

الله اعلم
بما نزلنا من
القرآن

وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد
شیمی (گرایش آلی)

پلی (آمید - ایمید) های آروماتیک جدید فلوئوردار بر پایه نفتالن:

سنتز و بررسی خواص

توسط :

سپیده محمد پرست دلشاد

استاد راهنما :

دکتر حسین بهنیا فر

شهریور 1389

به نام خدا

پلی (امید- امید) های آروماتیک جدید فلونوردار بر پایه نفتالن:
سنتز و بررسی خواص

به وسیله:

سپیده محمدپرست دلشاد

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته:

شیمی (گرایش آلی)

از دانشگاه دامغان

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

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

 دکتر سید ابوالفاسم آقاپور، استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور)

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

 دکتر سید ناصر هانسمی، استادیار دانشکده علوم زمین، دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی)

شهریور ماه ۱۳۸۹

پروردگارا

به پیشگاه پاک و مقدرت تقدیرم من دارم
بندگی فقط و فقط تو را بر سر آندی.

افکندیش از شا رینگی من است اگر چه

در نور بنشیند کن توست.....

و تقدیرم به

استوارترین تکیه گاه و صلواتین آموزگار زندگی م

پدر

تندیس خلوصی بر با زمین هم راه روزگارم

مادر

به پاس تعبیر عظیم و انسان نشان از کلمه ایثار

و حامیان زندگی ام

امیر طریمان و آرش به سروسا حال

سپاسگزاری

اکنون که دوره‌ی دیگروپنل را پشت سر گذارم خداوند متعال را بخاطر لطف و عنایت دینیش شاکرم که مرا ایله‌تی در برابر مشکلات و سختی‌ها و مرمت کرده و چه بسا بریاری را برانگیختن هم وارند و تا بدین مرحله رسیدم.

در این راستا در وزی، فداکاری و رهنمای‌های عزیزانی در خیل بود که بشک بدون حسد و ایشان توانمندی این مریه را طق کنم و در این جالازم من ازممانت آنها تشکر نمایم. از خانواده عزیزم به خصوص پدر و مادرم که در تمام مراحل تحصیل، همواره مشوق، راهنما و حامی من بودند و زحمات فراوانی برای من کشیدند از صمیم قلب تشکر و قدردانی کنم و بر درت ایشان بوسه منم.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر به‌خلیل‌نور بهنر و دهای استادانه و صبر و حوصله فراوان در پاسخ به روالات و زینردک شرایط حقیر در طول این تحقیق نهایت قدردانی و تشکر را دارم و بخاطر زواقتن و باقی‌تقی که در طول کار داشته‌ام عذرخواهی می‌نمایم. در نهایت از بی‌دست مریه‌م داوران که زحمت نقد و بررسی این پایان‌را کشیدند کمال تشکر و قدردانی را می‌کنم.

چکیده

پلی(آمید-ایمید) های آروماتیک جدید فلوئوردار بر پایه نفتالن:

سنتز و بررسی خواص

به وسیله‌ی:

سپیده محمد پرست دلشاد

یک دی‌ایمید-دی‌اسید فلوئوردار جدید با نام ۵،۱- بیس (4-تری‌فلوئورومتیل-2-تری‌میلیتی‌میدوفنوکی) نفتالن (1,5-BFTPN) در سه مرحله با شروع از ۵،۱- نفتالن دی‌پول سنتز شد. در ادامه، پلی(آمید- اتر- ایمید) های وابسته، با انجام واکنش مستقیم پلی‌آمیدی‌شدن به روش فسفریلاسیون بین 1,5-BFTPN و چهار کومونومر دی‌آمی‌نی شامل بنزیدین (DAm1)، اکسی‌دی‌آنیلین (DAm2)، 2,2'-دی‌فنیل-4,4'- دی آمینودی‌فنیل‌اتر (DAm3) و نیز دی‌آمین حاوی گروه‌های تری‌فلوئورومتیل، ۵،۱- بیس (2-آمینو-4-تری‌فلوئورو متیل- فنوکسی) نفتالن (DAm4) 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 N-متیل-2-پیرولیدون، N,N-دی‌متیل‌فرمامید، N,N-دی‌متیل‌استامید، دی‌متیل‌سولفوکسید، پیریدین، تولوئن و تتراهیدروفوران بررسی شد. مقدار بلورینگی درشت-مولکول‌ها به کمک روش پراکندگی اشعه X زاویه باز (WXR) و با استفاده از پودر آن‌ها ارزیابی شد. ویژگی-های 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 Tg برای هریک از نمونه‌های پلیمری با ابزار گرماسنجی روبشی دیفرانسیلی (DSC) بدست آمد. گرماتابی پلی(آمید- اتر- ایمید) های فلوئوردار به کمک روش تجزیه گرماوزنی (TGA) بررسی شد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
2	1-1- پلی آمیدهای آروماتیک تجاری
4	2-1- سنتز پلی آمیدهای آروماتیک
5	1-2-1- روش محلول با دمای پایین
6	2-2-2- روش محلول با دمای بالا
7	3-2-1- روش های پلیمریزاسیون متناوب
7	3-1- ساختارهای پلی آمیدی منتخب
7	1-3-1- پلی آمیدها با حلقه های هتروسیکلی در زنجیر اصلی
18	2-3-1- پلی آمیدهای حاوی حلقه های جانبی هتروآروماتیک
24	3-3-1- پلی آمیدهای کاردو
29	4-3-1- پلی آمیدهای حاوی اثرهای تاجی
31	3-3-1- پلی آمیدهای حاوی گروه های جانبی حجیم
36	3-3-1- پلی آمیدهای فاقد ساختارهای طبقه بندی شده
39	4-1- پلی آمیدهای محلول
41	5-1- تحقیقات اخیر پیرامون پلی آمیدهای حاوی فلوئور
50	6-1- هدف و راهکار جاری

فصل دوم: فعالیت های تجربی

52	1-2- مواد شیمیایی
52	2-2- دستگاہوری
53	3-2- سنتز مونومر
53	1-3-2- سنتز 1، 5- بیس (4- تری فلوئورومتیل -2- نیترو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFNPN)
54	2-3-2- سنتز 1، 5- بیس (4- تری فلوئورومتیل -2- آمینو فنوکسی) نفتالن (1,5-BTFAPN)
55	3-3-2- سنتز 5، 1- بیس (4- تری فلوئورومتیل -2- تری ملیتیمیدو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFTPN)
57	4-2- تهیه پلی (آمید-ایمید) ها
57	5-2- تهیه فیلم پلیمرها

58	6-2- تعیین گرانروی درونی محلول پلیمرها
58	7-2- تعیین انحلال پذیری پلیمرها
58	8-2- سایر آنالیزها

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

61	1-3- سنتز مواد اولیه و مونومر
61	1-1-3- سنتز ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- نیترو فنوکی) نفتالن
64	2-1-3- سنتز ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- آمینو فنوکی) نفتالن
67	3-1-3- سنتز ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- تری ملیتیمیدوفنوکی) نفتالن
70	2-3- تهیه ی پلی (آمید- ایمید) های فلوئوردار
82	3-3- بررسی برخی از خواص پلیمرها
87	4-3- نتیجه گیری
90	منابع
101	پیوست

فهرست جدول‌ها

عنوان و شماره	صفحه
جدول 1-1: خواص فیزیکی فیبرهای پلی‌آمیدهای آروماتیک تجاری	4
جدول 1-2: ساختارهای شیمیایی مرتبط با بهبود انحلال‌پذیری	39
جدول 3-1: برخی از ویژگیهای چهار پلی‌(آمید-ایمید) فلئوئوردار	77
جدول 3-2: نتایج طیفی $^1\text{H-NMR}$ چهار پلی‌(آمید-ایمید) فلئوئوردار	81
جدول 3-3: انحلال‌پذیری پلیمرها در چند حلال	83
جدول 3-4: نتایج آزمون بررسی رفتار حرارتی پلیمرها	83
جدول 3-5: کیفیت فیلم حاصل از پلیمرها	87

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
3	شکل 1-1: ساختار شیمیایی پلی‌آمیدهای تجاری الف (نومکس ب) کولار
8	شکل 1-2: سنتز پلی‌آمیدهای آمورف حاوی گروه‌های جانبی استوکسی‌بنزآمید
9	شکل 1-3: ساختار پلی‌آمیدهای حاوی گروه نامتقارن پیریدیل در زنجیر اصلی آن
10	شکل 1-4: سنتز پلی‌آمیدهای کاملاً آروماتیک حاوی گروه‌های نامتقارن پیریدیل
10	شکل 1-5: سنتز پلی‌آمید (آمید-هیدرازید)های آمورف
11	شکل 1-6: سنتز پلی‌آمیدهای حاوی واحدهای دی‌کوئینولین به روش فسفریلاسیون
12	شکل 1-7: سنتز پلی‌آمیدهای آروماتیک با استفاده از دی‌آمین حاوی حلقه پیریدین
12	شکل 1-8: سنتز پلی‌آمیدهای حاوی حلقه پیریدین با استفاده از نفتالن و پارا-فنیلن
13	شکل 1-9: سنتز پلی‌آمیدهای آروماتیک آمورف با استفاده از یک دی‌اسید نامتقارن به روش پلیمریزاسیون مستقیم
14	شکل 1-10: ساختار کوپلی‌آمیدهای حاوی کلر با روش پلی‌تراکمی مستقیم
15	شکل 1-11: ساختار پلی‌آمید (آمید-ایمید)های آروماتیک، با استفاده از دی‌آمین‌های نامتقارن حاوی فتالازینون
15	شکل 1-12: ساختار پلی‌آمیدهای آروماتیک حاوی حلقه S-تری‌آزین همراه با گروه‌های جانبی تیوفنوکی
15	
16	شکل 1-13: سنتز پلی‌آمیدهای آروماتیک با استفاده از دی‌اسید کلریدهای حاوی حلقه S-تری‌آزین
17	شکل 1-14: ساختار دو مجموعه پلی‌آمید آروماتیک با استفاده از دی‌آمین‌های آروماتیک حجیم حاوی ترکیبات هتروسیکل اکسیژن دار
18	شکل 1-15: سنتز پلی‌آمید (آمید-ایمید)های مشتق شده از دی‌اسید بیس (N-تری‌ملیتوئیل)

- شکل 1-16: سنتز پلی آمیدهای آروماتیک حاوی گروه‌های جانبی دی فنیل آمینو یا کربازول 18
- شکل 1-17: سنتز پلی آمیدهای حاوی گروه جانبی تری آریل ایمیدازول 19
- شکل 1-18: سنتز پلی آمیدهای حاوی گروه بنزیمیدازول و اتیلن اکسید در واحد تکراری آن‌ها 20
- شکل 1-19: سنتز پلی آمیدهای آروماتیک با گروه‌های جانبی بنزو کسازول 21
- شکل 1-20: سنتز پلی آمیدهای مشتق شده از دی اسیدهای حامل نیکوتینامید، ایزونیکوتینامید و پیکولینامید 22
- شکل 1-21: سنتز پلی آمیدهای آروماتیک با واحد n - آلکیل فنیلیمید جوش خورده به زنجیر اصلی پلیمر 23
- شکل 1-22: سنتز پلی (آمید-ایمید)های کاردوی حاوی سیکلودودکان 24
- شکل 1-23: سنتز پلی (آمید-ایمید)های آروماتیک با استفاده از دی اسید حاوی اتصال‌های دی فنیل متیلن 25
- شکل 1-24: سنتز پلی آمیدهای آروماتیک با استفاده از دی آمین‌های حاوی گروه‌های کاردوی فلورن 26
- شکل 1-25: سنتز پلی آمیدهای آروماتیک با استفاده از مونومر دی اسید حاوی گروه اسپیروی بی فلورن 27
- شکل 1-26: سنتز پلی آمیدهای آروماتیک حاوی حلقه‌های تری آزین و گروه‌های کاردوی فلورن 28
- شکل 1-27: سنتز پلی آمیدهای محلول با استفاده از دی آمین‌های حاوی گروه جانبی بنزو- 15- کرون - 5 29
- شکل 1-28: سنتز پلی آمیدهای آروماتیک- آلیفاتیک با استفاده از دی آمین‌های حاوی گروه بنزو- 12- کرون - 4 بنزو- 15- کرون - 5 30
- شکل 1-29: سنتز پلی آمیدهای آروماتیک با استفاده از دی آمین آروماتیک حاوی بخش‌های حجیم آدامانتیل 31
- شکل 1-30: سنتز پلی آمیدهای آروماتیک با استفاده از دی اسیدهای حاوی گروه‌های حجیم ترشیوبوتیل 32

- شکل 1- 31: سنتز پلی(آمید-ایمید)ها با استفاده از دی‌آمین‌های حاوی گروه‌های جانبی حجیم آدامانتیل
- 33
- شکل 1- 32: سنتز پلی‌آمیدهای آروماتیک با استفاده از مونومر دی‌آمین حاوی ترفنیل آروماتیک
- شکل 1- 33: سنتز پلی‌آمیدهای آروماتیک حاوی گروه‌های جانبی مونو، دی و تری- نیتروایمینوبنزوییل
- 35
- شکل 1- 34: پلی‌آمیدهای آروماتیک حاوی واحدهای سیلاریلین
- شکل 1- 35: سنتز آرامیدهای حاوی گروه بای‌فنیل سخت، به روش پلی‌تراکمی کربونیل‌اسیون
- شکل 1- 36: سنتز پلی‌آمید آروماتیک با استفاده از دی‌آمین حاوی اکسی‌پیرون
- شکل 1- 37: سنتز پلی‌آمیدهای حاوی بخش‌های پارا- فنیل‌دی‌آکریلوئیل در زنجیر اصلی آن
- شکل 1- 38: ساختار پلی‌آمیدهای فسفونات کاملاً آروماتیک و آروماتیک-آلیفاتیک
- شکل 1- 39: سنتز آرامیدهای آمورف فلوئوردار
- شکل 1- 40: سنتز پلی‌آمیدهای حاوی فلوئور با استفاده از دی‌آمین حاوی بای‌فنیل
- شکل 1- 41: سنتز پلی‌آمیدهای فلوئوردار حاوی اتصال‌های اتری و گروه‌های ترفنیل
- شکل 1- 42: سنتز پلی‌آمیدهای آروماتیک با استفاده از دی‌آمین‌های حاوی ساختار دی‌آریل‌تر نامتقارن
- 44
- شکل 1- 43: سنتز پلی‌آمیدهای آروماتیک حاوی فلوئور با استفاده از دی‌آسید یا دی‌آمین حاوی تری- فلوئورومتان
- شکل 1- 44: سنتز آزوپلی‌آمیدهای فلوئوردار با حلالیت بالا
- شکل 1- 45: سنتز پلی‌آمیدها و پلی(آمید-ایمید)های حاوی CF_3 با استفاده از دی‌آمین‌های حاوی اتصال- های اتری و گوگردی
- شکل 1- 46: سنتز پلی‌آمیدهای آروماتیک با استفاده از مونومر دی‌آمین حاوی هگزافلورورو
- شکل 1- 47: سنتز پلی‌آمیدهای آروماتیک حاوی گروه‌های هگزافلوروپروپان به روش تراکم مستقیم
- 49
- شکل 1- 48: مونومر سنتز شده و کومونومرهای مورد استفاده
- شکل 3- 1: ۵،۱- بیس (4- تری‌فلوئورومتیل - 2- نیتروفنوکسی)- نفتالن (1,5-BTFNPN)

- شکل 3-2: طیف FT-IR ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- نیترو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFNPN) 62
- شکل 3-3: طیف $^1\text{H-NMR}$ ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- نیترو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFNPN) 63
- شکل 3-4: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- نیترو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFNPN) 63
- شکل 3-5: سنتز ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- آمینو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFAPN) ۶۴
- شکل 3-6: طیف FT-IR ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- آمینو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFAPN) ۶۵
- شکل 3-7: طیف $^1\text{H-NMR}$ ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- آمینو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFAPN) ۶۶
- شکل 3-8: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- آمینو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFAPN) 67
- شکل 3-9: سنتز ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- تری ملیتیمیدو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFTPN) ۶۷
- شکل 3-10: طیف FT-IR ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- تری ملیتیمیدو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFTPN) 68
- شکل 3-11: طیف $^1\text{H-NMR}$ ۵،۱- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- تری ملیتیمیدو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFTPN) 69
- شکل 3-12: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ 1، 5- بیس (4- تری فلوئورومتیل - 2- تری ملیتیمیدو فنوکسی) - نفتالن (1,5-BTFTPN) 70
- شکل 3-13: پلیمریزاسیون تراکمی به روش فسفریلاسیون برای تهیه پلی (آمید- اتر) ها 71
- شکل 3-14: تهیه پلیمر 1,5- BTFTPN/ 1,5- BTFAPN با روش واکنش پلیمری شدن فسفریلاسیون 72
- شکل 3-15: ساختار شیمیایی چهار پلی (آمید- اتر- ایمید) فلوئوردار 73
- شکل 3-16: پلات‌های نوعی هوگینس و کرامر (به عرض از مبدا یکسان برای هر دو مورد توجه شود) 74

- شکل 3-17: نمودار مارک- هووینک نوعی 75
- شکل 3-18: طیف UV محلول پلیمرهای بدست آمده 78
- شکل 3-19: طیف UV فیلم‌های پلیمری 79
- شکل 3-20: طیف FT-IR پلیمر 1,5-BTFTP/1,5-BTFAPN 79
- شکل 3-21: طیف $^1\text{H-NMR}$ پلیمر 1,5-BTFTP/1,5-BTFAPN 80
- شکل 3-22: دیفرکتوگرام XRD پلیمرهای (الف) 1,5-BTFTP/1,5-BTFAPN (ب) 1,5-BTFTP/APA 82
- شکل 3-23: ترموگرام‌های TGA برای پلیمرهای (الف): 1,5-BTFTP/BEZ (ب): 1,5-BTFTP/PAPE 85
- شکل 3-24: ترموگرام‌های DSC برای پلیمرهای (الف): 1,5-BTFTP/BEZ (ب): 1,5-BTFTP/PAPE 86

فصل اول - مقدمه

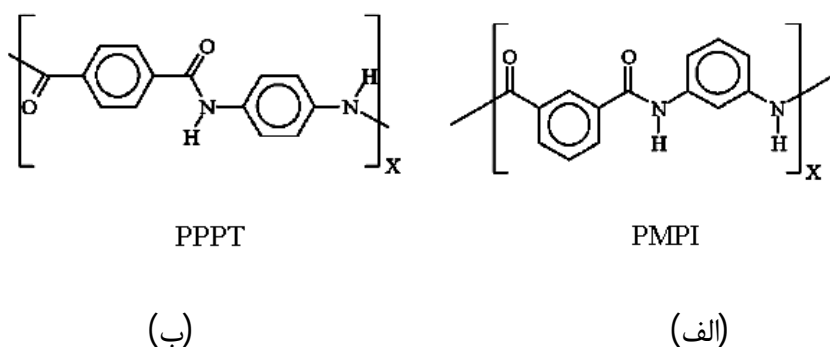
مواد پلیمری با کارایی بالا (HPM) با شاخص‌های ویژه‌ای مانند در اختیار داشتن مقاومت گرمایی، استحکام مکانیکی بالا، چگالی مخصوص پایین، رسانایی بالا، خواص گرمایی، الکتریکی و مقاومت شعله‌ای عالی مشخص می‌شوند. پلی‌آمیدهای آروماتیک (آرامیدها) به علت خواص مکانیکی و گرمایی عالی به عنوان مواد با کارایی بالا در نظر گرفته می‌شوند و برای تکنولوژی‌های پیشرفته مفید می‌باشند. بنابراین تقاضای تولید این دسته از پلیمرها که به عنوان جایگزینی سودمند برای فلزها و سرامیک‌ها به شمار می‌روند رو به افزایش است [1-4].

ابتدایی‌ترین، ساده‌ترین و معروف‌ترین آرامیدهای صنعتی، پلی (پارا- فنیلن ترفتالامید) (PPPT) و پلی (متا- فنیلن ایزوفتالامید) (PMPI) می‌باشند. این دو پلیمر می‌توانند به ایاف سنتزی با استحکام بالا تغییر شکل یابند. مواد تغییر شکل داده شده در ساختارهای پیشرفته، پوشش‌ها، پرکننده‌ها، به عنوان آمیزه‌های پیشرفته در فضاپیما و در صنعت کشتی‌سازی به عنوان جانشین پنبه‌نسوز، در پوشش‌های محافظ و ورزشی و فیلترهای صنعتی کاربرد فراوان دارند.

دمای تبدیل شیشه بالای این دسته از آرامیدهای تجاری و حلالیت کم آن‌ها در حلال‌های آلی فرایندپذیری آن‌ها را کاهش داده و کاربرد این پلی‌آمیدها را محدود می‌سازد. بنابراین به منظور گسترش حوزه‌ی کاربردهای تکنولوژیکی این مواد پژوهش‌های اخیر بر روی افزایش فرایند پذیری و حلالیت متمرکز شده است [5].

1-1- پلی‌آمیدهای آروماتیک تجاری:

پلی‌آمیدهای کاملاً آروماتیک، دسته‌ای از پلیمرهای سنتزی به شمار می‌روند که حداقل 85% گروه‌های آمیدی به طور مستقیم به دو حلقه آروماتیک متصل هستند [2]. شکل 1-1 ساختار PPPT و PMPI را نشان می‌دهد که در ردیف آرامیدهای تجاری قرار دارند. یادآور می‌شویم که در 40 سال اخیر به طور رایج نام‌های تجاری این پلیمرها بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند.



شکل 1-1- ساختار شیمیایی دو پلی‌آمیدهای تجاری (الف) نومکس (ب) کولار

اولین آرامید تجاری با جهت‌گیری پارا (پلی‌پارا-بنزآمید) (PPBA) می‌باشد که در سال 1970 توسط PPPT و با نام تجاری کولار¹ جایگزین شد. واکنش پلی‌تراکمی آن‌ها در دمای پایین و در محلول ترفتالوئیل‌دی‌کلرید (TPC) و پارا - فنیلن‌دی‌آمین (PPD) در هگزامتیل-فسفرتری‌آمید (HMPA) انجام شد. با گذشت زمان، این فرایند به‌طور موفقیت‌آمیزی به کمک استفاده از N-متیل-2-پیرولیدون در حضور نمک معدنی (NMP/CaCl₂) بهبود یافت. خواص منحصر به فرد PPPT از ساختار شیمیایی آن نتیجه می‌شود. ساختارهای کاملاً آروماتیک با استخلاف‌های پارا ماکرومولکول‌هایی شبه‌میله‌ای با استحکام بالا تولید خواهند کرد. همچنین پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در این ماکرومولکول‌ها، انرژی چسبندگی و میزان بلورینگی را افزایش خواهند داد. الیاف PPPT می‌توانند به مواد و آمیزه‌هایی با مقاومت مکانیکی و گرمایی بالا تغییر شکل یابند.

پلی‌آمیدهای کاملاً آروماتیک با جهت‌گیری متا در حلقه فنیل، نظیر PMPI ساختار خطی کمتری داشته و کاهش چشمگیری در انرژی چسبندگی و میزان بلورینگی آن‌ها مشاهده می‌شود. PMPI پلیمری کارآمد با مقاومت گرمایی و مکانیکی بالا محسوب می‌شود. سنتز این درشت‌مولکول برای اولین بار در سال 1961 توسط شرکت دوپونت² گزارش شد و در سال 1967 با نام تجاری نومکس³ معرفی شد. به‌علاوه، در سال 1987، طی واکنش پلی‌تراکمی TPC با PPD و 3،4-دی‌آمینودی‌فنیل‌اتر (ODA)، پلیمری با حلالیت نسبتاً بالا تحت نام تجاری تکنورا⁴ حاصل شد. عدم تقارن در ساختار این مونومر، پلیمرهایی با نظم کمتر و با انرژی چسبندگی پایین‌تر تولید خواهد کرد.

¹Kevlar

²Du Pont

³Nomex

⁴Technora

برخی از ویژگیهای فیزیکی الیاف آرامید تجاری (بلورینگی، چگالی، میزان جذب رطوبت، خواص کششی در دمای اتاق و در دمای بالا) و نیز ویژگیهای فیلمهای آنها توسط پژوهشگرانی همچون گالینی¹ [6]، از اوا² [7]، تانر³ [8] و یارن⁴ [9] گزارش شد. در جدول 1-1 خلاصه‌ای از این خواص آمده است.

جدول 1-1 برخی ویژگیهای فیزیکی الیاف پلی‌آمیدهای آروماتیک تجاری

ODA / PPPT	PPPT	PMPI	خواص
1/39	1/44	1/38	چگالی (gr/cm ³)
			خواص گرمایی
-	-	275	T _g (°C)
<500 d الف	<500 d الف	365 d الف	T _m (°C)
500	520-540	400-430	T _d (°C)
			خواص کششی
3/4	2/9-3/0	0/59-0/86	استحکام (GPa)
72	72-112	7/9-12/1	مدول (GPa)
بلورینگی پایین	بلورینگی بالا	بلورینگی بالا (%68-95)	بلورینگی
25	29	29	اشتعال پذیری (L.O.I)

الف) دمای تجزیه شدن

2-1- سنتر پلی‌آمیدهای آروماتیک

روش‌های رایج برای تهیه پلی‌آمیدهای آروماتیک، واکنش دی‌اسیدکلریدها با دی‌آمین‌ها در دمای پایین و یا واکنش تراکمی دی‌اسیدهای آروماتیک با دی‌آمین‌ها در محلول و در دمای بالا می‌باشد.

1-2-1- روش محلول با دمای پایین

در این روش حلال‌های قطبی بدون پروتون نظیر N,N-دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، N,N-دی-متیل‌استامید (DMAc)، NMP و HMPA استفاده می‌شود. از طرفی به طور معمول نمک

¹Gallini

²Ozawa

³Tanner

⁴Yarn

هایی نظیر LiCl، CaCl₂ و یا مخلوطی از هر دو، به عنوان عامل بهبود انحلال پذیری استفاده می‌شود زیرا بخش کاتیونی این نمک‌ها با گروه‌های آمیدی برهمکنش داشته و قدرت پیوندهای هیدروژنی درون زنجیری را کاهش می‌دهند. همان‌طور که یادآور شدیم پلیمر تجاری کولار از تراکم پارافنیلن‌دی‌آمین (PPD) و ترفتالوئیل‌دی‌کلراید (TPC) و نیز پلیمر تجاری نومکس از تراکم متا-فنیلن‌دی‌آمین (MPD) و ایزوفتالوئیل‌دی‌کلراید (IPC) در NMP به عنوان حلال و CaCl₂ به عنوان جزء یونی تهیه می‌شوند. از سوی دیگر، PPPT/ODA یا تکنورا، از تراکم PPD و ODA به همراه TPC تهیه می‌شود. به طور کلی روش محلول با دمای پایین زمانی مفید خواهد بود که دی‌اسید کلراید به آسانی از دی‌اسید آروماتیک تهیه شود. این پلیمرها می‌توانند در حلال NMP بدون عوامل انحلال‌پذیر (نمک‌ها) به همراه خنثی‌سازی HCl آزاد شده توسط Ca(OH)₂ تهیه می‌شوند. در اینجا نیز مانند تمام واکنش‌های پلی‌تراکمی شدن به روش محلول خلوص بالای مونومر برای دستیابی به وزن مولکولی بالا لازم و ضروری می‌باشد. وزن مولکولی عددی متوسط (\overline{M}_n) پلی‌آمیدهای آروماتیک در بازه‌ی $10^3 \text{ g/mol} \times (10-30)$ می‌باشد.

بس پاشیدگی پلیمرهای بدست آمده از این روش برای پلیمرهایی با وزن مولکولی کم تقریباً برابر با دو و برای پلیمرهایی با وزن مولکولی بزرگتر از $35 \times 10^3 \text{ g/mol}$ نزدیک به سه می‌باشد. ارتباط گرانروی ذاتی آرامیدها با \overline{M}_w آن‌ها توسط معادله مارک-هوینک¹ بیان می‌شود [6].

اصلاح این روش با سایلیل‌دار کردن² دی‌آمین‌ها صورت می‌گیرد و باعث افزایش فعالیت گروه‌های آمینو می‌شود. روش سایلیل‌دار کردن- پلیمری شدن به طور معمول به صورت هم‌زمان انجام می‌شود تا نیازی به خالص‌سازی و جداسازی دی‌آمین‌های سایلیل‌دار شده که حساس به رطوبت‌اند نباشد [10].

واکنش‌های پلی‌تراکمی می‌توانند در یک سیستم دوفازی در دمای اتاق انجام شوند که پلیمریزاسیون بین‌سطحی نامیده می‌شوند [11]. مونومرهای دی‌آمین و دی‌اسید کلراید به ترتیب در آب و در یک حلال آلی غیرقابل حل می‌باشند. معمولاً در این حالت یک باز و یک سورفاکتانت به محیط آبی اضافه می‌شود. مخلوط محلول‌های غیرقابل اختلاط با هم‌زدن شدید و طی چند ثانیه رسوب پلیمری را ایجاد خواهند کرد. رسوب حاصل از زنجیرهای پلیمری در

¹Mark-Houwink

²Silylation

حال رشد، معمولا پلیمرهایی با گستره وزن مولکولی وسیع تولید می‌کنند که برای ایالی نامناسب خواهند بود [12].

1-2-2- روش محلول با دمای بالا:

اگر نتوان دی‌اسیدکلرایدها را از دی‌اسیدهای مربوطه تهیه کرد (یا نامرغوب هستند یعنی حساس به رطوبت و گرما می‌باشند) از روش تراکم مستقیم دی‌اسیدهای آروماتیک و دی‌آمین‌ها استفاده خواهد شد. این روش توسط یامازاکی¹ و همکارانش توسعه یافت [13] که امروزه برای اهداف صنعتی از این روش استفاده نمی‌شود. در این روش پلیمری شدن خلوص بالای مونومر ضروری می‌باشد و همچنین واکنش‌های جانبی که در دمای بالا اتفاق می‌افتد از معایب و موانع این روش محسوب می‌شود. بنابراین تایید عدم وجود واکنش‌های جانبی در شرایط پلیمریزاسیون مهم خواهد بود و این کار با آماده‌سازی قبلی ترکیبات مدل انجام می‌شود. اخیرا روش محلول با دمای بالا به روش "پلی تراکمی به کمک ریزموج" توسعه یافته است. اشعه ریزموج (MW)، در حال حاضر به طور وسیعی در شیمی آلی به منظور افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. بنابراین به منظور افزایش تراکم دی‌اسیدهای آروماتیک و دی‌آمین‌ها، سنتز پلی‌آمیدها به کمک اشعه ریزموج انجام می‌شود. به منظور کاهش زمان واکنش از 4 ساعت به دو دقیقه سیستم گرم‌کنندگی متداول (کنترل دمای حمام روغن) با سیستم MW جایگزین شد [14-17]. پلیمرهای بدست آمده از هر دو روش گرانیوی ذاتی قابل مقایسه‌ای دارند.

MW همچنین برای افزایش تراکم دی‌اسیدها با دی‌ایزوسیانات‌های آروماتیک و آلیفاتیک استفاده می‌شود [18]. واکنش‌ها در کمتر از 5 دقیقه کامل شده همچنین مقادیر گرانیوی ذاتی پلیمرهای بدست آمده بین 0.2-0.5 dl/g می‌باشد.

آرامیدهای تهیه شده با مایعات یونی به همراه تری‌فنیل فسفیت (TPP)، تراکم مستقیم گروه‌های آمینی و اسیدی را افزایش داده، همچنین استفاده از حلال‌های زیانبار مانند پیریدین و NMP را کاهش می‌دهد و واکنش دی‌اسیدکلرایدها و دی‌آمین‌ها در دمای پایین را افزایش می‌دهد [19-27]. علاوه بر این واکنش‌های پلی‌تراکمی به روش مرسوم دمای بالا (که در این روش از TPP به عنوان عامل تراکم ساز استفاده می‌شود)، یا با استفاده از MW (که سرعت واکنش را از ساعت به دقیقه کاهش می‌دهد) انجام می‌شود.

¹Yamazaki

1-2-3- روش‌های پلیمری شدن متناوب:

شیمی آلی مجموعه وسیعی از روش‌های سنتزی را برای دستیابی به پیوندهای آمیدی آروماتیک - آلیفاتیک یا آروماتیک - آروماتیک فراهم می‌کند که تعدادی از این روش‌ها برای تهیه پلی‌آمیدها استفاده می‌شود. روش‌های دیگر تولید پلیمر که تا اینجا بیان نشده‌اند عبارت‌اند از: واکنش دی‌اسیدها با دی‌ایزوسیانات‌ها، واکنش پلی‌تراکمی مستقیم دی‌اسیدها با دی‌آمین‌های آروماتیک، استفاده از دی‌آمین‌ها به همراه تیونیل کلرید به عنوان عامل فعال‌کننده، تراکم دی‌اسیدها با نمک‌های فرمامیدینیوم¹ دی‌آمین‌های آروماتیک، استفاده از دی‌آمین‌ها یا آمین - اسیدها و CS₂، واکنش‌های فنیل استرهای دی‌اسیدآروماتیک با آمین‌ها، واکنش‌های پلی‌تراکمی کربونیل‌دار کردن کاتالیز شده با پالادیم از ترکیبات دی‌هالوآریل و دی‌آمین‌ها [28و29].

1-3-3- ساختارهای پلی‌آمیدی منتخب :

1-3-3-1- پلی‌آمیدها با حلقه‌های هتروسیکلی در زنجیر اصلی :

حلقه‌های هتروسیکلی به طور گسترده‌ای با زنجیره اصلی پلیمرهای پایدار حرارتی نظیر پلی-استرها، پلی(آمید - ایمید)ها و پلی‌آزومتینها، پلی‌اوره‌ها، پلی‌سیانورات‌ها و پلی‌آمیدها ترکیب می‌شوند. به‌طور کلی، واحدهای هتروسیکلی در زنجیر اصلی و در ساختارهای جانبی، پایداری گرمایی و انحلال‌پذیری را بهبود می‌بخشد.

پلی‌آمیدهای آروماتیک بی‌شکل که دارای واحدهای بنزونیتریل یا اکسادیازول² در زنجیر اصلی می‌باشند توسط ساوا³ و همکارانش [30] سنتز شد. این پلی‌آمیدها که دارای گروه‌های جانبی استوکسی‌بنزآمید می‌باشند (شکل 1-2). پایداری گرمایی این پلیمرها به دلیل شکست گروه‌های استوکسی به طور نسبی پایین می‌باشد (T_{d5} = 300°C). مقادیر T_g در این پلیمرها در بازه‌ی 260-280 °C مشاهده شد، که نزدیک به T_d آغازین می‌باشد. این پلیمرها در بیشتر حلال‌های آلی حل شده و فیلم‌های مربوط به آنها خواص مکانیکی خوبی ظاهر ساختند. به عنوان مثال استحکام کششی این پلیمرها در بازه‌ی (MPa) 77 و 97 و ماژول کششی آنها در بازه‌ی (GPa) 2,3 و 2,6 ثبت گردید.

¹Formamidinium

²Oxadiazole

³Sava