

وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد  
شیمی گرایش آلی

پلی(آمید-ایمید)های آروماتیک جدید فلئوردار بر پایه حلقه‌های پیچ  
خورده بای نفتیل: سنتز و بررسی خواص

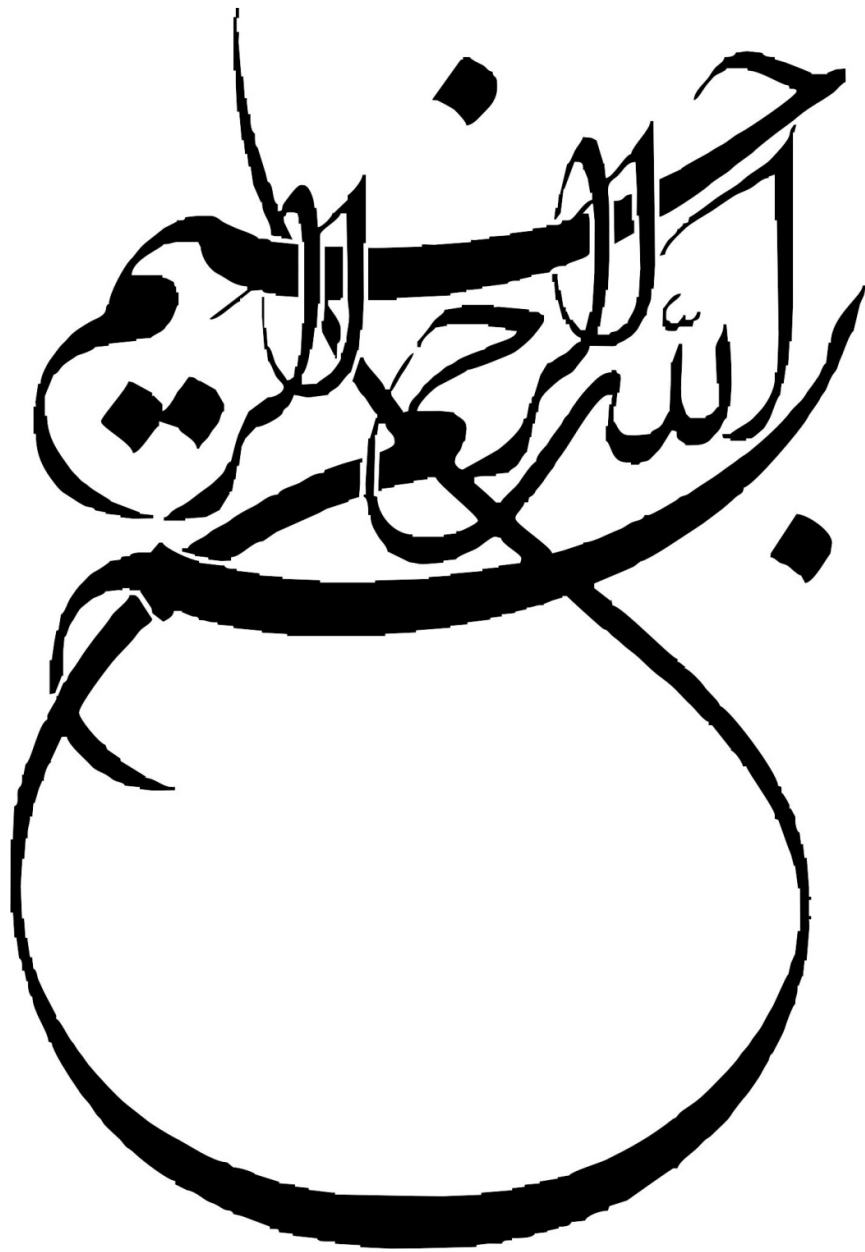
توسط :

نجما محمدزاده باش ساروق

استاد راهنما :

دکتر حسین بهنیافر

مهرماه ۱۳۸۹



## به نام خدا

پلی (آمید-ایمید) های آروماتیک جدید فلئوردار بر پایه حلقه های پیچ خورده بای نفتیل:

سنتز و بررسی خواص

به وسیله ی:

نجما محمدزاه باش ساروق

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی  
از فعالیت های لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

در رشته

شیمی (گرایش آلی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته داوران با درجه: عالی

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

.....  
دکتر نقی سعادت جوی عصر، دانشیار دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان (داور)

.....  
دکتر علی رضا پورعلی استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (داور)

.....  
دکتر سیدناصر هاشمی، استادیار دانشکده علوم زمین، دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی)

مهر ۱۳۸۹

می بوسم دستانشان را  
می بوسم خاک پایشان را  
آنان که در سایه‌ی وجودشان  
رشد کردم و بالیدم

تقدیم به

پدر و مادرم که عشق را رعایت کردند

## سپاسگزاری

اکنون که دوره‌ای دیگر از تمصیل را پشت سر می‌گذارم خداوند متعال را بخاطر لطف و عنایت بی‌دریغش شاکرم که مرا یاری کرد تا در برابر مشکلات و سختی‌ها مقاومت کرده و چه بسا بسیاری از آنها را برای من هموار نمود تا بدین مرحله رسیدم.

در این راستا دلسوزی، فداکاری و راهنمایی‌های عزیزانی دخیل بود که بی‌شک بدون مضمور ایشان نمی‌توانستم این مسیر را طی کنم و در این جا لازم می‌دانم از زحمات آنها تشکر نمایم.

از خانواده عزیزم به خصوص پدر و مادرم که در تمام مراحل تمصیل، همواره مشوق، راهنما و حامی من بودند و زحمات فراوانی برای من کشیدند از صمیم قلب تشکر و قدردانی می‌کنم و بر دستانشان بوسه می‌زنم.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر بهنیا فر بخاطر رهنمودهای استادانه و صبر و موصله فراوان در پاسخ به سوالات و نیز درک شرایط مقیر در طول این تمقیق نهایت قدردانی و تشکر را دارم و بخاطر نواقصی و بی‌دقتی‌هایی که در طول کار داشتم عذرفواهی می‌نمایم.

در نهایت از هیئت ممتزم داوران که زحمت نقد و بررسی این پایان‌نامه را کشیدند کمال تشکر و قدردانی را می‌کنم.

## چکیده

پلی(آمید-ایمید)های آروماتیک جدید فلوئوردار بر پایه حلقه‌های پیچ‌خورده بای‌نفتیل: سنتز و بررسی خواص

به وسیله‌ی:

نجما محمدزاه باش ساروق

یک دی‌ایمید-دی‌اسید فلوئوردار جدید با نام ۲،۲- بیس (۴- تری‌فلوئورومتیل-۲- تری‌ملیتی‌میدوفنوکیسی)-۱،۱- بای‌نفتیل (FTPBN) در چهار مرحله با شروع از بای‌نفتیل سنتز شد. در ادامه، پلی(آمید-ایمید)های وابسته، با انجام واکنش مستقیم پلی‌آمیدی‌شدن به روش فسفریلاسیون بین FTPBN و چهار کومونومر دی-آمینی شامل بنزیدین (BEZ)، اکسی‌دی‌آنیلین (ODA)، ۲،۲-دی‌فنیل-۴،۴-دی‌آمینودی‌فنیل‌اتر (PAPE) و نیز دی‌آمین حاوی گروه‌های تری‌فلوئورومتیل، ۲،۲- بیس (۴- تری‌فلوئورومتیل-۲- آمینوفنوکیسی)-۱،۱- بای-نفتیل (AFPBN) تهیه شدند. ساختار شیمیایی مونومر جدید و نیز پلیمرهای بدست آمده با روش‌های طیف-سنجی IR و NMR به‌طور کامل مورد تأیید قرار گرفت. گرانشی محلول ( $\eta_{sol}$ ) هر یک از پلیمرها در حلال N,N-دی‌متیل‌استامید در دمای ۲۵ °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-۲-پیرولیدون (NMP)، N,N-دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، N,N-دی‌متیل‌استامید (DMAc)، دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO)، پیریدین، تولوئن و تتراهیدروفوران (THF) 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 انعطاف-پذیری 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-ایمید)های فلوئوردار به کمک روش تجزیه گرمائوزنی (TGA) بررسی شد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه .....
۲	۱-۱- پلیمرهای فلئوردار با عملکرد بالا.....
۷	۲-۱- پلی آمیدها .....
۸	۱-۲-۱- پلی آمیدهای تجاری .....
۱۱	۲-۲-۱- سنتز پلی آمیدها .....
۱۴	۳-۲-۱- انحلال پذیری پلی آمیدها .....
۱۷	۴-۲-۱- اثر حلقه‌های هتروسیکلی در خواص پلی آمیدها .....
۲۰	۵-۲-۱- اثر گروه‌های جانبی حجیم در خواص پلی آمیدها .....
۲۴	۶-۲-۱- اثر گروه $CF_3$ بر روی خواص پلی آمیدها .....
۳۰	۳-۱- پلی (آمید-ایمید)ها .....
۳۳	۴-۱- هدف تحقیق .....
۳۶	فصل دوم: بخش تجربی .....
۳۷	۱-۲- مواد شیمیایی .....
۳۷	۲-۲- دستگاهوری .....
۳۸	۳-۲- سنتز مونومر .....
۳۸	۲-۳-۱- سنتز ۲،۲- بیس (۴-تری فلئورومتیل-۲- نیترو فونوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FNPBN) .....
۳۹	۲-۳-۲- سنتز ۲،۲- بیس (۴-تری فلئورومتیل-۲- آمینو فونوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (AFPBN) .....
۴۱	۳-۳-۲- سنتز ۲،۲- بیس (۴-تری فلئورومتیل-۲- تری ملیتیمیدو فونوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FTPBN) .....
۴۲	۴-۲- سنتز پلیمرها .....
۴۳	۵-۲- تهیه فیلم جهت بررسی ویژگی کیفی پلیمرها .....
۴۴	۶-۲- تهیه فیلم برای تعیین طول موج لبه ی جذب ( $\lambda_0$ ) .....
۴۴	۷-۲- تعیین گرانیروی درونی محلول پلیمرها .....
۴۴	۸-۲- تعیین انحلال پذیری پلیمرها .....
۴۵	۹-۲- سایر آنالیزها .....

۴۶.....	فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
۴۷.....	۱-۳- سنتز مونومر
۴۷.....	۱-۱-۳- سنتز ۲،۲- بیس (۴- تری‌فلوئورومتیل-۲- نیترو فنوکسی)-۱،۱- بای‌نفتیل (FNPBN)
۵۰.....	۱-۳-۲- سنتز ۲،۲- بیس (۴- تری‌فلوئورومتیل-۲- آمینو فنوکسی)-۱،۱- بای‌نفتیل (AFPBN)
۵۳.....	۱-۳-۳- سنتز ۲،۲- بیس (۴- تری‌فلوئورومتیل-۲- تری‌ملیتیمیدو فنوکسی)-۱،۱- بای‌نفتیل (FTPBN)
۵۸.....	۲-۳- تهیه‌ی پلی (آمید-ایمید)های فلئوردار
۶۸.....	۳-۳- بررسی برخی از خواص پلیمرها
۷۴.....	۴-۳- نتیجه‌گیری
۷۶.....	مراجع
۸۶.....	پیوست ۱: طیف‌ها
۸۹.....	پیوست ۲: واژه‌نامه فارسی-انگلیسی



## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: مثال‌هایی از گروه‌های مختلف پلیمرهای دارای گروه $CF_3$ .....	۴
جدول ۲-۱: نمونه‌ای از مونومرهای حاوی گروه استخلافی $CF_3$ که در مقالات گزارش شده‌اند.....	۵
جدول ۳-۱: خلاصه‌ای از ویژگی‌های پلیمرهای کولار، نومکس و تکنورا.....	۱۱
جدول ۴-۱: ساختارهای شیمیایی مناسب برای بهبود انحلال‌پذیری پلیمر.....	۱۶
جدول ۵-۱: خواص فیزیکی پلیمرهای سنتز شده از مونومر دی‌اسید TFTPC.....	۲۶
جدول ۶-۱: حلالیت پلیمرهای سنتز شده از مونومر دی‌اسید TFTPC.....	۲۶
جدول ۷-۱: بررسی‌های گرمایی پلیمرهای سنتز شده از مونومر دی‌اسید TFTPC.....	۲۷
جدول ۱-۳: برخی از ویژگی‌های چهار پلی (آمید-ایمید) فلونئوردار.....	۶۴
جدول ۲-۳: بررسی انحلال‌پذیری پلیمرها در چند حلال.....	۷۰
جدول ۳-۳: نتایج آزمون بررسی رفتار حرارتی پلیمرها.....	۷۲
جدول ۴-۳: کیفیت فیلم حاصل از پلیمرها.....	۷۴

## فهرست شکل‌ها و تصاویر

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: سنتز پلی‌فنیل‌اکساید PPO1 به‌روش پلی‌تراکمی‌شدن با استفاده از مونومرهای AA و BC (۵).....	۶
شکل ۱-۲: تشکیل کمپلکس مایسن‌هایمر در حالت‌گذار طی واکنش جانشینی نوکلئوفیلی آروماتیک یک هالوژن فعال شده با $CF_3$ بوسیله آنیون فنوکساید.....	۷
شکل ۱-۳: ساختار پلی‌آرامیدها.....	۸
شکل ۱-۴: ساختار PPPT و PMPI.....	۹
شکل ۱-۵: ساختار ODA/PPPT.....	۱۰
شکل ۱-۶: پلی‌آمیدهای حاوی حلقه پیریدین با استفاده از نفتالن و پارا- فنیلن.....	۱۷
شکل ۱-۷: پلی‌آمیدهای آروماتیک بی‌شکل با استفاده از دی‌اسید نامتقارن به‌روش پلی‌تراکمی‌شدن مستقیم.....	۱۸
شکل ۱-۸: کوپلی‌آمیدهای حاوی کلر با روش پلی‌تراکمی‌شدن مستقیم.....	۱۹
شکل ۱-۹: دو مجموعه پلی‌آمید آروماتیک با استفاده از دی‌آمین‌های آروماتیک حجیم حاوی ترکیبات هتروسیکل اکسیژن‌دار.....	۲۰
شکل ۱-۱۰: پلی‌آمیدهای آروماتیک با استفاده از دی‌آمین آروماتیک حاوی بخش‌های حجیم آدامانتیل.....	۲۱
شکل ۱-۱۱: سنتز پلی‌آمیدهای آروماتیک با استفاده از دی‌اسیدهای حاوی گروه‌های حجیم ترشیوبوتیل.....	۲۲
شکل ۱-۱۲: پلی‌آمیدهای آروماتیک با استفاده از مونومر دی‌آمین حاوی ترفنیل آروماتیک.....	۲۳
شکل ۱-۱۳: سنتز مونومر دی‌اسید، ۲-(۴-تری‌فلوئورومتیل‌فنوکسی) ایزوفتالویل کلراید (TFTPC).....	۲۵
شکل ۱-۱۴: سنتز پلی‌آمیدهای فلوئوردار از مونومر دی‌اسید TFTPC و چندین دی‌آمین.....	۲۵
شکل ۱-۱۵: ترموگرام‌های TGA برای پلیمرهای سنتز شده از مونومر دی‌اسید TFTPC.....	۲۷
شکل ۱-۱۶: پلی‌آمیدهای حاوی فلوئور با استفاده از دی‌آمین حاوی بی‌فنیل.....	۲۸
شکل ۱-۱۷: پلی‌آمیدهای فلوئوردار حاوی اتصال‌های اتری و گروه‌های ترفنیل.....	۲۹
شکل ۱-۱۸: ساختار عمومی تورلون.....	۳۰
شکل ۱-۱۹: سنتز پلی‌(آمید-ایمید)ها با استفاده از دی‌آمین‌های حاوی گروه‌های جانبی حجیم آدامانتیل.....	۳۲
شکل ۱-۲۰: سنتز پلی‌(آمید-ایمید)های مشتق شده از دی‌اسید، بیس (N-تری‌ملیتوئیل).....	۳۳
شکل ۱-۲۱: ساختار دی‌اسید جدید سنتز شده در طرح جاری.....	۳۴
شکل ۱-۲۲: ساختار دی‌آمین‌های طرح جاری.....	۳۵

شکل ۳-۱: سنتز ۲،۲- بیس (۴-تری فلوئورومتیل-۲- نیترو فنوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FNPBN).....	۴۷
شکل ۳-۲: طیف FT-IR ۲،۲- بیس (۴-تری فلوئورومتیل-۲- نیترو فنوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FNPBN).....	۴۸
شکل ۳-۳: طیف <sup>1</sup> H-NMR ۲،۲- بیس (۴-تری فلوئورومتیل-۲- نیترو فنوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FNPBN).....	۴۹
شکل ۳-۴: طیف <sup>13</sup> C-NMR ۲،۲- بیس (۴-تری فلوئورومتیل-۲- نیترو فنوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FNPBN).....	۵۰
شکل ۳-۵: سنتز ۲،۲- بیس (۴-تری فلوئورومتیل-۲- آمینو فنوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FAPBN).....	۵۱
شکل ۳-۶: طیف FT-IR ۲،۲- بیس (۴-تری فلوئورومتیل-۲- آمینو فنوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FAPBN).....	۵۱
شکل ۳-۷: طیف <sup>1</sup> H-NMR ۲،۲- بیس (۴-تری فلوئورومتیل-۲- آمینو فنوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FAPBN).....	۵۲
شکل ۳-۸: طیف <sup>13</sup> C-NMR ۲،۲- بیس (۴-تری فلوئورومتیل-۲- آمینو فنوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FAPBN).....	۵۳
شکل ۳-۹: سنتز ۲،۲- بیس (۴-تری فلوئورومتیل-۲- تری ملیتیمیدو فنوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FTPBN).....	۵۴
شکل ۳-۱۰: طیف FT-IR ۲،۲- بیس (۴-تری فلوئورومتیل-۲- تری ملیتیمیدو فنوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FTPBN).....	۵۵
شکل ۳-۱۱: طیف <sup>1</sup> H-NMR ۲،۲- بیس (۴-تری فلوئورومتیل-۲- تری ملیتیمیدو فنوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FTPBN).....	۵۶
شکل ۳-۱۲: طیف <sup>13</sup> C-NMR ۲،۲- بیس (۴-تری فلوئورومتیل-۲- تری ملیتیمیدو فنوکسی)-۱،۱- بای نفتیل (FTPBN).....	۵۷
شکل ۳-۱۳: پلیمریزاسیون تراکمی به روش فسفریلاسیون برای تهیه پلی (آمید-اتر)ها.....	۵۸
شکل ۳-۱۴: تهیه پلیمر FTPBN/AFPBN با روش واکنش پلیمری شدن فسفریلاسیون مستقیم.....	۵۹
شکل ۳-۱۵: ساختار شیمیایی چهار پلی (آمید-ایمید) فلوئوردار.....	۶۰
شکل ۳-۱۶: پلاتهای نوعی هوگینس و کرامر.....	۶۲
شکل ۳-۱۷: طیف UV محلول پلیمرهای بدست آمده.....	۶۵
شکل ۳-۱۸: طیف UV فیلم پلیمرهای سنتز شده.....	۶۶
شکل ۳-۱۹: طیف FT-IR پلیمر FTPBN/ODA.....	۶۷
شکل ۳-۲۰: طیف <sup>1</sup> H-NMR پلیمر FTPBN/ODA.....	۶۸
شکل ۳-۲۱: دیفرکتوگرام XRD دو نمونه از پلیمرهای سنتز شده.....	۶۹
شکل ۳-۲۲: ترموگرامهای TGA برای پلیمرهای FTPBN/BEZ و FTPBN/AFPBN.....	۷۱
شکل ۳-۲۳: ترموگرامهای DSC برای پلیمرهای FTPBN/ODA و FTPBN/AFPBN.....	۷۳

# فصل اول

مقدمه

پلی‌آمیدها، پلی‌ایمیدها و پلی‌آمید-ایمیدها به خاطر خواص مفیدشان مانند پایداری دمایی، خواص الکتریکی و مقاومت شیمیایی، از جمله استحکام و مادول بالا مورد توجه هستند [۱،۲]. این دسته از پلیمرهای آروماتیک در سنتز و فراورش مشکل کم محلول بودن و دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) بالا را دارند [۳،۴]. چندین روش برای اصلاح ساختار شیمیایی از جمله جا دادن اتصالات انعطاف‌پذیر [۵،۶]، گروه‌های آویزان حجیم [۷،۸] و بخش‌های فنیلنی غیر هم‌صفحه [۹،۱۰] داخل پیکره‌ی پلیمر وجود دارد. اخیراً توجه زیادی به سنتز پلیمرهای دارای فلئوئر شده است. اتصال گروه‌های حجیم فلئوئر برای افزایش حجم آزاد پلیمرها و در نتیجه آن بهبود برخی از خواص آن‌ها مانند حلالیت، نفوذپذیری‌گاز [۱۱]، شفافیت نوری [۱۲،۱۳] و مقاومت در برابر شعله [۱۴] همچنین کاهش در جذب رطوبت، ثابت دی‌الکتریک، بلورینگی و رنگ [۱۵] بکار می‌رود.

## ۱-۱- پلیمرهای فلئوئوردار با عملکرد بالا

مواد با عملکرد بالا<sup>۱</sup> با شاخص‌های ویژه‌ای مانند در اختیار داشتن مقاومت گرمایی و استحکام مکانیکی بالا، چگالی مخصوص پایین، رسانایی بالا، خواص گرمایی، الکتریکی و مقاومت شعله‌ای عالی مشخص می‌شوند [۱۶].

پلیمرهای با عملکرد بالا دارای مقاومت عالی در برابر تغییر شکل (فیزیکی) و مقاومت در مقابل فساد (شیمیایی) در دمای بالا و برای دوره زمانی طولانی می‌باشند. تحقیق برای پلیمرهای با عملکرد بالا از اواخر قرن بیستم هم‌زمان با تقاضا برای صنایع نظامی، هوافضا، ماشین‌سازی، الکترونیک و بسیاری از کاربردهای صنعتی دیگر شروع شد. این کاربردها اغلب خواستار یک ترکیب دارای خواص بی نظیر شامل قدرت بالا، مادول بالا، چقرمگی، پایداری شیمیایی و حرارتی برجسته و ثابت دی‌الکتریک کم می‌باشند.

حضور هالوژن‌های کلر و فلئوئر در ساختار پلیمر، آن‌ها را در برابر شعله، حلال‌های اسیدی و بازی مقاوم خواهد کرد، این موارد می‌تواند باعث گسترش کاربرد این نوع پلیمرها شود. وارد کردن فلئوئر به داخل پیکره‌ی پلیمرها موضوع تحقیقات زیادی است. پلیمرهای حاوی گروه‌های فلئوئر دسته‌ی منحصر به فردی از مواد با یک‌سری از خواص جالب از جمله حلالیت در حلال‌های آلی،

---

<sup>1</sup> H.P.M

ثابت دی‌الکتریک و جذب آب کمتر، پایداری حرارتی بالا و زیاد بودن مقاومت شیمیایی، شفافیت نوری بهتر همراه با نفوذپذیری گاز و مقاومت بالا در برابر شعله در مقایسه با همتاهای بدون فلئور خود می‌باشند که توجه دانشمندان را در دهه‌ی اخیر به خود جلب کرده‌اند [۲۰-۱۷]. گروه تری-فلئورومتیل نمونه خیلی مهمی در سری آلکیل‌های فلئوردار می‌باشد. این گروه می‌تواند نقش مهمی در دستیابی به انحلال‌پذیری بالا و کاربردهای دی‌الکتریک ایفا کند. پیوند قوی C-F پایداری شیمیایی و دمایی بالای پلیمرهای فلئوردار را موجب می‌شود و توانایی پلاریزه‌شدن کمتر باند C-F با خاصیت آبگریزی آن‌ها باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک این مواد می‌شود [۲۱]. به عنوان نمونه تفلون AF که در برابر خراشیدگی و خوردگی پایدار است، کوپلیمری از تترافلئورواتیلن و ۲،۲- بیس (تری فلئورو متیل)-۵،۴- دی فلئورو-۳،۱- دی اکسازول می‌باشد که توسط شرکت دو-پانت<sup>۱</sup> ارائه شده‌است [۲۲]. این پلیمر در پایداری حرارتی و شیمیایی شبیه پلی‌تترا فلئورواتیلن می‌باشد اما دارای خواص مکانیکی و فیزیکی بهبود یافته، وضوح نوری بهتر و ثابت دی‌الکتریک کمتر می‌باشد. پلیمرهایی با عملکرد بالا مانند پلی‌آمیدها، پلی‌ایمیدها، پلی(آمید-ایمید)ها پلی-آریلاترها و پلی‌اترسولفون‌ها با دمای انتقال شیشه‌ای بالا، پایداری حرارتی بالا و خواص مکانیکی خوبی که دارند برای کاربردهای متنوعی مانند مهندسی پلاستیک برای صنعت هوا و فضا، وسایل الکتریکی نوری و همچنین فیلم‌ها و غشاءها شناسایی شده‌اند [۲۵-۲۳،۱]. با وجود داشتن این خواص مطلوب این پلیمرها یک سری معایبی دارند، مانند غیر محلول بودن، سختی، گدازناپذیری و رنگ‌های تیره که کاربردشان را در تکنولوژی‌های پیشرفته متنوع محدود می‌کند. ویژگی‌هایی مانند ثابت دی‌الکتریک کم، شفافیت نوری بالا همراه با خواص مکانیکی خوب و پایداری حرارتی بالا خصوصیات مهم مورد نیاز برای کاربرد در وسایل میکروالکترونیک، موج بر نوری و آشکارساز می‌باشند. همچنین برای کاربردهای غشایی پلیمرها به داشتن توانایی تشکیل فیلم‌های خوب، مقاومت شیمیایی بالا، پایداری حرارتی، جذب رطوبت کم و تعادل در تراوایی و گزینش‌پذیری خوب نیاز دارند که جانشینی فلئور می‌تواند سهم زیادی در ایجاد این خواص مطلوب برای این پلیمرها داشته باشد [۲۶،۲۷]. ورود گروه  $CF_3$  داخل ساختار یک پلیمر کاهش فشردگی زنجیر و خواص الکتریکی مولکول‌ها، همچنین اصلاح چندین خاصیت فیزیکی مانند افزایش حلالیت، پایداری حرارتی، شفافیت نوری و مقاومت در برابر شعله را باعث می‌شود در حالی که بلورینگی، ثابت دی‌الکتریک، جذب آب و رنگ را کاهش می‌دهد. گروه  $CF_3$  همچنین حجم آزاد پلیمر را افزایش داده و به موجب آن خواصی شامل نفوذپذیری گاز و عایق‌شدن الکتریکی را ایجاد می‌کند.

<sup>1</sup> Du Pont

به علت مزایای پلیمرهای حاوی گروه  $CF_3$  در مقایسه با همتاهای غیرفلوئوردار آن‌ها، سنتز پلیمرهای جدید حاوی گروه تری‌فلوئورومتیل در دهه‌ی اخیر مورد توجه قرار گرفته است. ساختار تعدادی از این نوع پلیمرهای با عملکرد بالا که دارای گروه  $CF_3$  می‌باشند در جدول ۱-۱ نشان داده شده است [۲۱].

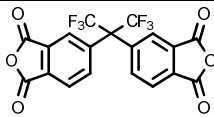
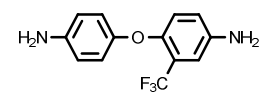
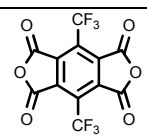
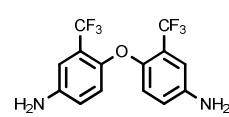
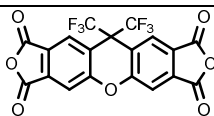
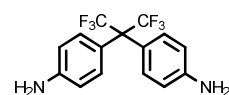
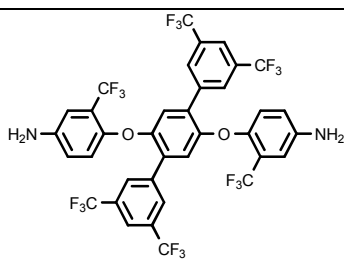
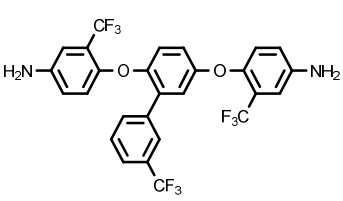
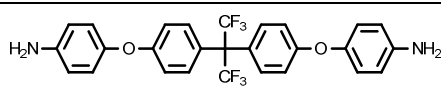
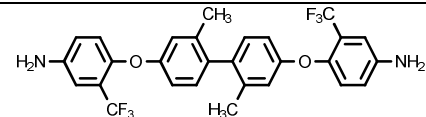
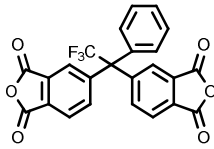
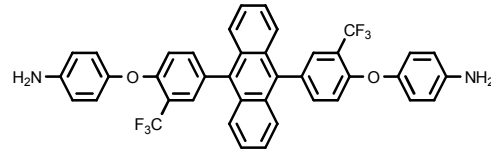
جدول ۱-۱ مثال‌هایی از گروه‌های مختلف پلیمرهای دارای گروه  $CF_3$

گروه پلیمری	ساختار
پلی (آریل-اترها)	
پلی (آریل-اتر-کتون‌ها)	
پلی (آریل-اتر-سولفون)	
پلی (اتر-آمید)	
پلی (اتر-ایمید)	
پلی (اتر-اکسازول)	

به‌طور کلی پلیمرهای فلوئوردار به دو روش سنتز می‌شوند: ۱- بوسیله تغییرات شیمیایی مناسب که به موجب آن اتصال F داخل یک پلیمر بدون فلوئور قرار می‌گیرد. ۲- بوسیله پلیمریزاسیون مونومرهای حاوی فلوئور [۴۰-۲۸، ۱۴]. در بیشتر روش‌ها از مونومرهای حاوی گروه

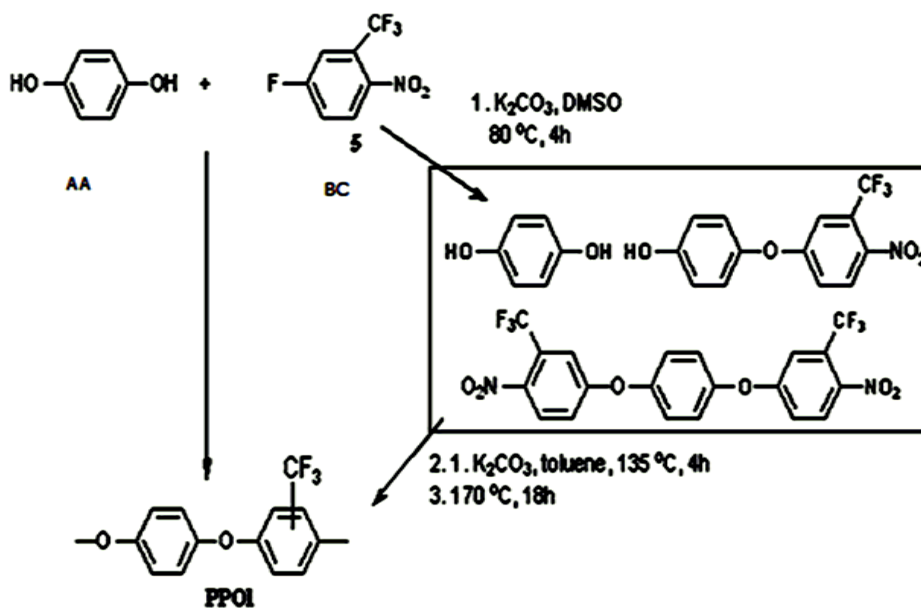
CF<sub>3</sub> استفاده شده و سپس پلیمریزاسیون این مونومرهای بوسیله انواع روش‌های تراکمی معمولی که برای مونومرهای بدون فلئور استفاده می‌شود، انجام می‌شود. مونومرهای حاوی CF<sub>3</sub> یا به صورت تجاری موجود هستند، یا به آسانی از مواد موجود سنتز می‌شوند. نمونه‌ای از مونومرهای دارای گروه استخلافی CF<sub>3</sub> در جدول ۲-۱ آمده است [۲۱].

جدول ۲-۱ نمونه‌ای از مونومرهای حاوی گروه استخلافی CF<sub>3</sub> که در مقالات گزارش شده‌اند



پلی‌آریلن‌اترهای حاوی حلقه‌های آروماتیک و اتصالات اتری یک دسته‌ی مهم از پلیمرهای با عملکرد بالا با مجموعه‌ای عالی از خواص مکانیکی و دمایی را تشکیل می‌دهند [۱،۲۵]. پلی (۲،۶-دی‌متیل) فنیلن‌اکساید (PPO) که اولین پلی‌آریلن تجاری بود، توسط جنرال‌الکتریک<sup>۱</sup> ساخته شد [۴۱]. کیم<sup>۲</sup> و همکارانش، پلی‌فنیلن‌اکساید با گروه‌های آویزان  $CF_3$  را به وسیله جانشینی نوکلئوفیلی تراکمی بین گروه‌های نیترو و فلئوئور با استفاده از انواع مونومرهای AA و BC که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است سنتز کردند [۴۲]. مونومر نوع BC، ۵-فلئوئورو-۲-نیترو بنزو تری-فلئوئوراید (۵، شکل ۱-۱) به این خاطر انتخاب شده بود که گروه ترک کننده‌ی F بوسیله یک گروه نیترو در موقعیت پارا فعال شده و گروه ترک کننده‌ی نیترو بوسیله گروه  $CF_3$  در موقعیت ارتو فعال شده است.

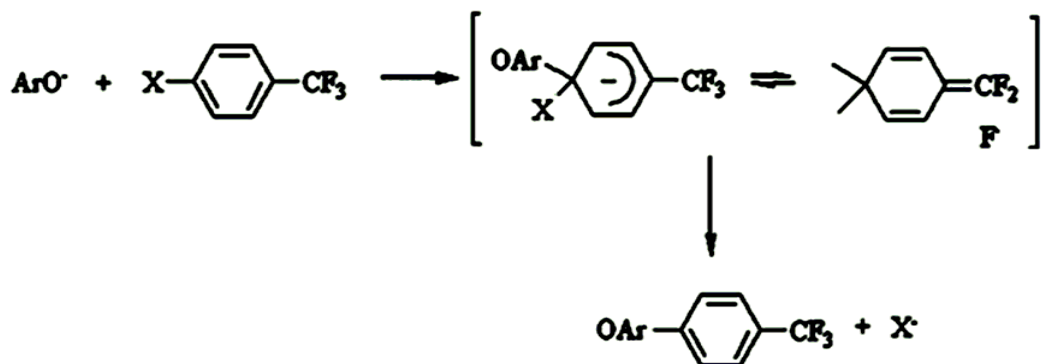


شکل ۱-۱ سنتز پلی‌فنیلن‌اکساید PPOI به روش پلی‌تراکمی شدن با استفاده از مونومرهای AA و BC (۵)

<sup>1</sup> General Electric

<sup>2</sup> Kim

جاننشینی نوکلئوفیلی ترکیبات دی‌نیترو یا دی‌هالوی فعال شده با یک نمک بیس فنوکسید فعال شده در دمای بالا، بهترین روش برای سنتز پلی‌آریل‌اترها است [۴۳-۴۵] که کشف شد. شکل ۲-۱ مکانیزم واکنش جاننشینی نوکلئوفیلی آروماتیکی یک هالوژن فعال شده با گروه  $CF_3$  را نشان می‌دهد.



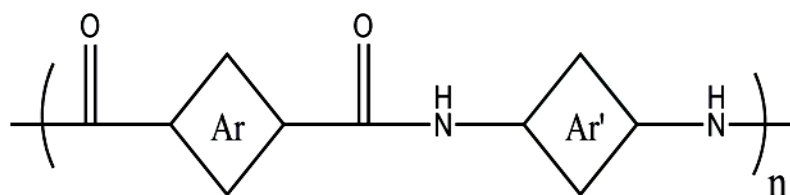
شکل ۲-۱ تشکیل کمپلکس مایسن‌هایمر<sup>۱</sup> در حالت گذار طی واکنش جاننشینی نوکلئوفیلی آروماتیکی یک هالوژن فعال شده با  $CF_3$  بوسیله آنیون فنوکساید

## ۲-۱- پلی‌آمیدها

یک راهکاری که به‌طور وسیعی برای بهبود پایداری حرارتی پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرد، قراردادن بخش‌های صلب و سخت در ساختار آن‌ها می‌باشد. این بخش‌ها شامل حلقه‌های بنزن، هتروآروماتیک و غیره می‌باشند، در مقابل اتصالات ضعیف مانند واحدهای آلکیلی، گروه‌های آلسیکلک و هیدروکربن‌های غیراشباع پایداری حرارتی را کاهش می‌دهند. بنابراین یک ارتباط نزدیک بین ساختار شیمیایی پلیمر و پایداری حرارتی آن وجود دارد.

پلی‌آمیدهای کاملاً آروماتیک (آرامیدها) به علت مقاومت مکانیکی و حرارتی‌شان به‌عنوان مواد آلی با عملکرد بالا در نظر گرفته می‌شوند. ویژگی‌های این پلیمرها از ساختار آروماتیک و پیوندهای آمیدی‌شان ناشی می‌شود، که باعث سخت‌شدن زنجیره‌های درشت مولکولی که از طریق پیوندهای هیدروژنی قوی و در تمام جهت‌ها با یکدیگر ارتباط دارند، می‌شود [۱۶]. ساختار کلی این ترکیبات در شکل ۳-۱ آمده است.

<sup>1</sup> Meisenheimer



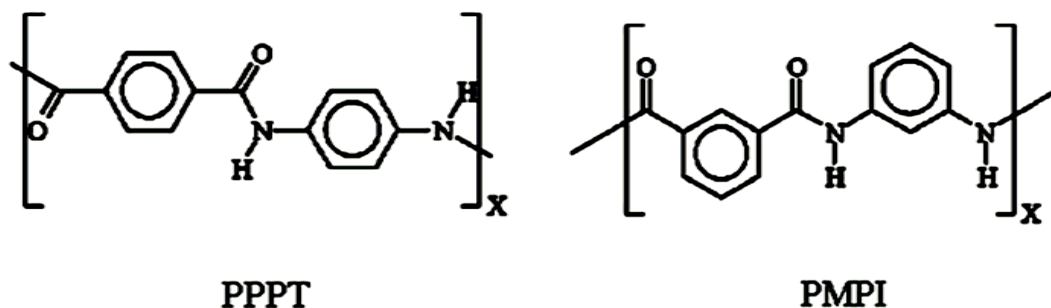
شکل ۳-۱ ساختار کلی پلی‌آرامیدها

### ۱-۲-۱- پلی‌آمیدهای تجاری

پلی‌آمیدهای کاملاً آروماتیک پلی‌آمیدهای سنتز شده‌ای هستند که حداقل ۸۵٪ از گروه‌های آمیدی به طور مستقیم به دو حلقه آروماتیک مقید می‌شوند [۴]. پلی‌آمیدهای آروماتیک به سبب ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی برترشان به عنوان پلیمرهای با عملکرد بالا در نظر گرفته شده‌اند، که آن‌ها را برای فناوری‌های پیشرفته مناسب و مفید می‌سازد. از آن‌ها به عنوان جایگزین‌های سودمند برای فلزات یا سرامیک‌ها در کالاهایی که در حال حاضر بکار می‌روند یا حتی به عنوان موادی در کاربرد تکنولوژیکی‌های جدید می‌توان استفاده کرد [۴۸-۴۶،۴].

به عنوان نمونه پلی‌آمیدهای گرمانرم مانند پلی‌(۴-کاپرولاکتام) (نایلون ۶) و پلی‌(هگزامتیلن آدیپامید) (نایلون ۶،۶) از جمله پلیمرهای مهندسی هستند که دارای استحکام کششی و قابلیت مفتول شدن بالا، مقاومت شیمیایی خوب، ضریب اصطحکاک کم، عایق الکتریکی خوب و ویژگی فراورش آسان می‌باشند. البته، این پلیمرها معایبی مانند، جذب رطوبت بالا، پایداری ابعادی کم، دمای شکست حرارتی کم و به خصوص آتش‌گیری آسان را دارند [۵۱-۴۹].

پلی‌(پارا- فنیلن ترفتالامید) (PPPT) و پلی‌(متا- فنیلن ایزوفتالامید) (PMPI) ابتدایی‌ترین، ساده‌ترین و شناخته شده‌ترین آرامیدهای تجاری هستند (شکل ۱-۴). بخاطر پایداری دمایی بالا، استحکام مکانیکی عالی و مقاومت شیمیایی خوبشان در زمره‌ی پلیمرهای با عملکرد بالا می‌باشند. این دو می‌توانند به الیاف سنتزی با استحکام بالا تغییر شکل یابند. مواد تغییر شکل داده‌شده کاربردهایی در پارچه‌ها، پوشش‌ها و پرکننده‌های پیشرفته به عنوان آمیزه‌های پیشرفته در صنایع جنگ افزارها و صنایع فضایی به عنوان جایگزین‌هایی برای پنبه نسوز، عایق سازی الکتریکی، زره پوش ضد گلوله، فیلترهای صنعتی، روپوش محافظ و لباس ورزشی دارند [۱۶].



شکل ۴-۱ ساختار PPPT و PMPI

دماهای گداز بسیار بالا در آرامیدهای تجاری که بالای دمای تجزیه‌شان واقع می‌شود و حلالیت پایین آن‌ها در محلول‌های آلی معمول باعث مشکلات فراورش شده و کاربردشان را محدود می‌کند. در نتیجه، تحقیقات پایه‌ای و کاربردی اخیر بر روی بهبود فرآیندپذیری و حلالیت آن‌ها تمرکز دارد به این منظور که حوزه‌ی کاربردهای تکنولوژیکی این مواد را گسترش دهند.

اولین آرامید با جهت‌گیری پارا، پلی(پارا-بنزآمید) (PPBA) بود. در سال ۱۹۷۰ PPBA در بازار به وسیله PPPT تحت نام تجاری کولار<sup>۱</sup> جایگزین شد. پلی‌تراکمی‌شدن این آرامیدها در محلولی از تری‌فتالوئیل دی‌کلراید (TPC) و پارا فنیلن دی‌آمین (PPD) در هگزامتیل فسفرتری‌آمید (HMPA) انجام می‌شود. اخیراً، حلال به طور موفق به وسیله سیستم N-متیل -۲- پیرولیدون (NMP) / CaCl<sub>2</sub> جایگزین شده است. انحلال‌پذیری PPPT نسبت به PPBA کمتر است [۱۶].

ویژگی‌های عملکرد بالای PPPT به واسطه‌ی ساختار شیمیایی آن است. ساختار کاملاً آروماتیک با استخلاف‌های پارا، درشت مولکول‌های شبه میله‌ای بسیار مطلوب، با استحکام بالا و تمایل بالا به تبلور به سبب پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی ایجاد می‌کند. الیاف‌های PPPT می‌توانند به مواد یا آمیزه‌هایی با مقاومت مکانیکی و حرارتی بالا تبدیل شوند [۱۶].

پلی‌آمیدهای کاملاً آروماتیک با جهت‌گیری متا در حلقه فنیلن از قبیل PMPI کمتر ساختارهای خطی دارند و به طور چشم‌گیری کاهش در انرژی چسبندگی و تمایل به تبلور دارند. بنابراین PMPI یک پلیمر با عملکرد بالا، با مقاومت حرارتی و مکانیکی بالا است و یک جایگزین مناسب برای PPPT که تنها کمی مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌باشد. این پلیمر ابتدا توسط دو-

<sup>1</sup> Kevlar