلی آمیدها..... ۶
- ۳-۱- پلی ایمیدها..... ۷
- ۱-۳-۱- خواص پلی ایمیدها..... ۸
- ۲-۳-۱- روش های تهیه پلی ایمیدها..... ۹
- ۱-۳-۳- ماهیت و مکانیسم واکنش دی آمین و دی انیدرید..... ۹
- الف- سنتز دو مرحله ای..... ۹
- ۱- تشکیل پلی آمیک اسید..... ۹
- ۲- حلقه ای شدن پلی آمیک اسید..... ۱۰
- ب- سنتز یک مرحله ای پلی ایمید..... ۱۲
- ۱-۳-۳- برخی از روش های دیگر تهیه پلی ایمید ها..... ۱۳
- الف- واکنش بین دی انیدرید و دی ایزو سیانات..... ۱۳
- ب- واکنش بین تتراکربوکسیلیک اسید و دی آمین..... ۱۳
- ۱-۳-۴- کاربردهای پلی ایمیدها..... ۱۴
- ۱-۴- مقایسه خواص پلی آمیدها و پلی ایمیدها..... ۱۴
- ۱-۵-۱- خواص پلی (آمید-ایمید) ها..... ۱۴
- ۱-۵-۲- روش های تهیه پلی (آمید-ایمید) ها..... ۱۶
- ۱- روش های سنتزی بر مبنای سنتز حد واسط پلی آمیک اسید..... ۱۶
- ۲- پلیمر شدن تراکمی با استفاده از دی آمین های سایلیل دار شده..... ۱۷
- ۱-۳-۵- کاربردهای پلی (آمید-ایمید) ها..... ۱۹
- ۱-۶- مقایسه خواص پلی آمیدها، پلی ایمیدها و پلی (آمید-ایمید) ها..... ۱۹
- ۱-۷- نانو چیست؟..... ۲۰
- ۱-۸- نانوتکنولوژی..... ۲۰
- ۱-۹- نانوکامپوزیت ها و اجزاء تشکیل دهنده آن..... ۲۰
- ۱-۱۰- انواع نانوکامپوزیت ها..... ۲۱
- ۱-۱۰-۱- نانوکامپوزیت ها بر اساس ماده زمینه آن ها..... ۲۱

۲۲	۱-۱-۱۰-۱- نانو کامپوزیت‌های زمینه پلیمری
۲۳	۲-۱-۱۰-۱- نانو کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی
۲۳	۳-۱-۱۰-۱- نانو کامپوزیت‌های زمینه فلزی
۲۴	۲-۱۰-۱- نانو کامپوزیت‌ها بر اساس ساختار مواد تقویت کننده
۲۴	۱۱-۱- نانو کامپوزیت‌های زمینه پلیمری حاوی نانولایه‌ها
۲۵	۱۲-۱- انواع مختلف نانو کامپوزیت‌های پلیمر- سیلیکات لایه‌ای
۲۷	۱۳-۱- بررسی ساختار و خواص سیلیکات‌های لایه‌ای
۲۸	۱۴-۱- لایه‌های سیلیکات اصلاح شده با مواد آلی
۳۰	۱۵-۱- روش‌های تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری
۳۰	۱-۱۵-۱- روش محلول
۳۱	۲-۱۵-۱- پلیمریزاسیون درجا
۳۲	۳-۱۵-۱- روش اختلاط مذاب
۳۲	۱۶-۱- مزایا و معایب نانو کامپوزیت‌ها
۳۳	۱۷-۱- برخی کاربردهای مهم نانو کامپوزیت‌ها
۳۴	۱۸-۱- اهمیت موضوع
۳۴	۱۹-۱- هدف تحقیق
۳۴	۲۰-۱- روش تحقیق
۳۵	۲۱-۱- مراحل تحقیق
۳۵	۲۲-۱- ساختار پایان نامه

## فصل دوم- مروری بر پیشینه تحقیق

۳۷	۷-۱- مروری بر کارهای پژوهشی در زمینه پلیمر های با کارایی بالا
۴۰	۱۹-۱- مروری بر پژوهش های انجام شده در زمینه پلیمر-نانو کامپوزیت های سیلیکاتی

## فصل سوم- بخش تجربی

۵۱	۳-۱- مواد مصرفی
۵۱	۳-۲- دستگاهها و تجهیزات
۵۲	۳-۳- تهیه مونومرها
۵۲	۳-۳-۱- تهیه $N',N$ - (۴،۴-کربونیل دی فتالوئیل)- بیس- L- آمینو اسید های (۳a-f)
۵۶	۳-۳-۲- تهیه $N',N$ - (۴،۴-دی فتالوئیل)- بیس- L- $\alpha$ - آمینو فنیل استیک اسید (۵g)
۵۷	۳-۳-۳- تهیه ۵،۲- بیس (۴- آمینوبنزیلیدین) سیکلوپنتانون (۹)
۵۷	الف- تهیه ۵،۲- بیس (۴- نیترو بنزیلیدین) سیکلوپنتانون (۸)
۵۸	ب- تهیه ۵،۲- بیس (۴- آمینوبنزیلیدین) سیکلوپنتانون (۹)
۵۹	۳-۳-۵- تهیه ۵،۱- بیس (۴- آمینو فنیل) پنتا- ۱،۴- دی ان- ۳- اون (۱۲)



- الف- تهیه ۵،۱-بیس(۴- نیترو فنیل)پنتا-۱،۴-دی ان-۳-اون (۱۱)..... ۵۹
- ب- تهیه ۵،۱-بیس(۴- آمینو فنیل)پنتا-۱،۴-دی ان-۳-اون (۱۲)..... ۶۰
- ۳-۳-۶-۱،۴-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان (۱۶)..... ۶۱
- الف) تهیه ۱،۴-بیس (پارا نیترو فنوکسی) اتان (۱۵)..... ۶۱
- ب): تهیه ۱،۴-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان (۱۶)..... ۶۲
- ۳-۴- تهیه پلیمرها..... ۶۳
- ۳-۴-۱- تهیه و بررسی خصوصیات پلی(آمید-ایمید)های مقاوم حرارتی بر پایه  $N',N$ - $(4',4)$ -کربونیل دی فتالوئیل-بیس-L..... ۶۳
- ۳-۴-۲- تهیه و بررسی خصوصیات پلی(آمید-ایمید)های جدید مشتق شده از  $N',N$ - $(4',4)$ -کربونیل دی فتالوئیل-بیس-L..... ۶۳
- ۳-۴-۳- تهیه و بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت های پلی ایمید/ارگانوکلاهی بر پایه فنیلن تترا کربوکسیلیک دی انیدرید و ۱،۴-..... ۶۷
- بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان به روش پلیمریزاسیون درجا..... ۷۰
- ۳-۴-۱- تهیه پلی ایمید (۲۰)..... ۷۰
- ۳-۴-۲- تهیه و آماده سازی ارگانوکلاهی (۲۳)..... ۷۰
- ۳-۴-۳- سنتز نانوکامپوزیت ۱٪ (۲۴a) به روش پلیمریزاسیون درجا..... ۷۲
- ۳-۴-۴- سنتز نانوکامپوزیت های ۳٪، ۵٪ و ۱۰٪ (۲۴b-d) به روش پلیمریزاسیون درجا..... ۷۳
- ۳-۴-۴- تهیه و بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت های پلی ایمید/ارگانوکلاهی بر پایه فنیلن تترا کربوکسیلیک دی انیدرید و ۲ و ۵-..... ۷۳
- بیس(۴-آمینوبنزیلیدین) سیکلوپنتانول به روش پلیمریزاسیون درجا..... ۷۴
- ۳-۴-۱- تهیه پلی ایمید (۲۶)..... ۷۴
- ۳-۴-۲- تهیه و آماده سازی ارگانوکلاهی (۲۸)..... ۷۴
- ۳-۴-۳- سنتز نانوکامپوزیت های ۱٪، ۳٪، ۵٪ و ۱۰٪ (۲۹a-d) به روش پلیمریزاسیون درجا..... ۷۵
- ۳-۴-۵- تهیه و بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت های پلی (آمید-ایمید)/ارگانوکلاهی بر پایه  $N',N$ - $(4',4)$ -کربونیل دی فتالوئیل-بیس-L- $\alpha$ -آمینو فنیل استیک اسید و ۱،۴-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان به روش محلول..... ۷۶
- ۳-۴-۱-۵- تهیه پلی آمید-ایمید..... ۷۶
- ۳-۴-۲-۵- تهیه و آماده سازی ارگانوکلاهی (۳۲)..... ۷۷
- ۳-۴-۳-۵- سنتز نانوکامپوزیت ۱٪ (۳۳a) به روش محلول..... ۷۸
- ۳-۴-۴-۵- سنتز نانوکامپوزیت های ۳٪، ۵٪ و ۱۰٪ (۳۳b-d) به روش محلول..... ۷۹

## فصل چهارم- بحث و نتیجه گیری

- ۴-۱- تهیه مونومرها..... ۸۲
- ۴-۱-۱- تهیه  $N',N$ - $(4',4)$ -کربونیل دی فتالوئیل-بیس-L-آمینو اسید های (۳a-f)..... ۸۲
- ۴-۱-۲- تهیه  $N',N$ - $(4',4)$ -دی فتالوئیل-بیس-L- $\alpha$ -آمینو فنیل استیک اسید (۵g)..... ۸۴
- ۳-۱-۱-۳- تهیه ۲،۵-بیس (۴-آمینوبنزیلیدین)سیکلوپنتانول (۹)..... ۸۵
- الف- تهیه ۲،۵-بیس (۴-نیترو بنزیلیدین)سیکلوپنتانول (۸)..... ۸۵
- ب- تهیه ۲،۵-بیس (۴-آمینوبنزیلیدین)سیکلوپنتانول (۹)..... ۸۷

- ۸۸-۱-۴-۵-تهیه ۱،۵-بیس(۴-آمینو فنیل)پنتا-۱،۴-دی ان-۳-اون (۱۲).....
- الف-تهیه ۱،۵-بیس(۴-نیترو فنیل)پنتا-۱،۴-دی ان-۳-اون (۱۱).....
- ب-تهیه ۱،۵-بیس(۴-آمینو فنیل)پنتا-۱،۴-دی ان-۳-اون (۱۲).....
- ۹۱-۱-۶-تهیه ۱،۴-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان (۱۶).....
- الف-تهیه ۴،۱-بیس (پارا نیترو فنوکسی) اتان (۱۵).....
- ب-تهیه ۴،۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان (۱۶).....
- ۹۳-۲-۴-تهیه پلیمرها.....
- ۱-۲-۴-تهیه و بررسی خصوصیات پلی(آمید-ایمید)های مقاوم حرارتی بر پایه  $N',N$ - (۴،۴-کربونیل دی فتالوئیل)-بیس-L.....
- ۹۳-آمینو اسید ها و ۵۲-بیس(۴-آمینوبنزیلیدین) سیکلوپنتانون (۱۷a-f).....
- الف-تهیه پلیمرهای (۱۷a-f).....
- ب-خصوصیات پلیمرهای (۱۷a-f).....
- ۹۴-۱-حلالیت.....
- ۲-جذب نور UV-Vis.....
- ۳-خصوصیات گرمایی پلی(آمید-ایمید)های (۱۷a) و (۱۷d).....
- ۲-۲-۴-تهیه و بررسی خصوصیات پلی(آمید-ایمید)های جدید مشتق شده از  $N',N$ - (۴،۴-کربونیل دی فتالوئیل)-بیس-L.....
- ۹۷-آمینو اسید ها و ۱،۵-بیس(۴-آمینو فنیل)پنتا-۱،۴-دی ان-۳-اون (۱۸a-f).....
- الف-تهیه پلیمرها (۱۸a-f).....
- ب-خصوصیات پلی(آمید-ایمید)های (۱۸a-f).....
- ۹۸-۱-حلالیت.....
- ۲-جذب نور UV-Vis.....
- ۳-خصوصیات گرمایی پلی(آمید-ایمید)های (۱۸b) و (۱۸d).....
- ۱۰۱-۳-۴-تهیه نانوکامپوزیت های پلیمری.....
- ۱-۳-۴-تهیه بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت های پلی ایمید/ارگانوکلاهی جدید بر پایه فنیلن تترا کربوکسیلیک دی انیدرید و
- ۴،۱-بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان به روش پلیمریزاسیون درجا.....
- الف-تهیه پلی ایمید (۲۰).....
- ب-تهیه و آماده سازی ارگانوکلاهی (۲۳).....
- ج-تهیه نانوکامپوزیت های پلی ایمید-ارگانوکلاهی با مقادیر ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد ارگانوکلاهی (۲۴a-d).....
- د-بررسی طیفی ارگانوکلاهی (۲۳)، پلیمر (۲۰) و نانوکامپوزیت های (۲۴a-d) از طریق طیف سنجی FT-IR.....
- ۱-بررسی طیفی ارگانو کلاهی (۲۳).....
- ۲-بررسی طیفی پلی ایمید (۲۰).....
- ۳-بررسی طیفی نانوکامپوزیت های (۲۴a-d).....
- ۴-بررسی پراش پرتو X ارگانوکلاهی (۲۳) و نانوکامپوزیت های (۲۴a-d).....
- ۵-بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوکامپوزیت های (۲۴a-d).....
- ۶-آنالیز گرمایی پلی ایمید و نانوکامپوزیت های (۲۴a، ۲۴c و ۲۴c).....
- ۲-۳-۴-تهیه و بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت های پلی ایمید/ارگانوکلاهی جدید بر پایه فنیلن تترا کربوکسیلیک دی انیدرید و
- ۲،۵-بیس(۴-آمینوبنزیلیدین)سیکلوپنتانون به روش پلیمریزاسیون درجا.....

۱۰۹	الف- تهیه پلی ایمید (۲۶).....
۱۱۰	ب- تهیه و آماده سازی ارگانوکلای (۲۸).....
۱۱۱	ج- تهیه نانوکامپوزیت های پلی ایمید- ارگانوکلای با مقادیر ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد ارگانوکلای (۲۹a-d).....
۱۱۲	د- بررسی طیفی ارگانوکلای (۲۸)، پلیمر (۲۶) و نانوکامپوزیت های (۲۹a-d) از طریق طیف سنجی FT-IR.....
۱۱۲	۱- بررسی طیفی ارگانو کلای (۲۸).....
۱۱۳	۲- بررسی طیفی پلی ایمید (۲۶).....
۱۱۳	۳- بررسی طیفی نانوکامپوزیت های (۲۹a-d).....
۱۱۴	۴- بررسی پراش پرتو X ارگانوکلای (۲۸) و نانوکامپوزیت های (۲۹a-d).....
۱۱۵	۵- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوکامپوزیت های (۲۹a-d).....
۱۱۵	۶- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوکامپوزیت های (۲۴a-d).....
۱۱۵	۷- آنالیز گرمایی پلی ایمید و نانوکامپوزیت های (۲۹a-d).....
۱۱۷	۳-۴- تهیه و بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت های پلی(آمید- ایمید)/ ارگانوکلای جدید بر پایه N', N- (۴،۴- دی فتالوئیل)- بیس- $\alpha$ -L-آمینو فنیل استیک اسید و ۴،۱- بیس (پارا آمینو فنوکسی) اتان به روش محلول.....
۱۱۷	الف- تهیه پلی (آمید-ایمید) (۳۰).....
۱۱۸	ب- تهیه و آماده سازی ارگانوکلای (۳۲).....
۱۱۹	ج- تهیه نانوکامپوزیت های پلی ایمید- ارگانوکلای با مقادیر ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد ارگانوکلای (۳۳a-d).....
۱۲۱	د- بررسی طیفی ارگانوکلای (۳۲)، پلیمر (۳۰) و نانوکامپوزیت های (۳۳a-d) از طریق طیف سنجی FT-IR.....
۱۲۱	۱- بررسی طیفی ارگانو کلای (۳۲).....
۱۲۲	۲- بررسی طیفی پلی (آمید- ایمید) (۳۰).....
۱۲۲	۳- بررسی طیفی نانوکامپوزیت های (۳۳a-d).....
۱۲۳	۴- بررسی پراش پرتو X ارگانوکلای (۳۲) و نانوکامپوزیت های (۳۳a-d).....
۱۲۴	۵- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوکامپوزیت های (۳۳a-d).....
۱۲۴	۶- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوکامپوزیت های (۳۳a-d).....
۱۲۴	۷- آنالیز گرمایی پلی ایمید و نانوکامپوزیت های (۳۳b، ۳۰ و ۳۳d).....

### فصل پنجم- نتیجه گیری و پیشنهادها

۱۸۵	۱-۵- نتیجه گیری کلی.....
۱۸۵	۲-۵- نوآوری.....
۱۸۶	۳-۵- پیشنهادها.....
۱۸۸	مراجع.....

# فصل اول

## مقدمه و تاریخچه

## ۱- تاریخچه

### ۱-۱- پلیمرهای با کارایی بالا<sup>۱</sup>

از پلیمرهای با کارایی بالا، تعریف‌های متفاوتی شده است. پلیمرهای با کارایی بالا دارای معیارهای ویژه‌ای هستند مانند پایداری در مقابل آتش، استحکام مکانیکی، هدایت بالا، عدم عبوردهی گرما، الکتریسیته یا صدا. این پلیمرها در صنایع مختلفی از علوم ارتباطات تا داروسازی و حمل و نقل استفاده می‌شوند. به علت خواص بسیار ویژه‌ایی که پلیمرهای با کارایی بالا دارند، تقاضا برای استفاده از این نوع پلیمرها بسیار بالاست. این پلیمرها در صنایع تبدیل به قطعاتی می‌شوند که باید در مقابل گرما و آتش پایداری بالایی داشته باشند. پارامترهای بسیاری در کارایی بالای این نوع پلیمرها موثر است که عبارتند از پایداری رزونانسی، تقارن ملکولی، توزیع و وزن ملکولی، ساختار سخت زنجیری، نیروهای بین زنجیرها، وجود افزودنی‌هایی مانند پرکننده‌های معدنی، ارگانوکلاهی‌ها و فلزات [۱].

توسعه پلیمرهای با کارایی بالا مربوط به اواخر دهه ۱۹۵۰ میلادی است که همزمان با توسعه صنایع هوا-فضا و الکترونیک همراه شد. دهه پر بار توسعه پلیمرهای با کارایی بالا، در دهه‌های ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ میلادی است که پلیمرهای مقاوم حرارتی با حلقه‌های هتروسیکلی تهیه شدند. دو مثال عمده از مهمترین این پلیمرها عبارتند از: کولار<sup>۲</sup> ساخته شده توسط دوپونت<sup>۳</sup>، یک الیاف پلی آمید آروماتیک، و آلتیم<sup>۴</sup> ساخته شده توسط جنرال الکتریک<sup>۵</sup>، یک پلی اتر-ایمید ترموپلاست. پلیمرهای بسیار دیگری نیز در این مدت تهیه شده‌اند [۲].

پلی آمیدها و پلی ایمیدها، جزء پلیمرهای با کارایی بالا هستند که به علت خواص ویژه پایداری گرمایی و مکانیکی است که آنها را برای استفاده در تکنولوژی‌های پیشرفته آماده می‌کند. امروزه، تقاضای زیادی برای استفاده از آنها برای جایگزینی فلزات یا سرامیک‌ها در کالاهای روزمره و یا حتی به عنوان موادی برای ابزارهای

---

۱. High-performance polymers

۲. Kevlar

۳. Dupont

۴. Ultem

۵. General Electric

جدید، وجود دارد [۳].

## ۱-۲- پلی آمیدها

این خانواده از پلیمرها در پی تلاش‌های شیمیدان آمریکایی والاس- هیوم کاروتز و همکارانش در شرکت دوپونت برای تولید الیاف سنتزی در سال ۱۹۳۴ میلادی ساخته شد [۴]. شرکت دوپونت نام تجاری نایلون را بر روی پلی آمیدها گذاشت و نایلون اولین بار در ۲۷ اکتبر سال ۱۹۳۸ میلادی به عموم معرفی شد [۵]. همه پلی آمیدهای آروماتیک به علت داشتن خواص ویژه گرمایی و مکانیکی به عنوان پلیمرهای با کارایی بالا به حساب می‌آیند. این خواص ویژه ناشی از ساختار آروماتیکی و آمیدی است که باعث می‌شود، زنجیرهای ماکروملکولی از طریق پیوندهای هیدروژنی قوی با یکدیگر برهمکنش‌های موثری داشته باشند. این پیوندها ایجاد یک ساختمان کریستالی محکم می‌کند.

### ۱-۲-۱- خواص پلی آمیدها

پلی آمیدها به دلیل توانایی تشکیل شبکه قوی پیوند هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمری، بلورینگی، مقاومت مکانیکی، فیزیکی، شیمیایی و حرارتی بالایی دارند. پایداری حرارتی و مکانیکی پلی آمیدهای آروماتیک نسبت به پلی آمیدهای آلیفاتیک بیشتر و حلالیت آن‌ها در حلال‌های آلی کمتر است [۶]. انواع کاملاً آروماتیک پلی آمید (آرامید) خواص حرارتی و مکانیکی فوق العاده‌ای را از خود نشان می‌دهند [۷]. در سال ۱۹۵۶ میلادی شرکت دوپونت فیبرهای پلی آمید آروماتیک کولار<sup>۷</sup> و نومکس<sup>۸</sup> را که به ترتیب، پلی (پارا فنیلن ترفتالامید) (a) و پلی (متا فنیلن ایزو فتالامید) (b) می‌باشند، به صورت تجارتي ساخت. این فیبرها دارای پایداری حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بسیار بالایی بوده و قابلیت احتراق پایینی دارند [۸]. کولار از جمله پلی آمیدهای بسیار مقاوم و با بلورینگی بالا است که مقاومت کششی آن بیش از هفت برابر فولاد برآورد شده است. امروزه از آن در بسیاری زمینه‌ها بهره می‌گیرند، که از جمله‌ی آنها می‌توان در صنعت هوا و فضا، در ساخت بدنه هواپیماهای

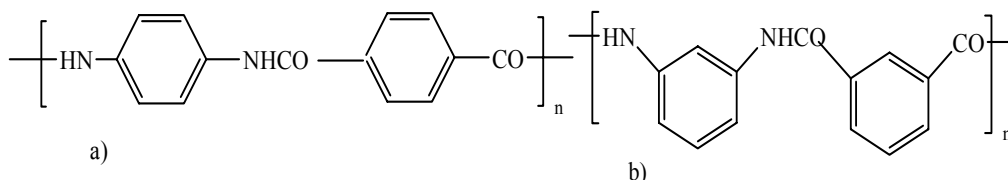
---

۶. Carothers W.H

۷. Kevlar

۸. Nomex

بوئینگ و نیز در ساخت جلیقه های ضد گلوله را نام برد. از نومکس نیز در ساخت قطعات الکترونیکی و نیز به عنوان لباس های ضد حریق استفاده شده است (طرح ۱-۱).

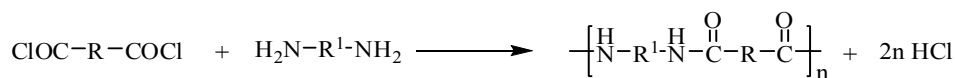


طرح (۱-۱)

### ۱-۲-۲- روش های تهیه پلی آمیدها

عمده ترین روش های سنتز پلی آمیدها در زیر آورده شده است [۹]:

#### الف- واکنش دی اسید کلرید با دی آمین

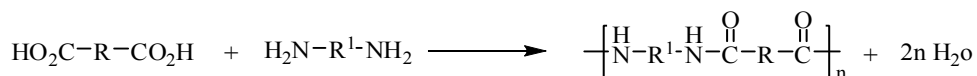


طرح (۲-۱)

رایج ترین روش تهیه پلی آمیدها، واکنش دی کلریدها و دی آمین ها در دمای پایین یا واکنش های تراکمی مستقیم محلول دی اسیدهای آروماتیک با دی آمین ها در دمای بالاست طرح (۲-۱). به طور کلی زمانی این روش ترجیح داده می شود که دی اسید کلرید به راحتی از دی اسید آروماتیک مربوطه قابل تهیه باشد. واکنش پلیمریزاسیون به صورت واکنش بین سطحی<sup>۹</sup> انجام می شود. دو ترکیب اولیه در دو مایع غیر قابل اختلاط که ترجیحا یکی از آنها آب است، حل می شوند. فاز آبی حاوی دی آمین است و از یک باز معدنی برای خنثی سازی محصول جانبی اسید استفاده می شود. فاز دیگر شامل دی اسید کلرید در حلال های آلی مانند دی کلرومتان، تولوئن یا هگزان است.

۹ . Interfacial reaction

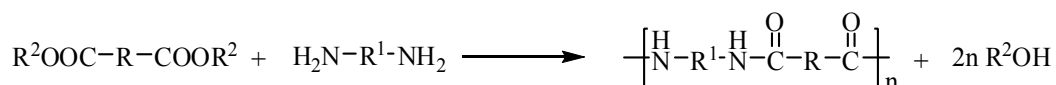
ب- واکنش پلیمرشدن تراکمی مستقیم دی آمین و دی اسید



طرح (۳-۱)

اگر نتوان براحتی دی اسید کلرید را از دی اسید مربوطه به دست آورد و یا با مقدار کم تولید شود، که می تواند به علت حساس بودن به رطوبت و یا حساس بودن به گرما باشد، تراکم مستقیم بین دی اسید های آروماتیک و دی آمین ها انجام می شود. این روش توسط یامازاکی<sup>۱۰</sup> و همکارانش گسترش داده شد و البته کمتر برای اهداف تجاری به کار گرفته شده است طرح (۳-۱).

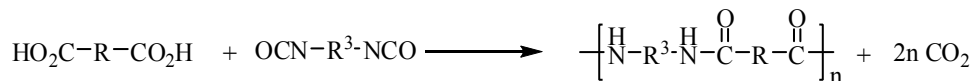
ج- واکنش دی استر با دی آمین



طرح (۴-۱)

یکی دیگر از روش های تهیه پلی آمیدها، آمینولیز دی استرهای فعال می باشد. اگر دی استرها به حد کافی واکنش پذیر باشند پلیمر شدن در دمای اتاق انجام می گیرد طرح (۴-۱).

د- واکنش دی اسید با دی ایزوسیانات



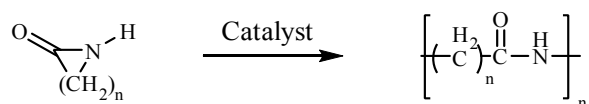
طرح (۵-۱)

<sup>۱۰</sup>. Yamazaki



از میان روش های متفرقه ای که برای تهیه پلی آمیدها وجود دارند می توان گفت این روش تنها روشی است که استفاده گسترده تجاری دارد. روش مفید و موثر دیگری که برای تهیه پلی آمیدها مورد استفاده قرار می گیرد، واکنش تراکمی دی ایزوسیاناتها و دی کربوکسیلیک اسیدها می باشد. دی کربوکسیلیک اسید به پیوند دو گانه نیتروژن-کربن اضافه می شود و انیدرید ناپایدار را در ابتدا تولید می نماید که بعد از کربوکسیل زدایی تبدیل به پلی آمید می گردد. مزیت این روش برای تهیه نایلون (پلی آمیدها) در مقایسه با دی آمین ها، حلالیت بهتر ایزوسیانات ها در محیط واکنش و عدم نیاز به معرف متراکم کننده است. تهیه دی کربوکسیلیک اسید با دی ایزوسیانات ها با ساختارهای متفاوت در کارهای تحقیقاتی اخیر به طور فراوان انجام شده است طرح (۱-۵) [۱۰].

#### و- واکنش تراکم لاکتامها



طرح (۱-۶)

پلیمر شدن حلقه گشایی لاکتام ها یک فرآیند مهم تجاری است و دارای اهمیت است طرح (۱-۶) [۱۱].

#### ۱-۲-۳- کاربرد های پلی آمیدها

پلی آمیدهای آلیفاتیک با بخش آلکیل طولانی بطور نسبی تمرکز پیوند هیدروژنی کمی دارند و بنابراین نقطه ذوب آنها نیز پایین می باشد [۱۲]. این پلیمرها ثابت دی الکتریک پایین و میل ترکیبی کمتری با آب در مقایسه با پلی آمیدهای حاوی بخش الکیل کوتاهتر دارند. پلی آمیدهای آروماتیک جزء دسته مواد مقاوم حرارتی با کارایی بالا هستند. بعنوان مثال کولار و نومکس را می توان نام برد که این پلی آمیدها استحکام و مقاومت حرارتی فوق العاده ای دارند [۱۳]. پلی آمیدهای آروماتیک بدلیل زنجیر آمیدی شان پلیمرهای آبدوست<sup>۱۱</sup>

هستند. به همین دلیل، این پلیمرها نمونه های خوبی برای غشاهای نیمه تراوا<sup>۱۲</sup> و به ویژه برای فیلتر شدن ماسه محلول آبکی برای خالص سازی آب هستند. از جمله کاربردهای دیگر آنها می توان به عنوان جایگزین سرامیک یا فلز در صنایع میکروالکترونیک، هوا فضا و خودروسازی اشاره نمود. این پلیمرها همچنین دارای مقاومت شیمیایی بالا، مقاوم در برابر اکسایش، قابلیت اشتعال پایین و تعادل خوب بین خواص مکانیکی و الکتریکی می باشند. با این حال، کاربردهای آنها بخاطر ضعف فرایندپذیری بدلیل دمای ذوب یا نرم شدن بالای ( $T_m$ ) حاصل از بلورینگی و سختی بالا و همچنین حلالیت کم در حلالهای آلی، محدود می شود [۱۴].

تلاشهای زیادی برای افزایش حلالیت پلیمرهای آروماتیک انجام شده است تا از این طریق بتوان فرایندپذیری آنها را آسان تر نمود. از جمله فعالیت های انجام گرفته شده می توان به افزایش یک گروه حجیم آویزان<sup>۱۳</sup> در طول زنجیر پلیمری اشاره نمود که سبب جداسازی زنجیرهای پلیمری و کاهش فشردگی آنها می شود، که در نتیجه حلالیت پلیمر بهبود می یابد. از طرف دیگر با اضافه کردن این گروه ها بلورینگی کاهش می یابد که باعث بهبود خواص حرارتی و مکانیکی می شود. از گروه های حجیم آویزان می توان به آدامانتیل، نوربورنیل، سیکلودودسیل، t-بوتیل سیکلوهاگزیل و گروه های نفتیل اشاره نمود. از جمله گروه های دیگر برای اصلاح این مشکل می توان به گروه های آویزان ایمیدازولی و یا بنزوایمیدازولی اشاره نمود، که بدلیل ایجاد پیوند هیدروژنی قوی در آب، پلی آمیدهای حاصله دارای حلالیت بیشتر، آبدوستی بهتر و دمای تبدیل شیشه ای ( $T_g$ ) بالاتری هستند [۱۵].

الیاف نایلونی از نظر ویژگی دارای خاصیت کششی و الاستیسیته خوبی می باشند و دارای کاربرد وسیعی در تولید ریسمان تایر، قالی، لباس، طناب، به عنوان پلاستیک در ساخت عایق سیم، لوله، زیپها، برس های مو، چرخ دنده ها کاربرد دارند. امروزه از پلی آمیدها برای تهیه غشاهای پلیمری به منظور جداسازی گازها نیز استفاده می شود [۱۶-۱۷].

---

۱۲. Semi Permeable

۱۳. Pendent Group

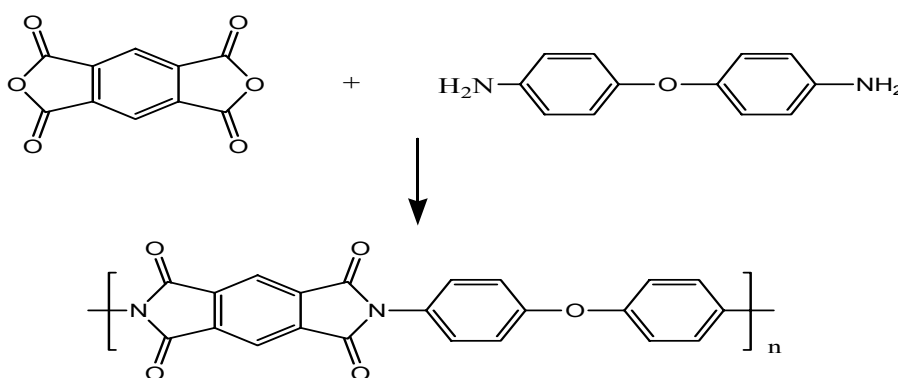
### ۱-۳- پلی ایمیدها

پلی ایمیدها یک گروه مهم از پلیمرهای با کارایی بالا هستند که به علت سختی حلقه ایمیدی [۱۸]، دارای مقاومت حرارتی استثنایی، خواص مکانیکی ممتاز، خواص الکتریکی خوب و دوام بالا می باشند [۱۹].

اولین پلی ایمیدها توسط بوگرت<sup>۱۴</sup> و رنشا<sup>۱۵</sup> در سال ۱۹۰۸ میلادی ساخته شدند. دسته بندی پلی ایمیدها به عنوان گروهی از انواع پلیمرها در سال ۱۹۵۵ میلادی توسط ادواردز<sup>۱۶</sup> با سنتز آنها از ۱، ۲، ۴، ۵- تتراکربوکسی بنزن و دی آمین های آلیفاتیک انجام شد [۲۰].

پلی ایمیدها به عنوان یکی از کاربردی ترین پلیمرهای مقاوم در برابر مواد شیمیایی، حرارت و نور شناخته شده اند. کمپانی "دوپونت"<sup>۱۷</sup> اولین پلی ایمید تجاری، به نام کاپتون<sup>۱۸</sup> را در اوایل دهه ۱۹۶۰ میلادی معرفی کرد که از واکنش تراکمی پیرو ملیتیک دی انیدرید و ۴،۴- دی آمینو دی فنیل اتر ساخته شده بود (طرح ۱-۷).

(۷) [۲۱].



طرح (۷-۱)

۱۴. Bogert

۱۵. Renshaw

۱۶. Edwards

۱۷. Dupont

۱۸. Kapton

### ۱-۳-۱- خواص پلی ایمیدها

وجود ساختار صلب در زنجیر پلی ایمید، باعث افزایش پایداری حرارتی-اکسایشی آن‌ها می‌شود. به دلیل هم صفحه بودن حلقه‌های ایمید و حلقه‌های آروماتیک و وجود اتصال‌های الکترون کشنده و دهنده به طور متناوب، امکان تشکیل کمپلکس انتقال بار<sup>۱۹</sup> وجود دارد. حلقه‌های آروماتیک در زنجیر اصلی پلیمر علاوه بر حفظ تشکیل کمپلکس انتقال بار، ثابت دی الکتریک را کاهش می‌دهند. این خاصیت در صنایع میکروالکترونیکی حائز اهمیت است. در سالهای آخر دهه ۱۹۵۰ میلادی شرکت دوپونت پلی ایمیدها را به صورت تجاری وارد بازار کرد و از آن زمان تا کنون تعداد زیادی از پلی ایمیدها تهیه شده اند. هم اکنون شرکت های زیادی در زمینه تحقیق و تولید پلی ایمیدها فعالاند [۲۲].

### ۱-۳-۲- روش‌های تهیه پلی ایمیدها

واکنش تشکیل ایمید، واکنش کلاسیک پلیمر شدن تراکمی و بنابراین قابل شناسایی با حذف یک مولکول کوچک یا خروج یک محصول جانبی تبخیر شونده است. اغلب در جایی که خارج کردن دقیق و موثر ماده تبخیر شونده جانبی ضروری باشد، محصول جانبی می‌تواند در خلال تولید این پلیمرها اشکال ایجاد کند. برای دست یافتن به پلیمرهای با وزن مولکولی بالا، اغلب کاربرد مونومرهایی با درجه خلوص بالا ضروری است. مونومرهای دو عاملی به کار برده شده تا جای ممکن نباید دارای ناخالصی مونومرهای تک عاملی باشند زیرا این مونومرها به صورت عامل متوقف کننده زنجیر عمل می‌کنند [۲۳].

### ۱-۳-۳- ماهیت و مکانیسم واکنش دی آمین و دی انیدرید

علی رغم نقش واکنش دی آمین- دی انیدرید به عنوان عمومی ترین روش تهیه پلی ایمیدها، این واکنش تا کنون به خوبی بررسی نشده است. واکنش فوق می‌تواند به یکی از روش‌های یک مرحله ای یا دو مرحله ای انجام شود.

---

۱۹. Charge-Transfer Complex