

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

همه‌ی امتیازات این پایان‌نامه به دانشگاه لرستان تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب در مجلات، کنفرانس‌ها یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه لرستان (یا استاد یا اساتید راهنمای پایان‌نامه) و نام دانشجو با ذکر ماخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.

دانشگاه لرستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

عنوان:

سنتز، شناسایی و بررسی حلالیت و خواص گرمایی آمیزه پلی
سیلوکسان‌های جدید با پلی‌آمید

ارائه دهنده:

تهمینه روغنی قهفرخی

استاد راهنما:

دکتر فرحمن حکیم پور

استاد مشاور:

دکتر سعید فرهادی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

بهمن 1391

تقدیم به:

پدر و مادر دلسوز و مهربانم که در تک تک لحظات تحصیلم

مشوق و یاری رسانم بودند

مشکر و قدردانی:

ای بس نباشیم و جهان خواهد بود فی نام زما و فی نشان خواهد بود
زین پیش نبودیم، بودیچ حلل زین پس چونباشیم همان خواهد بود
به امید آنکه پیسمودن مدارج تحصیلی و مراتب علمی ما فرزندان این مرز پر کمر، همراه و هم سنگ با
افزایش سطح معرفت و اخلاق باشد و با عنایات حضرت دوست اوج سعادت ایران و ایرانی را
شاهد باشیم بر خود لازم می دانم که از:
خانواده عزیزم که همیشه مشوق من در راه تحصیل علم بوده اند.
استاد راهنمای بزرگوارم جناب دکتر فرحمن حکیم پور و استاد مشاور کرامی ام جناب دکتر سعید
فرهادی که در طول انجام این پایان نامه نهایت راهنمایی و مساعدت را به اینجانب داشته اند؛
و نیز همه اساتید و دوستانی که همراهی و تعامل با ایشان برایم معنتم بوده است؛ نهایت تشکر و
سپاس گذاری را داشته باشم.

تمینه زوغنی قهفرخی

بهمن 91

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱- پلی آمیدها (Polyamides)
۳	۱-۱-۱- دسته بندی پلی آمیدها:
۶	۱-۱-۲- روشهای تهیه پلی آمیدها:
۶	۱-۲-۱- پلیمریزاسیون تراکمی:
۸	۱-۲-۲- روشهای متفرقه تهیه پلی آمیدها:
۱۰	۱-۳- خواص پلی آمیدها:
۱۳	۱-۴- نایلونها:
۱۴	۱-۴-۱- شیمی نایلونها:
۱۵	۱-۴-۲- ویژگی های نایلونها:
۱۷	۱-۴-۳- هیدرولیز و تخریب:
۱۷	۱-۴-۴- بازیافت نایلونها:
۱۸	۱-۵- نایلون ۶:
۱۹	۱-۵-۱- مکانیسم پلیمریزاسیون:
۲۴	۱-۵-۲- خواص نایلون ۶:
۲۴	۱-۵-۲- کاربردهای نایلون ۶:
۲۴	۲-۱- نانو ساختارهای POSS
۲۸	۲-۱-۱- سنتز ترکیبات POSS:
۲۸	۲-۱-۱-۱- سنتز ترکیبات POSS تک عاملی:
۲۹	۲-۱-۱-۲- سنتز ترکیبات POSS چندعاملی:
۳۰	۲-۲-۱- نانو کامپوزیت های شامل POSS:
۳۲	۲-۲-۱-۱- نانو کامپوزیت های حاوی فازهای دیسپرس POSS عاملدار نشده:
۳۳	۲-۲-۱-۲- نانو کامپوزیت های کوپلیمریزه شده با ساختارهای POSS تک عاملی:
۳۵	۲-۲-۱-۳- نانو کامپوزیت های تقویت شده با ساختارهای POSS چند عاملی:
۳۵	۲-۲-۱-۴- نانو کامپوزیت های VE/POSS:
۳۷	۲-۲-۱-۵- نانو کامپوزیت های Epoxy/POSS:
۴۰	۲-۲-۱-۶- نانو کامپوزیت های PA/POSS:
۴۲	۲-۳-۱- تتراسیلانول فنیل POSS:
۴۳	۳-۱- مقاومت حرارتی پلیمرها:
۴۳	۳-۱-۱- فاکتورهای پلیمرهای مقاوم حرارتی:
۴۶	۳-۱-۲- تجزیه حرارتی:
۴۶	۳-۱-۲-۱- دمای انتقال شیشه: (T_g)
۴۷	۳-۱-۲-۲- دمای ذوب: (M_p)
۴۷	۳-۱-۲-۳- گرما سنجی پویسی تفاضلی (DSC) و تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA):

۴۹ ۱-۳-۲-۴- تجزیه مکانیکی حرارتی (TMA):

۴۹ ۱-۳-۲-۴- تجزیه گرماوزنی (TGA):

فصل دوم: بخش تجربی

۵۲ ۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده:

۵۳ ۲-۲- دستگاهها:

۵۴ ۲-۳- روش‌های آزمایشگاهی:

۵۴ ۲-۳-۱- خشک کردن حلال‌ها:

۵۴ ۲-۳-۱-۱- خشک کردن THF

۵۴ ۲-۳-۱-۲- خشک کردن DMF:

۵۵ ۲-۳-۱- طرز تهیه پیش ماده a:

۵۵ ۲-۳-۲- طرز تهیه پیش ماده b:

۵۶ ۲-۳-۳- طرز تهیه پیش ماده c:

۵۶ ۲-۳-۳- طرز تهیه پلیمر b با استفاده پیش ماده b:

۵۷ ۲-۳-۴- تهیه فرم استری POSS با گروه‌های انتهایی NH_2 :

۵۷ ۲-۳-۴- طرز تهیه نانو ذره POSS و پلیمر b:

فصل سوم: نتایج و بحث

۵۹ ۳-۱- سنتز پلیمر:

۶۰ ۳-۱-۱- طیف‌های IR: (پیوست ۱)

۶۲ ۳-۱-۲- طیف‌های NMR: (پیوست ۲)

۶۲ ۳-۱-۲-۱- تفسیر طیف پیش ماده a: (پیوست ۲)

۶۳ ۳-۱-۲-۲- تفسیر طیف پیش ماده b: (پیوست ۲)

۶۴ ۳-۱-۲-۳- تفسیر طیف پیش ماده c: (پیوست ۲)

۶۵ ۳-۱-۲-۱- تفسیر طیف پلیمر b: (پیوست ۲)

۶۶ ۳-۱-۳- بررسی حلالیت:

۶۸ ۳-۲- تهیه کامپوزیت‌های پلیمر POSS-b

۶۸ ۳-۲-۱- طیف‌های IR: (پیوست ۱)

۷۰ ۳-۲-۲- طیف‌های DSC: (پیوست ۳)

۷۱ ۳-۲-۳- طیف‌های TGA: (پیوست ۴)

۷۴ پیوست ۱

۸۲ پیوست ۲

۹۳ پیوست ۳

۹۷ پیوست ۴

۱۰۱ مراجع:

نام خانوادگی: روغنی قهفرخی	نام: تهمینه
عنوان پایان نامه:	
سنتز، شناسایی و بررسی حلالیت و خواص گرمایی آمیزه پلی سیلوکسان‌های جدید با پلی آمید	
استاد راهنما: دکتر فرحمن حکیم پور	
درجه تحصیلی: استادیار	رشته: شیمی
گرایش: آلی	
استاد مشاور: دکتر سعید فرهادی	
درجه تحصیلی: استاد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	
محل تحصیل (دانشگاه): دانشگاه لرستان	دانشکده: علوم پایه
گروه آموزشی: شیمی	
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۱/۱۱/۳۰	تعداد صفحه: ۱۰۶
کلید واژه‌ها:	
فارسی: پلی آمید ۶، POSS، نانو کامپوزیت، پلیمریزاسیون درجا	
انگلیسی: Polyamide ۶, POSS, Nanocomposite, in-situ Polymerization	
چکیده:	
<p>در این پایان‌نامه ابتدا پلی آمید ۶ با استفاده از یک دای آمین آروماتیک سنتز شد سپس نانو ذره POSS به عنوان یک فیلر و تقویت کننده درون ماتریس پلیمری قرار گرفت و با درصدهای وزنی ۵ و ۱۰ به روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شدند ساختار مورد نظر توسط طیف سنجی FT-IR و طیف سنجی NMR مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج حاکی از سنتز موفقیت آمیز این ساختار داشتند.</p> <p>برای بررسی خواص حرارتی، پلیمر حاصل توسط دستگاه TGA و DSC مورد آنالیز قرار گرفت که نشان دهنده بهبود افزایش مقاومت حرارتی آن و افزایش دمای انتقال شیشه ای Tg می باشد و برای بررسی حلالیت، پلیمر در حلال‌های مختلف تست شد و مشخص شد حلالیت این آمید در مقایسه با آمید‌های مشابه افزایش یافته است.</p>	

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پلی آمیدها (Polyamides)

پلی آمیدها، فرآورده‌های تراکمی هستند که سازه زنجیر خطی آنها یک گروه آمید است. این خانواده از پلیمرها (پلی آمیدها) در پی تلاش‌های کاروترز و همکارانش برای تولید الیاف مصنوعی در اوایل دهه ۱۹۳۰ به وجود آمدند. الیاف حاصل شباهت و استحکامی همانند ابریشم طبیعی داشتند. پلی آمیدها همانند پلی استرهای خطی هستند، (دارای زنجیرهای بلند کربنی با گروه‌های عاملی تکراری می باشند) با این تفاوت که گروه‌های عاملی به جای استر، آمید میباشند. پلی آمیدها مصنوعی هم چنین بسیار شبیه پروتئینها بوده و میتوانند به سادگی به صورت یک فرآورده تراکمی آمینو اسید نمایش داده شوند. تهیه آمینواسیدهای به صورت تجاری مشکلات زیادی به همراه دارد. آنها توسط فرایندهای زیستی در بدن ساخته می شوند، اما چنین فرآیندهایی بسیار پیچیده تر و پرهزینه تر از آن هستند که در شرایط آزمایشگاهی یا تجاری انجام شوند. به همین دلیل، امروزه برای تهیه پلیمرهایی با اتصالات آمیدی از پلیمریزاسیون تراکمی دی آمینها و اسیدهای دو عاملی استفاده میشود این پلیمرها با نام عموم «نایلون» شناخته میشوند.

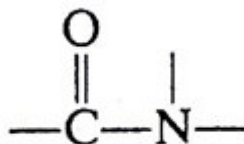
اولین پلی آمیدی که فرآورده‌های تجاری آن در ایالات متحده استفاده شد، نایلون ۶/۶ بود که از اسید آدیپیک و هگزامتیلن دی آمین ساخته شده بود.

سه دسته از مواد را تحت عنوان پلی آمیدها میشناسیم. نایلون ۶/۶ جزو اولین دسته این مواد است. اولین شماره، نشان دهنده تعداد اتمهای کربن و دی آمین و دومین شماره، تعداد اتمهای کربن در دی اسید می باشد آمینهای مصرفی از ۲ تا ۱۰ اتم کربن و اسیدهای مربوط از ۲ تا ۱۸ اتم کربن دارند. این گونه نام گذاری از هر جهت در صنعت پذیرفته شده است و برای همه نایلونها به کار می رود. نایلون ۶/۱۰ هگزامتیلن دی آمین + اسید سباسیک است.

در دومین دسته از پلی آمیدها، پلیمریزاسیون با باز شدن ساختار حلقوی یک مولکول تک حلقه که دارای یک اتصال آمیدی است صورت میگیرد. وقتی که یک مولکول شش کربنه استفاده شود، پلیمر نایلون ۶ نامیده می شود. هر دو این نوع پلی آمیدها مصارف نهایی زیادی در تولید منسوجات و قطعات قالبگیری پلاستیک دارند.

سومین نوع پلی آمید از دو مونومر متیل استرهای اسیدهای چرب سیرنشده با استفاده از روش تراکمی دیلز - آلدردر به دست میآید. در این روش از اسیدهای گرفته شده از روغنهای پنبه، سویا و ذرت استفاده میشود. این اسید استرهای دو عاملی و زنجیر بلند (۳۶C و حتی ۵۴C با اسیدهای سه عاملی شده) بعداً همانند روش تهیه نایلون ۶/۶، با یک دی آمین کوتاه زنجیر واکنش داده میشوند. از این آمیدها به طور گسترده به عنوان پوششهای سطح و چسبها استفاده میشود.

از اتصال مونومرها با پیوندهای پتیدی پلی آمیدها به دست می آیند. به طور کلی پلی آمیدها دارای گروه عاملی آمید هستند که در اسکلت پلیمر به کار رفته است:



این دسته از پلیمرها هم به صورت طبیعی و هم به صورت مصنوعی وجود دارند. نمونه‌های طبیعی آنها پروتئین‌هایی مانند ابریشم و پشم است اما به صورت مصنوعی نیز از سنتز حالت جامد^۱ یا پلیمریزاسیون مرحله‌ای^۲ به دست می آیند مانند نایلون‌ها و آرامیدها. پلی آمیدها به دلیل دوام و استحکام بالایی که دارند معمولاً در منسوجات، خودروها، فرش و لباس های ورزشی به کار می‌روند.

۱-۱-۱- دسته بندی پلی آمیدها:

پلی آمیدها بر اساس ترکیب زنجیر اصلی به انواع زیر دسته بندی می‌شوند:

نوع پلی آمید	زنجیر اصلی	مثال	نمونه های تجاری
پلی آمیدهای آلیفاتیک	آلیفاتیک	PA ^۶ , PA ^{۶۶}	Nylon از شرکت Dupont
پلی فتال آمیدها	نیمه آروماتیک	PA ^{۶T} (هگزامتیلن دی آمین + ترفتالیک اسید)	Trogamid از صنایع Evonic
آرامیدها (پلی آمیدهای آروماتیک)	آروماتیک	پارافنیلن دی آمین + ترفتالیک اسید	Kevlar و Nomex از Dupont, Teijinconex, Technora و Twaron از Teijin

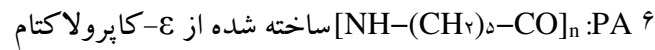
جدول ۱-۱- دسته بندی پلی آمیدها بر حسب ترکیب زنجیر اصلی

۱- solid-phase synthesis

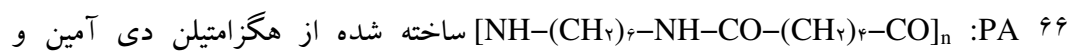
۲- step-growth polymerization

پلی آمیدها بر حسب نوع واحدهای تکرار شونده به انواع زیر تقسیم می شوند:

(۱) هوموپلیمرها:



(۲) کوپلیمرها:

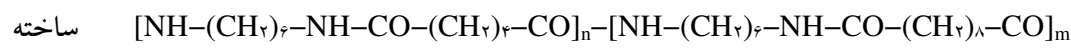


آدیپیک اسید



کاپرولاکتام، هگزامتیلن دی آمین و آدیپیک اسید

PA $\epsilon/\epsilon/\epsilon$



شده از هگزامتیلن دی آمین، آدیپیک اسید و سباسیک اسید^۳

بر اساس بلورینگی پلی آمیدها به صورت زیر طبقه بندی می شوند:

نیمه کریستالی:

بلورینگی پایین: PA ϵ و PA ϵ/ϵ

بلورینگی بالا: مانند PA mXD ϵ ساخته شده از زایلن دی آمین و آدیپیک اسید

1) آمورف (بی شکل): PA ϵ I ساخته شده از هگزامتیلن دی آمین و ایزوفتالیک اسید

به عنوان مثال طبق دسته بندی های ذکر شده PA ϵ/ϵ یک کوموپلی آمید آلیفاتیک نیمه کریستالی

است.

در جدول ۲ پلی آمیدهای تجاری مختلف که به صورت فیبر یا پلاستیک تولید می شوند آورده

شده است:

۳- sebacic acid

Polyamides developed for commercial use ^a		
Structure	Generic and/or common name ^b	Type ^c
	Nylon 6 (polycaprolactam)	F, P
	Nylon 7 [poly(7-heptanoamide)]	F, P
	Nylon 8 (polycapryllactam)	F, P
	Nylon 9 [poly(9-nonanoamide)]	F
	Nylon 11 [poly(11-undecanoamide)]	P
	Nylon 12 (polylauryllactam)	P
	Nylon 46 [poly(tetramethylene adipamide)]	F, P
	Nylon 66 [poly(hexamethylene adipamide)]	F, P
	Nylon 69 [poly(hexamethylene azelamide)]	P
	Nylon 610 [poly(hexamethylene sebacamide)]	P
	Nylon 612 [poly(hexamethylene dodecanedioamide)]	P
	Poly(methylene-4,4'-dicyclohexylene dodecanedioamide)	F
	Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene suberamide)	F
	Poly(<i>m</i> -phenylene isophthalamide)	F
	Poly(<i>p</i> -phenylene terephthalamide)	F
	Poly(2,4,4-trimethylhexamethylene terephthalamide) ^d	P

^a Excluding copolymers.

^b Nylons prepared from lactams are named accordingly; others are prepared by polycondensation.

^c F = fiber, P = plastic.

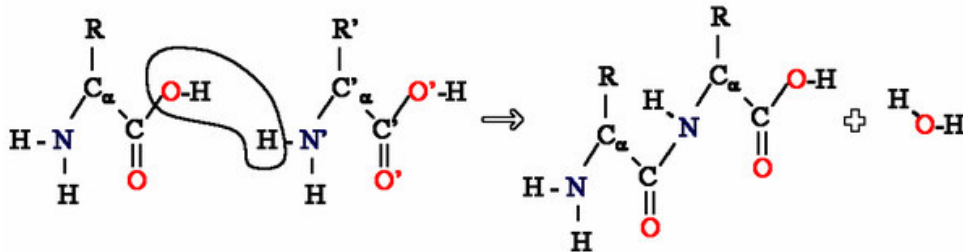
^d The 2,2,4-trimethyl isomer is also used.

۱-۱-۲- روشهای تهیه پلی آمیدها:

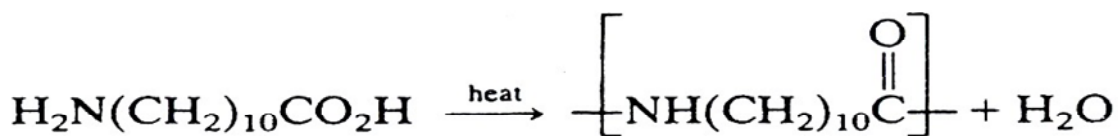
۱-۱-۲-۱- پلیمریزاسیون تراکمی:

از واکنش تراکمی گروه آمینو و گروه کربوکسیل پیوند آمیدی تشکیل می شود که با آزاد شدن یک مولکول کوچک معمولاً آب یا اسید هیدروکلریک همراه است. گروههای آمینو و کربوکسیل می توانند در یک مونومر باشند یا اینکه پلیمر از دو مونومر دو عاملی مختلف ساخته شود که یکی دو گروه آمینو و دیگری دو گروه کربوکسیل دارد.

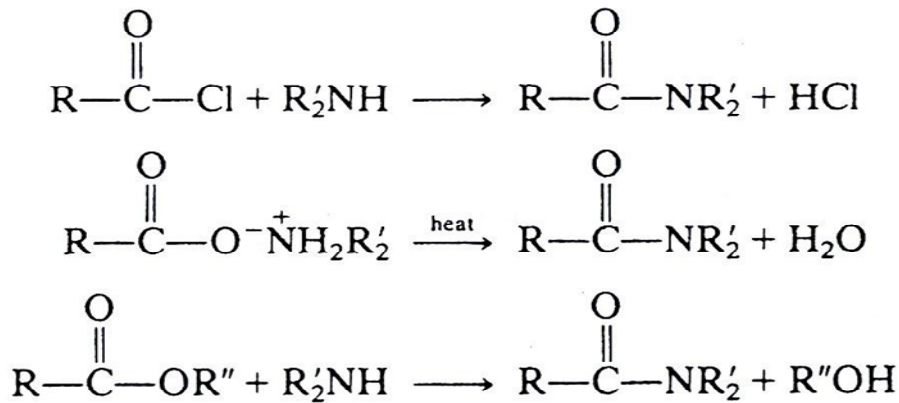
آمینواسیدها نمونه ای از تک مونومرها هستند (اگر اختلاف بین گروههای R در نظر گرفته نشود) که از واکنش بین آنها پلی آمیدها بدست می آیند. بسیاری از این واکنشها پروتئینهای با زنجیره بلند می دهند.



این روش برای پلیمریزاسیون آمینواسیدهایی که دو گروه عاملی آنها حداقل با شش اتم کربن جدا شده اند (برای جلوگیری از حلقوی شدن به لاکتام) به کار می رود مثلاً نایلون ۱۱ از ۱۱-آمینو آندکانوئیک اسید تهیه می شود. نایلون ۷ و ۹ نیز به روش مشابهی تهیه می شوند

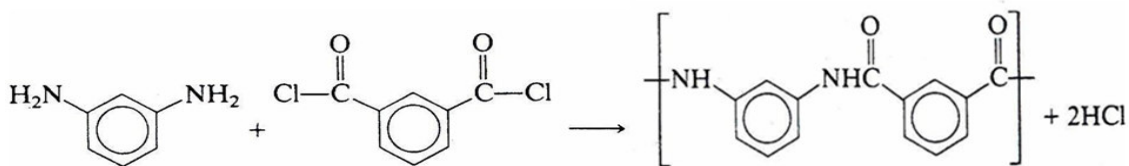


برای تهیه آمیدها معمولاً سه واکنش تراکمی به کار می رود که عبارتند از:
واکنش اسید کلریدها با آمین ها، آبنگیری از نمکهای کربوکسیلیک اسیدها و آمینولیز استرها که کمتر به کار می رود. هر سه روش برای تهیه پلی آمیدها نیز به کار می رود (شکل ۱):



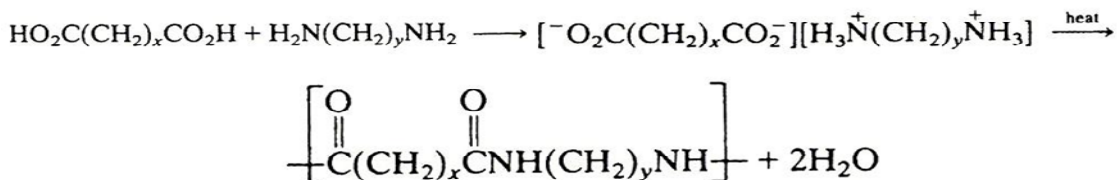
شکل ۱-۱- واکنشهای تراکمی تهیه پلی آمیدها

واکنش اسید کلریدها با آمینها مناسبترین روش تراکمی است ولی به دلیل هزینه بالا تنها برای سنتز پلی آمیدهای آروماتیک (آرامیدها) به کار می رود مثلاً برای تهیه پلی متافیلن ایزوفتالامید (Nomex) از این روش استفاده می شود:



روش تراکمی دیگر برای تهیه پلی آمیدها واکنش مستقیم بین اسید دوظرفیتی و آمین دوظرفیتی است.

این روش نیاز به موازنه استوکیومتری دارد و از طریق حدواسط نمک آمونیوم صورت می گیرد. برای بدست آوردن وزنه‌های مولکولی مناسب پلیمریزاسیون باید در گستره دمایی $280^{\circ}\text{C} - 260^{\circ}\text{C}$ صورت بگیرد.



نایلون 66 و نایلون 46 با این روش تهیه می شوند.

۱-۲-۲-۱-۲- روشهای متفرقه تهیه پلی آمیدها:

در کنار روشهای حلقه‌گشایی و تراکمی که در بالا ذکر شد روش‌های گوناگون دیگری نیز برای تهیه پلی آمیدها وجود دارد که تعدادی از آنها در جدول 3 آورده شده است. یکی از مفیدترین این روشها و تنها روشی که کاربرد گسترده تجاری دارد واکنش دی ایزوسیاناتها با دی کربوکسیلیک اسیدهاست (اولین واکنش در جدول 3).

واکنش دوم که به تازگی اهمیت تجاری پیدا کرده است شامل افزایش نوکلئوفیلی به ایزوسیانات است.

سومین واکنش که واکنش Ritter نامیده می‌شود واکنش پلیمریزاسیون افزایشی دی‌ال‌های نوع سوم به دی‌نیتریل‌ها به کمک کاتالیزور اسیدی است. این روش پلی آمیدهایی با استخلاف روی کربن مجاور نیتروژن آمیدی می‌دهد.

واکنش بعدی واکنشی است که پلی آمید حاوی دی آمینومتان ناپایدار را با وزن مولکولی نسبتاً بالا می‌دهد.

نایلون ۱ از هوموپلیمری شدن ایزوسیانات در حضور کاتالیزور بازی به دست می‌آید (واکنش پنجم).

واکنش ششم پلیمریزاسیون افزایشی مرحله‌ای پلی اکریل آمید در حضور کاتالیزور بازی است که نایلون 3 را می‌دهد.

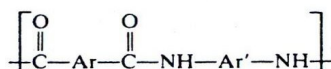
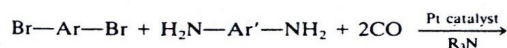
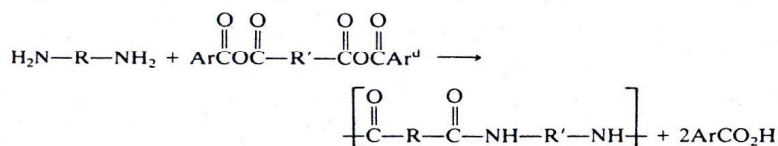
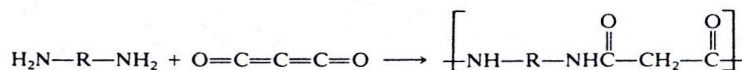
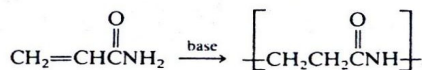
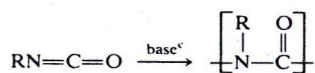
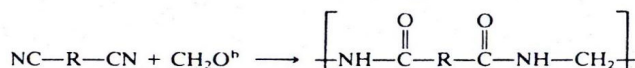
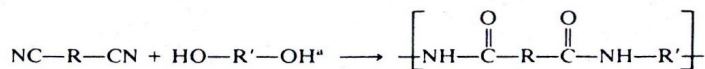
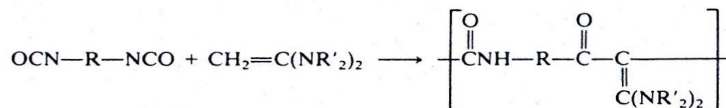
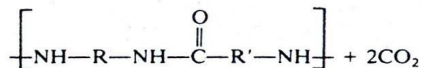
واکنش بعدی افزایش دی آمینها به کربن سابوکسید (C_2O_2) است که پلی مالون آمید می‌دهد.

واکنش هشتم پلیمریزاسیون تراکمی دی آمینها با دی‌انیدریدهاست که به هر دو روش محلول و فازمشترک قابل انجام است.

واکنش آخر روش جالب و جدیدی برای کربونیل دار کردن آرامیدهاست.

Miscellaneous methods of synthesizing polyamides

Reaction



^aBoth OH groups are tertiary.

^bTrioxane is used as the source of CH₂O.

^cTypical bases: RLi, ROLi, RNA, NaCN. Crystalline polymer is obtained at temperatures of -100 to -80°C.

^dAr = 2,4,6-trimethylphenyl.

جدول ۱-۳- روش‌های متفرقه تهیه پلی آمیدها

با توجه به روش‌های تهیه پلی آمیدها به نظر می‌رسد این روش‌ها به زنجیرهای بدون شاخه و مستقیم محدود شوند ولی پلی آمیدهای ستاره‌ای نیز می‌توانند از تراکم دی کربوکسیلیک اسیدها با پلی آمینهای دارای سه یا تعداد بیشتری گروه آمینو تهیه شوند.

۱-۱-۳- خواص پلی آمیدها:

پلی آمیدها همانند پلی استرها از لحاظ ساختاری بسیار متنوعند ولی نقطه ذوب بالاتری نسبت به آنها دارند. علت این امر وجود پیوندهای هیدروژنی بین درشت مولکولهای پلی آمید است برای مثال نایلون ۶۶ در دمای 256°C ذوب می شود در حالی که پلی استر همرده آن، پلی (هگزامتیلن آدیپات) در زیر 60°C ذوب می شود. جدول ۴ نقاط ذوب تقریبی چند پلی آمید خطی آلیفاتیک را نشان می دهد:

Nylon	Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	Nylon	Melting point ($^{\circ}\text{C}$)
3	>320	46	295
4	265	56	230
5	250-270	66	265
6	233	76	220
7	233	68	240
8	200	69	205
9	188	410	236
10	188	510	186
11	190	610	225
12	179	612	212

* Data from J. Zimmerman, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 2 (H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, eds.), Wiley-Interscience, New York, 1988, pp. 515-581.

جدول 1-4- نقاط ذوب تقریبی برخی از پلی آمیدهای خطی آلیفاتیک

در جدول بالا نایلونهای ارائه شده در سمت چپ در واحدهای تکرارشونده یگ گروه آمیدی و نایلونهای ستون راست دو عامل آمیدی دارند. پلی آمیدهای حاوی تعداد کربن زوج بین گروههای آمیدی به دلیل اینکه بهتر می توانند در شبکه بلوری قرار بگیرند نقطه ذوب بالاتری دارند. پلی (آلکیلن ترفتالامیدها) نیمه آروماتیک نیز رفتار مشابهی نشان می دهند. نقطه ذوب تقریبی برخی از آنها در جدول ۵ آورده شده است:

Diamine	Melting temperature ($^{\circ}\text{C}$)
Ethylene	455
Trimethylene	399
Tetramethylene	436
Pentamethylene	353
Hexamethylene	371
Heptamethylene	341

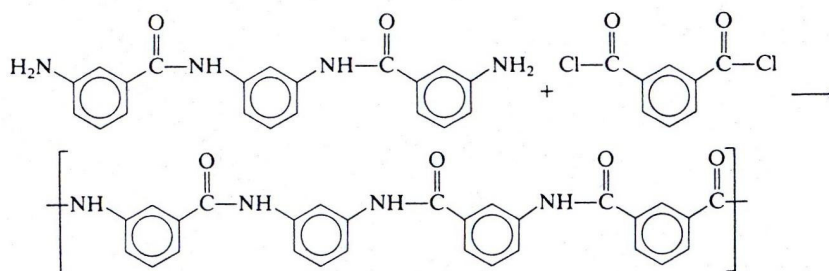
* Data from Frazer.^{34a}

جدول ۱-۵- نقطه ذوب تقریبی برخی از پلی (آلکیلن ترفتالامیدها)

پلی آمیدهای کاملاً آروماتیک دارای اتصال پارا یا متا فیلین نقطه ذوب بالاتر از 400°C دارند در حالی که آرایش اورتو نقطه ذوب پایین تری دارد. همچنین پلیمرهای دارای استخلاف اورتو مقاومت حرارتی کمتری داشته و بیش از ۹۰ درصد از وزن خود را در دمای بین 200°C تا 300°C از دست می دهند. این درحالیست که پلیمرهای متا و پارا استخلافی تا بالاتر از 400°C پایدارند.

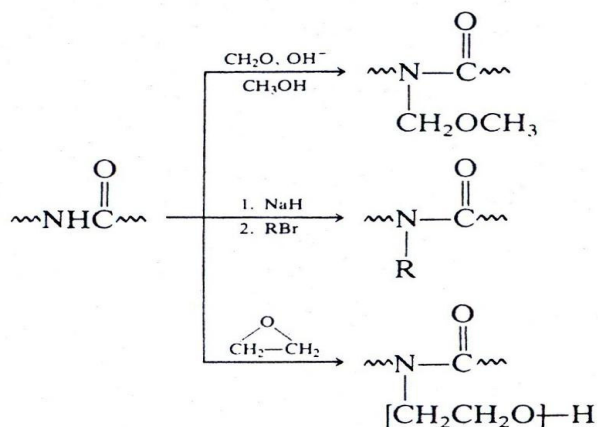
مشکل اصلی پلی آمیدهای تمام آروماتیک که دمای نرم شدگی بالایی دارند (به ویژه آنهایی که واحدهای پارافیلین دارند) حلالیت پایین آنهاست که موجب ایجاد مشکلاتی در شکل دهی به آنها می شود.

یکی از راههای حل این مشکل تهیه کوپلی آمیدهای منظم از طریق واکنش مونومرهای حاوی یک نوع واحدهای تکرارشونده با دی اسید کلریدهاست. برای مثال واکنش زیر تشکیل یک کوپلی آمید منظم حاوی واحدهای متابنزامید و ایزوفتالامید را نشان می دهد. کوپلیمر تصادفی این ترکیب در 300°C ذوب می شود که 100°C پایینتر از کوپلی آمید منظم آن می باشد. به طور کلی کوپلی آمیدهای منظم حلالیت بالاتر و بلورینگی کمتری دارند.



گروههای استخلافی روی اسکلت اصلی پلیمر نقطه ذوب را کاهش می دهند. مثلاً نایلون ۶۶ شامل گروههای متیل در موقعیت آلفا گروه کربوکسیل در دمای 166°C ذوب می شود در حالی که پلیمر بدون استخلاف در 256°C ذوب می شود. همچنین جایگزین کردن نیمی از هیدروژنهای روی اتمهای نیتروژن با گروههای ایزوبوتیل، نقطه ذوب نایلون ۶۱۰ را بیش از 70°C کاهش می دهد.

اگر این استخلافهای روی اتم نیتروژن بزرگ باشند پلیمرها بی شکل می شوند. پلیمری بی شکل با نام تجاری Trogamid T توسط شرکت آلمانی Dynamit Nobel به بازار عرضه شده است. با روشهای مختلفی می توان گروههای استخلافی گوناگون را روی اتم نیتروژن قرار داد که واکنشهای متوکسی متیل دار کردن، آلکیل دار کردن و پلی اتری کردن در شکل ۲ نشان داده شده است. متوکسی متیل دار کردن ۳۶ درصد از نیتروژنهای نایلون ۶۶، نقطه ذوب آن را تا حدود 115°C کاهش داده و حلالیت آن را افزایش می دهد.



شکل 1-2- روش‌های مختلف استخلاف روی اتم نیتروژن پلی‌آمیدها

از دیگر ویژگی‌های مهم پلی‌آمیدها تمایل آنها برای جذب رطوبت از محیط اطراف است و به طور کلی روی آنها اثر پلاستیسیته دارد. بنابراین چون خواص آنها با آب و هوا و جذب رطوبت تغییر می‌کند، بایستی این موضوع در کاربردهای تجاری آنها در نظر گرفته شود. این امر در مورد پلی‌آمیدهای بسیار آبگریز مانند نایلون ۱۱ و ۱۲ اهمیت کمتری دارد.