

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 نشراتی‌ها، 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 پیکرد قانونی قرار خواهد گرفت.

دانشگاه لرستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

عنوان:

سنتز، شناسایی و بررسی خواص گرمایی آمیزه پلی  
سیلوکسان‌های جدید با پلی‌آمید و تعیین وزن مولکولی با  
ویسکومتری و GPC

نگارش:

مجید عبدالغفوریان

استاد راهنما:

دکتر فرحمن حکیم پور

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

تیر ۱۳۹۰

تقدیم بہ:

پدرو مادر دل سوز و مہربانم کہ در تک تک محظات تحصیل مشوق و یاری رسانم بودند

و

ہمسر عزیزم کہ با صبر و محبت بی دریغش ہمیشہ باعث دلگرمی ام بوده است

## شکر و قدردانی:

ای بس نباشیم و جهان خواهد بود      فی نام زما و فی نشان خواهد بود  
زین پیش نبودیم، نبود هیچ خلل      زین پس چونباشیم همان خواهد بود

به امید آنکه سیمودن مدارج تحصیلی و مراتب علمی ما فرزندان این مرز و بوم همراه و هم سنک 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:

استاد راهنمای بزرگوارم جناب دکتر فرحمن حکیم پور و استاد مشاور کرامی ام جناب دکتر علی کا کا نژاد که در طول انجام این پیمان نامه نهایت راهنمایی و مساعدت را به اینجانب داشته اند؛

از دوستان ارجمندم آقایان محمد صالحی پور، سیامک بیرانوند، محمود ضابطی، کیوان صالحی، سلمان کیانی، محمد مهدی مردانی، رضا ایمنی، اصغر طاهری فرا، امین آموزش، حمید سلطانی، علی کرافوند و سایر عزیزانی که همراهی و تعامل با ایشان برایم معتمد بوده است؛

نهایت شکر و سپاس گذاری را داشته باشم.

مجید عبدالغفوریان

تیر ۹۰

majidghafoorian@gmail.com

## فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱- پلی آمیدها (Polyamides).....
۲	۱-۱-۱- دسته بندی پلی آمیدها: .....
۵	۱-۱-۲- روشهای تهیه پلی آمیدها:.....
۵	۱-۲-۱- پلیمریزاسیون تراکمی: .....
۷	۱-۲-۲- پلیمریزاسیون حلقه گشایی لاکتامها: .....
۷	۱-۲-۳- روشهای متفرقه تهیه پلی آمیدها: .....
۹	۱-۳- خواص پلی آمیدها: .....
۱۱	۱-۴- نایلونها: .....
۱۲	۱-۴-۱- نگاه کلی: .....
۱۲	۱-۴-۲- شیمی نایلونها: .....
۱۴	۱-۴-۳- ویژگیهای نایلونها:.....
۱۵	۱-۴-۴- هیدرولیز و تخریب: .....
۱۶	۱-۴-۵- کاربردهای تاریخی: .....
۱۶	۱-۴-۶- استفاده در کامپوزیتها:.....
۱۶	۱-۴-۷- بازیافت نایلونها:.....
۱۷	۱-۵- نایلون ۶: .....
۱۸	۱-۵-۱- مکانیسم پلیمریزاسیون:.....
۲۳	۱-۵-۲- خواص نایلون ۶: .....
۲۴	۲-۱- نانو فیلرها و نانو ساختارهای POSS .....
۲۴	۱-۲-۱- نانو فیلرها:.....
۲۵	۱-۲-۲- سیلیسکویی اکسانهای الیگومری چندوجهی: .....
۲۸	۱-۲-۳- سنتز ترکیبات POSS: .....
۲۹	۱-۳-۲-۱- سنتز ترکیبات POSS تک عاملی: .....
۳۰	۱-۳-۲-۲- سنتز ترکیبات POSS چند عاملی: .....
۳۱	۱-۴-۲-۱- نانو کامپوزیتهای شامل POSS: .....
۳۲	۱-۴-۲-۱- نانو کامپوزیتهای حاوی فازهای دیسپرس POSS عاملدار نشده: .....
۳۳	۱-۴-۲-۲- نانو کامپوزیتهای کوپلیمریزه شده با ساختارهای POSS تک عاملی: .....
۳۵	۱-۴-۲-۳- نانو کامپوزیتهای تقویت شده با ساختارهای POSS چند عاملی: .....
۳۵	۱-۴-۲-۴- نانو کامپوزیتهای VE/POSS: .....
۳۷	۱-۴-۲-۵- نانو کامپوزیتهای Epoxy/POSS:.....
۴۰	۱-۴-۲-۶- نانو کامپوزیت های PA/POSS:.....
۴۲	۱-۵-۲-۱- تتراسیلانول فنیل POSS:.....

۴۳	۳-۱- مقاومت حرارتی پلیمرها:
۴۳	۱-۳-۱- فاکتورهای پلیمرهای مقاوم حرارتی:
۴۶	۲-۳-۱- تجزیه حرارتی:
۴۶	۱-۲-۳-۱- دمای انتقال شیشه: ( $T_g$ )
۴۶	۲-۲-۳-۱- دمای ذوب: ( $M_p$ )
۴۷	۳-۲-۳-۱- گرما سنجی پویشی تفاضلی (DSC) و تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA):
۴۹	۴-۲-۳-۱- تجزیه گرماوزنی (TGA):

### فصل دوم: بخش تجربی

۵۱	۱-۲- مواد و دستگاه‌ها:
۵۱	۲-۲- روش‌های آزمایشگاهی:
۵۱	۱-۲-۲- تهیه فرم استری POSS با گروه‌های انتهایی $NH_2$ :
۵۲	۲-۲-۲- تهیه کامپوزیت‌های پلی‌آمید-۶-POSS (PA6-POSS):

### فصل سوم: نتایج و بحث

۵۴	۱-۳- تهیه پیش‌ماده:
۵۶	۳-۳- طیف‌های IR: (پیوست ۱)
۵۸	۴-۳- طیف‌های NMR: (پیوست ۲)
۶۰	۵-۳- عکس‌های SEM:
۶۲	۶-۳- طیف‌های DSC: (پیوست ۳)
۶۳	۷-۳- طیف‌های TGA: (پیوست ۴)
۶۷	پیوست ۱
۷۲	پیوست ۲
۷۵	پیوست ۳
۷۸	پیوست ۴
۸۳	مراجع:

نام خانوادگی: عبدالغفوریان	نام: مجید
عنوان پایان نامه: سنتز، شناسایی و بررسی خواص گرمایی آمیزه پلی سیلوکسان‌های جدید با پلی‌آمید و تعیین وزن مولکولی با ویسکومتری و GPC	
استاد راهنما: فرحمن حکیم پور	رشته: شیمی
درجه تحصیلی: استادیار	گرایش: آلی
استاد مشاور: علی کاکانزادی فرد	رشته: شیمی
درجه تحصیلی: استاد	گرایش: آلی
محل تحصیل (دانشگاه): دانشگاه لرستان	دانشکده: علوم پایه
گروه آموزشی: شیمی	
تاریخ فارغ التحصیلی: ۹۰/۴/۵	تعداد صفحه: ۸۸
کلید واژه‌ها: فارسی: پلی‌آمید۶، POSS، نانو کامپوزیت، پلیمریزاسیون درجا انگلیسی: Polyamide6, POSS, Nanocomposite, in-situ Polymerization	
<p><b>چکیده:</b></p> <p>در این پایان‌نامه نانو کامپوزیت‌های پلی‌آمید۶-POSS با درصدهای وزنی ۲، ۵ و ۱۰ به روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شدند و ساختار شیمیایی آنها با استفاده از طیف سنجی FT-IR و NMR شناسایی گردید. کاهش تدریجی در نقطه ذوب به کمک داده‌های بدست آمده از تکنیک DSC مشاهده شد. همچنین نتایج بررسی گرماسنجی (TGA) نشان داد که قرار گرفتن ذرات POSS در ساختار پلی‌آمید۶، مقاومت گرمایی نانو کامپوزیت‌های PA6/POSS را چندان بهبود نمی‌بخشد.</p>	

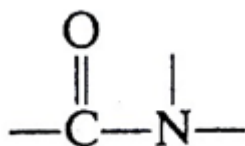


# فصل اول

مقدمه

### ۱-۱- پلی آمیدها (Polyamides)

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<sup>۱</sup> یا پلیمریزاسیون مرحله‌ای<sup>۲</sup> به دست می آیند مانند نایلون‌ها و آرامیدها. پلی آمیدها به دلیل دوام و استحکام بالایی که دارند معمولاً در منسوجات، خودروها، فرش و لباس‌های 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	PA6, PA66	Nylon از شرکت Dupont
پلی فتال آمیدها	نیمه آروماتیک	PA6T (هگزامتیلن دی آمین + ترفتالیک اسید)	Trogamid از صنایع Evonic
آرامیدها (پلی آمیدهای آروماتیک)	آروماتیک	پارافنیلن دی آمین + ترفتالیک اسید	Nomex و Kevlar از Dupont, Teijinconex, Technora و Twaron از Teijin

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

1- solid-phase synthesis

2- step-growth polymerization

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

- هوموپلیمرها:

PA 6:  $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n$  ساخته شده از  $\epsilon$ -کاپرولاکتام

- کوپلیمرها:

PA 66:  $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n$  ساخته شده از هگزامتیلن دی آمین و آدیپیک اسید

PA6/66:  $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_m$  ساخته شده از کاپرولاکتام،

هگزامتیلن دی آمین و آدیپیک اسید

PA66/610

$[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}]_m$  ساخته شده از

هگزامتیلن دی آمین، آدیپیک اسید و سباسیک اسید<sup>۳</sup>

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

نیمه کریستالی:

- بلورینگی پایین: مانند PA46 و PA66

- بلورینگی بالا: مانند PA mXD6 ساخته شده از زایلن دی آمین و آدیپیک اسید

آمورف (بی شکل): PA 6I ساخته شده از هگزامتیلن دی آمین و ایزوفتالیک اسید

به عنوان مثال طبق دسته بندی های ذکر شده PA 66 یک کوموپلی آمید آلیفاتیک نیمه کریستالی است.

از نظر شکل نیز پلی آمیدها به دو شکل وجود دارند:

- **الیاف (فیبرها)** که دارای خاصیت کشسانی و الاستیسیته خوبی هستند و در نخ تایرها، فرش،

لباس و طناب به کار می روند.

- **پلاستیک ها** که در ساختن چرخ دنده، لوله، روکش سیم، زیپها و برس های مو به کار می روند.

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

3- sebacic acid

Polyamides developed for commercial use<sup>a</sup>

Structure	Generic and/or common name <sup>b</sup>	Type <sup>c</sup>
$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}(=\text{O}) \right]$	Nylon 6 (polycaprolactam)	F, P
$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{C}(=\text{O}) \right]$	Nylon 7 [poly(7-heptanoamide)]	F, P
$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_7\text{C}(=\text{O}) \right]$	Nylon 8 (polycapryllactam)	F, P
$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{C}(=\text{O}) \right]$	Nylon 9 [poly(9-nonanoamide)]	F
$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(=\text{O}) \right]$	Nylon 11 [poly(11-undecanoamide)]	P
$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{C}(=\text{O}) \right]$	Nylon 12 (polylauryllactam)	P
$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{C}(=\text{O}) \right]$	Nylon 46 [poly(tetramethylene adipamide)]	F, P
$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{C}(=\text{O}) \right]$	Nylon 66 [poly(hexamethylene adipamide)]	F, P
$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_7\text{C}(=\text{O}) \right]$	Nylon 69 [poly(hexamethylene azelamide)]	P
$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_8\text{C}(=\text{O}) \right]$	Nylon 610 [poly(hexamethylene sebacamide)]	P
$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(=\text{O}) \right]$	Nylon 612 [poly(hexamethylene dodecanedioamide)]	P
$\left[ \text{NH} \left( \text{C}_6\text{H}_{10} \right) \text{CH}_2 \left( \text{C}_6\text{H}_{10} \right) \text{NHC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(=\text{O}) \right]$	Poly(methylene-4,4'-dicyclohexylene dodecanedioamide)	F
$\left[ \text{NHCH}_2 \left( \text{C}_6\text{H}_{10} \right) \text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_6\text{C}(=\text{O}) \right]$	Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene suberamide)	F
$\left[ \text{NH} \left( \text{C}_6\text{H}_4 \right) \text{NHC}(=\text{O}) \left( \text{C}_6\text{H}_4 \right) \text{C}(=\text{O}) \right]$	Poly( <i>m</i> -phenylene isophthalamide)	F
$\left[ \text{NH} \left( \text{C}_6\text{H}_4 \right) \text{NHC}(=\text{O}) \left( \text{C}_6\text{H}_4 \right) \text{C}(=\text{O}) \right]$	Poly( <i>p</i> -phenylene terephthalamide)	F
$\left[ \text{C}(=\text{O}) \left( \text{C}_6\text{H}_4 \right) \text{C}(=\text{O}) \text{NHCH}_2 \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{NH} \right]$	Poly(2,4,4-trimethylhexamethylene terephthalamide) <sup>d</sup>	P

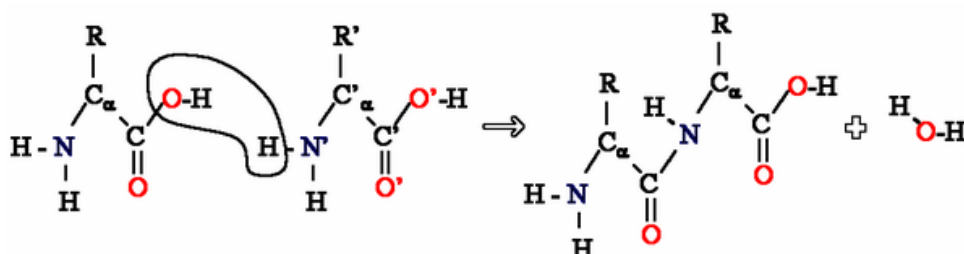
<sup>a</sup> Excluding copolymers.<sup>b</sup> Nylons prepared from lactams are named accordingly; others are prepared by polycondensation.<sup>c</sup> F = fiber, P = plastic.<sup>d</sup> The 2,2,4-trimethyl isomer is also used.

## ۱-۱-۲- روشهای تهیه پلی آمیدها:

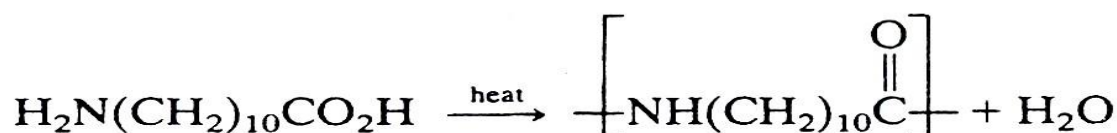
## ۱-۱-۲-۱- پلیمریزاسیون تراکمی:

از واکنش تراکمی گروه آمینو و گروه کربوکسیل پیوند آمیدی تشکیل می‌شود که با آزاد شدن یک مولکول کوچک معمولاً آب یا اسید هیدروکلریک همراه است. گروه‌های آمینو و کربوکسیل می‌توانند 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.

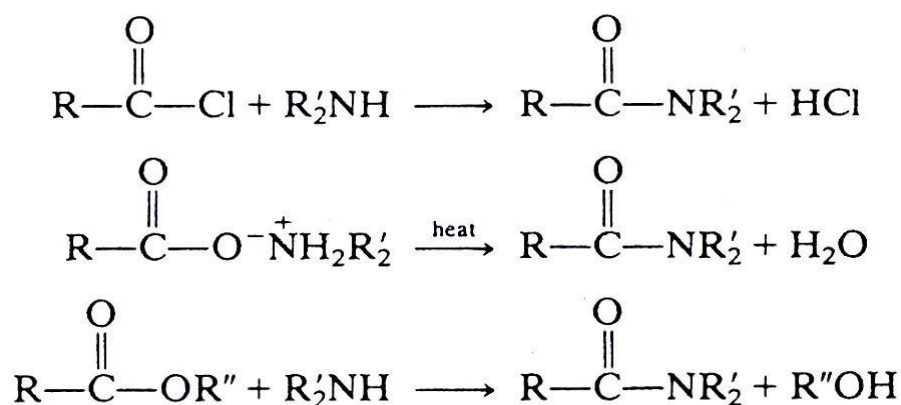
آمینواسیدها نمونه‌ای از تک مونومرها هستند (اگر اختلاف بین گروه‌های R در نظر گرفته نشود) که از واکنش بین آنها پلی آمیدها بدست می‌آیند. بسیاری از این واکنشها پروتئین‌های با زنجیره بلند می‌دهند.



این روش برای پلیمریزاسیون آمینواسیدهایی که دو گروه عاملی آنها حداقل با شش اتم کربن جدا شده‌اند (برای جلوگیری از حلقوی شدن به لاکتام) به کار می‌رود مثلاً نایلون ۱۱ از ۱۱-آمینو آندکانوئیک اسید تهیه می‌شود. نایلون ۷ و ۹ نیز به روش مشابهی تهیه می‌شوند

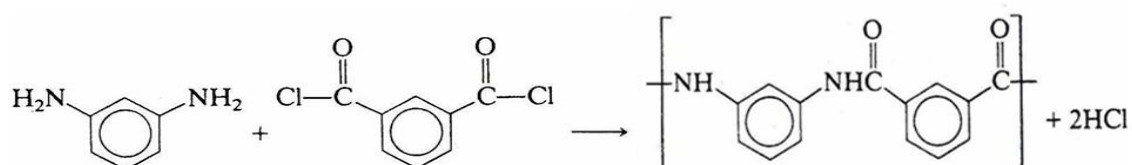


برای تهیه آمیدها معمولاً سه واکنش تراکمی به کار می‌رود که عبارتند از: واکنش اسید کلریدها با آمین‌ها، آبدگیری از نمکهای کربوکسیلیک اسیدها و آمینولیز استرها که کمتر به کار می‌رود. هر سه روش برای تهیه پلی آمیدها نیز به کار می‌رود (شکل ۱):

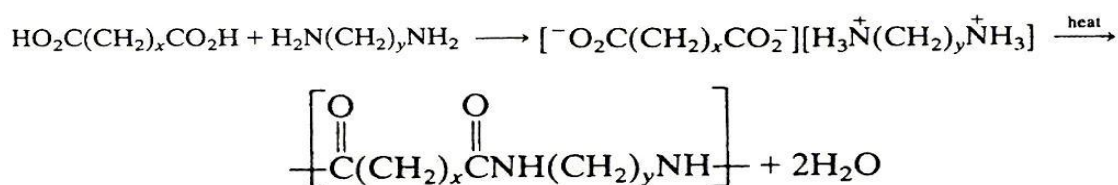


شکل ۱-۱- واکنشهای تراکمی تهیه پلی آمیدها

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



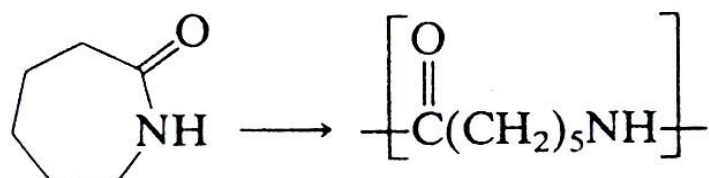
روش تراکمی دیگر برای تهیه پلی آمیدها واکنش مستقیم بین اسید دوظرفیتی و آمین دوظرفیتی است. این روش نیاز به موازنه استوکیومتری دارد و از طریق حدواسط نمک آمونیوم صورت می‌گیرد. برای بدست آوردن وزنهای مولکولی مناسب پلیمریزاسیون باید در گستره دمایی  $280-260^\circ\text{C}$  صورت بگیرد.



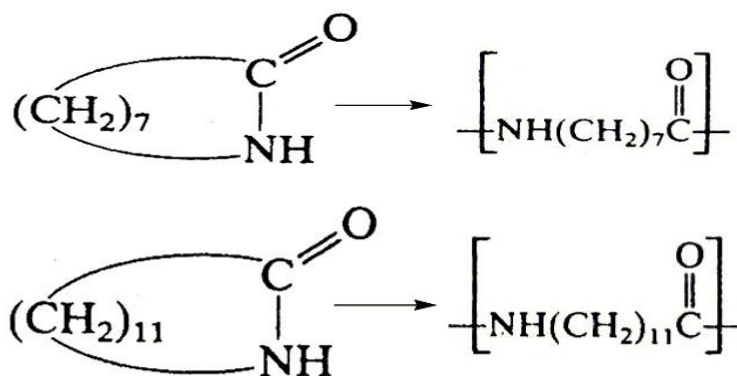
نایلون ۶۶ و نایلون ۴۶ با این روش تهیه می‌شوند.

### ۱-۲-۱-۲- پلیمریزاسیون حلقه گشایی لاکتام‌ها:

پلیمری شدن حلقه گشایی لاکتام‌ها یکی از فرآیندهای مهم برای تهیه پلی آمیدها است و از نظر تجاری نسبت به واکنش پلیمری شدن لاکتون‌ها که پلی استر می‌دهد، دارای اهمیت بیشتری است. مهمترین واکنش حلقه گشایی، پلیمری شدن کاپرولاکتام است که نایلون ۶ را می‌دهد و می‌تواند با آغازگر کاتیونی (اسید)، آنیونی (باز) یا با آب انجام شود:



نایلون ۸ و نایلون ۱۲ نیز به ترتیب از پلیمریزاسیون حلقه گشایی کاپریل لاکتام و لوریل لاکتام تهیه می‌شوند:



### ۱-۲-۱-۳- روشهای متفرقه تهیه پلی آمیدها:

در کنار روشهای حلقه گشایی و تراکمی که در بالا ذکر شد روش‌های گوناگون دیگری نیز برای تهیه پلی آمیدها وجود دارد که تعدادی از آنها در جدول ۳ 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 ۳).

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 می دهد.

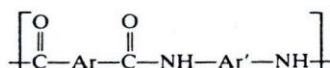
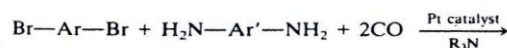
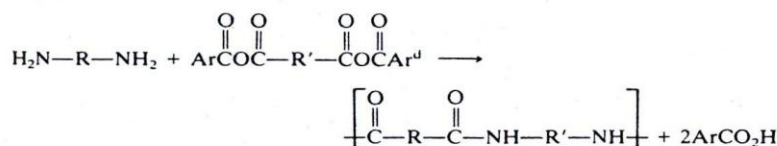
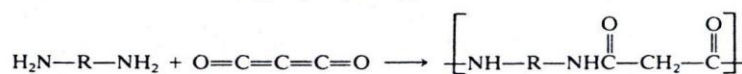
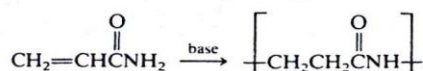
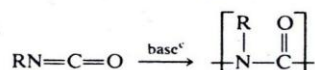
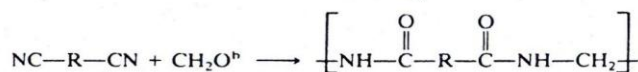
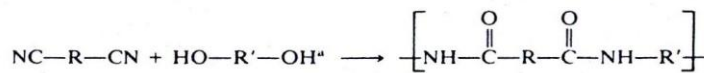
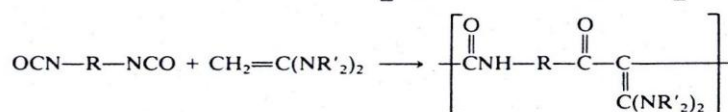
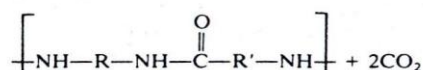
نایلون ۱ از هوموپلیمری شدن ایزوسیانات در حضور کاتالیزور بازی به دست می آید (واکنش پنجم). واکنش ششم پلیمریزاسیون افزایشی مرحله ای پلی اکریل آمید در حضور کاتالیزور بازی است که نایلون ۳ را می دهد.

واکنش بعدی افزایش دی آمینها به کربن سابوکسید ( $C_3O_2$ ) است که پلی مالون آمید می دهد. واکنش هشتم پلیمریزاسیون تراکمی دی آمینها با دی انیدریدهاست که به هر دو روش محلول و فاز مشترک قابل انجام است.

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

#### Miscellaneous methods of synthesizing polyamides

##### Reaction



<sup>a</sup> Both OH groups are tertiary.

<sup>b</sup> Trioxane is used as the source of  $CH_2O$ .

<sup>c</sup> Typical bases: RLi, ROLi, RN<sub>3</sub>, NaCN. Crystalline polymer is obtained at temperatures of  $-100$  to  $-80^\circ\text{C}$ .

<sup>d</sup> Ar = 2,4,6-trimethylphenyl.

جدول ۱-۳- روش های متفرقه تهیه پلی آمیدها



با توجه به روشهای تهیه پلی آمیدها به نظر می رسد این روش ها به زنجیرهای بدون شاخه و مستقیم محدود شوند ولی پلی آمیدهای ستاره ای نیز می توانند 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  $256^{\circ}\text{C}$  ذوب می شود در حالی که پلی استر همرده آن، پلی (هگزامتیلن آدیپات) در زیر  $60^{\circ}\text{C}$  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 ۴-۱- 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:

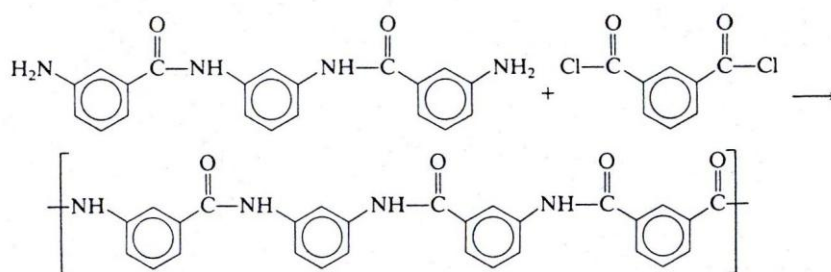
Diamine	Melting temperature (°C)
Ethylene	455
Trimethylene	399
Tetramethylene	436
Pentamethylene	353
Hexamethylene	371
Heptamethylene	341

\* Data from Frazer.<sup>34\*</sup>

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

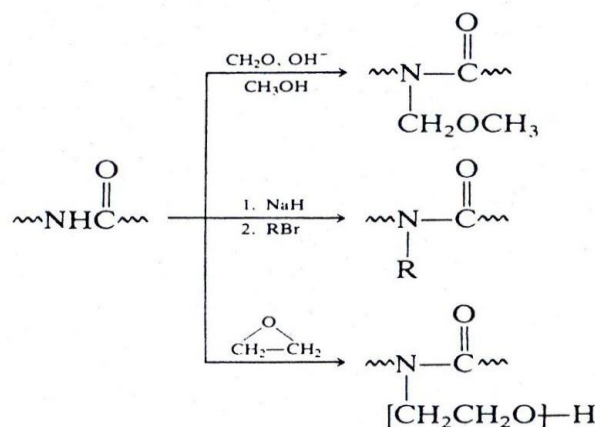
پلی آمیدهای کاملاً آروماتیک دارای اتصال پارا یا متا فینیل نقطه ذوب بالاتر از  $400^{\circ}\text{C}$  دارند در حالی که آرایش اورتو نقطه ذوب پایین تری دارد. همچنین پلیمرهای دارای استخلاف اورتو مقاومت حرارتی کمتری داشته و بیش از ۹۰ درصد از وزن خود را در دمای بین  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $300^{\circ}\text{C}$  از دست می دهند. این درحالیست که پلیمرهای متا و پارا استخلافی تا بالاتر از  $400^{\circ}\text{C}$  پایدارند. مشکل اصلی پلی آمیدهای تمام آروماتیک که دمای نرم شدگی بالایی دارند (به ویژه آنهایی که واحدهای پارافینیلن 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 متابزآمید و ایزوفتالامید را نشان می دهد. کوپلیمر تصادفی این ترکیب در  $300^{\circ}\text{C}$  ذوب می شود که  $100^{\circ}\text{C}$  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  $166^{\circ}\text{C}$  ذوب می شود در حالی که پلیمر

بدون استخلاف در  $256^{\circ}\text{C}$  ذوب می‌شود. همچنین جایگزین کردن نیمی از هیدروژن‌های روی اتم‌های نیتروژن با گروه‌های ایزوبوتیل، نقطه ذوب نایلون ۶۱۰ را بیش از  $70^{\circ}\text{C}$  کاهش می‌دهد. اگر این استخلاف‌های روی اتم نیتروژن بزرگ باشند پلیمرها بی‌شکل می‌شوند. پلیمری بی‌شکل با نام تجاری Trogamid T توسط شرکت آلمانی Dynamit Nobel به بازار عرضه شده است. با روش‌های مختلفی می‌توان 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. متوکسی‌متیل دار کردن ۳۶ درصد از نیتروژن‌های نایلون ۶۶، نقطه ذوب آن را تا حدود  $115^{\circ}\text{C}$  کاهش داده و حلالیت آن را افزایش می‌دهد.



شکل ۱-۲- 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 آبریز مانند نایلون ۱۱ و ۱۲ اهمیت کمتری دارد.

### ۱-۱-۴- نایلون‌ها:

نایلون نام عمومی است برای دسته‌ای از پلیمرهای سنتزی که به طور کلی به عنوان پلی‌آمید شناخته می‌شوند. اولین بار در ۲۸ فوریه ۱۹۳۵ در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی Dupont توسط Wallace Carothers تولید شد. نایلون یکی از معروفترین پلیمرهایی است که مورد استفاده قرار می‌گیرد.

### ۱-۱-۴-۱- نگاه کلی:

نایلون ماده‌ای ترموپلاستیک ابریشم‌مانند است که به طور تجاری اولین بار در نخ مسواک به کار رفت (۱۹۳۸) و با جوراب‌های ساق بلند زنانه بسیار مشهور شد (۱۹۴۰). نایلون‌ها از واحدهای تکرارشونده با پیوندهای آمیدی ساخته شده‌اند و اغلب به عنوان پلی‌آمید (PA) نام برده می‌شوند. نایلون‌ها اولین پلیمر سنتزی موفق بودند.

تقریباً ۲۵ درصد محصولات الیافی و ۴۰ درصد پلاستیک‌های مهندسی را نایلون‌ها تشکیل می‌دهند. همچنین ۸۰ تا ۹۰ درصد پلیمرهای نایلونی برای تولید الیاف به کار می‌روند.

اولین بار John W. Eckelberry از شرکت Dupont حروف NYL را به طور دلخواه انتخاب کرد و پسوند on را مشابه پسوند سایر الیاف مانند Cotton (پنبه) و Rayon (ابریشم مصنوعی) به آن اضافه کرد و نام Nylon (نایلون) را به کار برد. [3]

متداولترین روش سنتز الیاف نایلون، واکنش مولکولهای دارای گروههای اسیدی در هر انتها با مولکولهای دارای دو گروه آمین در هر طرف است. نایلون بدست آمده بر اساس تعداد اتمهای کربنی که دو گروه اسید و آمین را جدا می‌کنند نامگذاری می‌شوند. ترکیبات بدست آمده مونومرهای با وزن مولکولی متوسط هستند که سپس با یکدیگر واکنش می‌دهند تا زنجیرهای بلند پلیمری تشکیل دهند.

نایلون قرار بود جانشین سنتزی برای ابریشم باشد و پس از اینکه در طی جنگ جهانی دوم ابریشم کمیاب شد در محصولات مختلف جانشین ابریشم شد. مثلاً در کاربردهای نظامی مانند چتر نجات و لباسهای توپخانه و در بسیاری از تایرهای وسایل نقلیه جایگزین ابریشم شد.

الیاف نایلون مصارف مختلفی از قبیل پارچه، تور عروس، فرش، رشته‌های مختلف در آلات موسیقی و غیره دارند.

نایلون جامد در اجزاء مکانیکی که قبلاً از فلز ساخته می‌شدند مانند پیچ ماشین آلات، چرخ دنده‌ها و سایر اجزائی که تحت فشار کم تا متوسط قرار دارند، کاربرد دارد. نایلون جامد در شانه مو نیز به کار می‌رود. نایلون‌های با درجه مهندسی طی مراحل روزن‌رانی (extrusion)، ریخته‌گری و ریخته‌گری تزریقی تهیه می‌شوند.

### ۱-۱-۴-۲- شیمی نایلون‌ها:

نایلون‌ها پلی‌آمیدهای خطی هستند که در ساختار آنها ترکیبات حلقوی و آروماتیکی وجود ندارد. نایلون‌ها یا به صورت هوموپلیمرند مانند نایلونهای ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ و یا به صورت کوپلیمر هستند مانند نایلون‌های ۴۶، ۶۶، ۶۹ و ۱۰ و ۱۲ و...