

# سنتر پلی (پارافینیلن ترفتالامید) جهت تهیه ابرالیاف کولار

Synthesis of Poly(p-phenyleneterephthalamide) for Producing Kevlar Super-fibers

مژگان میرزاظاهری، مهدی باریکانی

پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۷۶/۲/۱۴، پذیرش: ۷۶/۷/۱۶

## چکیده

الیاف محکم و چقرمه کولار به دلیل داشتن استحکام کششی و مدول ویژه بسیار خوب، کاربردهای فراوانی در صنایع حساس و پراهمیت چون صنایع نظامی، پتروشیمی و هوافضا یافته‌اند. در این پژوهش، پلی (پارافینیلن ترفتالامید) از واکنش پلیمرشدن تراکمی پارافینیلن دی آمین با ترفتالویل دی کلرید در دمای کم تهیه شد. نتایج مطالعه خواص گرمایی و گرانیوی محصول نشان می‌دهد که این پلیمر گرانیوی درونی مناسبی دارد و می‌توان از آن الیاف محکم و چقرمه کولار را جهت کاربردهای خاص و ویژه مهندسی تهیه کرد.

واژه‌های کلیدی: سنتر، پارافینیلن ترفتالامید، الیاف کولار، آرایدها، پلیمرشدن تراکمی

**Key Words:** synthesis, p-phenyleneterephthalamide, kevlar fibers, aramids, polycondensation

## مقدمه

در صنعت، داشتن موادی سبک وزن و در عین حال بسیار کارآمد همواره مد نظر بوده است که همین امر سبب پیشرفتهای زیادی در زمینه تهیه این مواد شده است. یکی از مواد با ارزش در این زمینه، الیاف پلی (پارافینیلن ترفتالامید) با نام تجارتنی کولار است. بیشترین مقدار استحکام کششی و مدول از الیافی بدست می‌آید که زنجیرها در ساختار درشت مولکولی کاملاً بلند و کشیده شده قرار داشته باشند.

در پی پیشرفتهای زیادی که در زمینه تولید این الیاف به عمل آمد، پژوهشگران توانستند با استفاده از روشهای فیزیکی و شیمیایی، این شکل کاملاً کشیده شده را در الیاف ایجاد کنند. در روش سنتر شیمیایی، طبقه جدیدی از پلیمرها با نام پلی آمیدهای پاراآروماتیک چقرمه تهیه شدند که زنجیرهای مولکولی آنها بطور ذاتی بسیار سخت و بلندند و شکل کشیده شده‌ای را بخود می‌گیرند. در ضمن، سخت بودن ساختار آنها بسیار بیشتر از مواد دیگر دارای وزن مولکولی زیاد است که

معمولاً برای تهیه الیاف بکار برده می‌شوند [۱، ۲].

در این پژوهش، ابتدا با استفاده از واکنش پلیمرشدن تراکمی در دمای کم، پلیمر مزبور تهیه شد که در مرحله بعد در شرایط معینی از وزن مولکولی، غلظت و دما، از آن محلول قابل ریسندگی بلور مایع بدست آمد. این محلول به علت تشکیل محلولهای بلور مایع خواص ویژه‌ای دارد، بطوری که در حین عبور از روزه‌های رشته‌ساز، بلورها منظم می‌شوند که نتیجه این عمل تشکیل زنجیرهای کاملاً کشیده شده در الیاف حاصل و ایجاد مدول و مقاومت زیاد است [۳-۵].

## تجربی

### مواد

پارافینیلن دی آمین و ترفتالویل دی کلرید مورد استفاده از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند.

مجله علوم و فنون پلیمر  
سال دهم، شماره سوم، پاییز ۱۳۷۶

جدول ۱ - مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز پلی(پارافنیلین ترفتالامید).

شرکت سازنده	مشخصات فیزیکی				فرمول	نام شیمیایی
	چگالی (Kg/L)	دمای جوش (°C)	دمای ذوب (°C)	جرم مولکولی (g/mol)		
مرک آلمان	-	-	۱۴۰	۱۰۸/۱	$C_6H_4(NH_2)_2$ $H_2N-Ph-NH_2$	پارافنیلین دی آمین
مرک آلمان	-	-	۸۰-۸۲	۲۰۳/۰۳	$C_8H_4Cl_2O_4$	ترفتالویل دی کلرید
ریدل	۱/۰۳	-	۲۰۲	۹۹/۱۳	$C_7H_4NO$	۲-متیل-۲-پیرولیدون
مرک آلمان	۰/۹۵	۱۴۸	-	۹۳/۱۳	$C_6H_5N$	۴-متیل پیریدین
مرک آلمان	-	-	-	۴۲/۳۹	LiCl	لیتیم کلرید
مرک آلمان	-	-	-	۱۱۰/۹۹	CaCl <sub>۲</sub>	کلسیم کلرید بدون آب

بدین منظور در راکتور شیشه‌ای چهار دهانه مجهز به دماسنج، چگالنده، همزن مکانیکی و رابط گاز نیتروژن، ۳۶ mL حلال N-متیل-۲-پیرولیدون می‌ریزیم (این ترکیب هم به عنوان حلال و هم مانند پذیرنده اسید عمل می‌کند) [۲]. سپس، ۳/۱۴ g کلسیم کلرید بدون آب بدان می‌افزاییم [۴]. برای بررسی اثر دما بر افزایش وزن مولکولی، با استفاده از یخ خرد شده و مخلوط مناسب یخ و نمک، دمای سیستم را در مقادیر مختلف ۵، ۸- و ۱۵°C تنظیم می‌کنیم و ۲/۴۵ g (۰/۶ mol/L) پارافنیلین دی آمین را به سیستم اضافه می‌کنیم. پس از اطمینان یافتن از انحلال کامل، ۴/۶ g (۰/۶ mol/L) ترفتالویل دی کلرید را به صورت پودر در مدت ۲ تا ۴ دقیقه، در حالی که همزن لنگری با حداکثر توان مفید خود (۳×۲۸۰) مواد را هم می‌زند، وارد راکتور می‌کنیم. در این مرحله است که در اثر واکنش گرماده مونومرها، پلیمر نمزبور تشکیل می‌شود و تقریباً ۱۵ دقیقه پس از افزودن ترفتالویل دی کلرید واکنش کامل می‌شود. با این همه، برای بررسی اثر مدت همزدن بر افزایش وزن مولکولی حدود ۲ تا ۳ ساعت دیگر نیز مخلوط واکنش را هم می‌زنیم [۸].

برای بررسی اثر کاتالیزور، حدوداً ۵ دقیقه بعد از افزودن ترفتالویل دی کلرید، ۴/۲ ml از ۴-متیل پیریدین را به سیستم اضافه می‌کنیم. بسته به اینکه چه موادی مصرف شده و در چه لحظه‌ای مواد وارد سیستم شده باشند، محصول به صورت توده‌ای سفت با رنگی متغیر از زرد تا قهوه‌ای و بازدهی حدود ۹۳ درصد تشکیل می‌شود [۳، ۸]. پس از پایان واکنش پلیمر شدن، پلیمر حاصل را از بقیه مواد مخلوط واکنش با رسوب دادن در آب جدا کرده و پس از خشکی‌سازی با سود چند بار آن را با آب مقطر شسته و صاف می‌کنیم. آن گاه، محصول را در دمای ۱۴۰°C در آون به مدت ۲ تا ۳ ساعت خشک

پارافنیلین دی آمین سرعت اکسید می‌شود و ترفتالویل دی کلرید نیز سرعت هیدرولیز می‌گردد. در نتیجه، این مواد را باید در شرایطی کاملاً خشک و به دور از نور زیر گاز نیتروژن یا در دسیکاتور خلاء نگهداری کرد. حلال بکار برده شده N-متیل-۲-پیرولیدون از شرکت ریدل بوده که در شرایط مناسب بسته‌بندی آن باز شده و روی الکک مولکولی ۰/۴ nm در شرایطی خشک نگهداری و بدون هیچ گونه عملیات خالص‌سازی مصرف شده است. نمکهای لیتیم کلرید و کلسیم کلرید بدون آب نیز حدود سه ساعت در دمای ۱۴۰°C در آون بطور کامل خشک شده و تا هنگام شروع آزمایش در آن نگهداری شده‌اند. کاتالیزور مورد استفاده ۴-متیل پیریدین است که در شرایطی خشک و به دور از نور و رطوبت نگهداری شده است [۶، ۷].

در جدول ۱ مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز پلی(پارافنیلین ترفتالامید) نشان داده شده است.

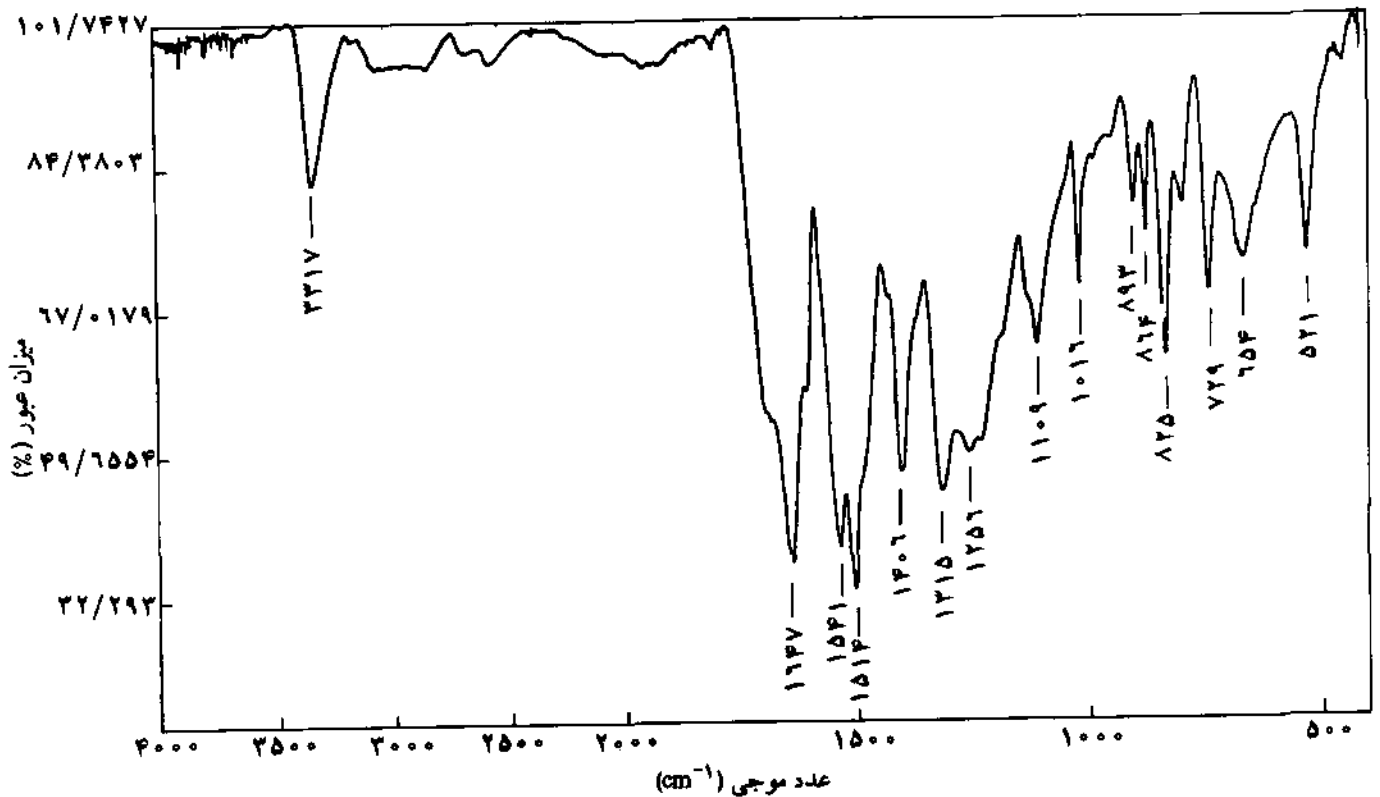
#### دستگاهها

طیف زیرقرمز تبدیل فوری به وسیله دستگاه طیف‌سنج بروکر مدل IFS ۴۸ و گرمانگاشت DSC-TGA با دستگاه پلیمرلاب مدل STA-۷۸۰ برداشت شده است. برای اندازه‌گیری گرانیروی درونی (inherent viscosity) از گرانیروی سنج مویینه نوع آبلهود استفاده شده است. از همزن مکانیکی هایدولف مدل RZR1 با دور متغیر ۲۸۰ تا ۲۲۰۰ در دقیقه مجهز به همزن نوع لنگری استفاده شده است.

#### روش پلیمر شدن

پلیمر پلی(پارافنیلین ترفتالامید) به صورتی که در معادله (۱) نشان داده شده است از راه واکنش تراکمی کلرید اسید در دمای کم سنتز می‌شود [۲].





شکل ۱- طیف FTIR پلی (پارافنیلن ترفتالامید).

آن که نومکس (Nomex) نام دارد متمایز می‌کند و در تطابق خوبی با نتایج ارائه شده برای کولار ساخت شرکت دوپان آمریکا است [۹].

کرده و سپس وزن آن را اندازه می‌گیریم و جهت بررسی خواص و آزمایشهای بعدی در شرایطی خشک و بدون نور نگهداری می‌کنیم.

#### تعیین گرانروی درونی

گرانروی درونی مطابق با استاندارد ۴۴۶، ۴۴۵ ASTM D به صورت زیر تعریف می‌شود:

#### نتایج و بحث

$$IV = \ln(\eta_{rel}) C^{-1} \quad (2)$$

#### طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

در شکل ۱ طیف FTIR پلیمر سنتز شده پارافنیلن ترفتالامید (کولار) ارائه شده است. پلی (پارافنیلن ترفتالامید) یک پلیمر پارا آمیدی سخت است که در گروه پلیمرهای CHNO جای گرفته و ساختار آن چنین است:



جدول ۲- نوارهای مشخصه گروه آمید [۹].

شیوه ارتعاش	موقعیت تقریبی در طیف (cm <sup>-1</sup> )	نام
$\nu(\text{NH})$	۳۳۱۷	آمید
$\nu(\text{C=O})$	۱۶۴۷	آمید I
$\nu(\text{C—N}) + \delta(\text{NH})$	۱۵۴۱	آمید II
$\nu(\text{OCN})$	۱۲۵۶	آمید III
$\delta(\text{CONH})$	۱۰۱۶	آمید IV
$\gamma(\text{NH})$	۷۲۹	آمید V
$\gamma(\text{C=O})$	۵۲۱	آمید VI

که نتایج حاصل از طیف‌سنجی (جدول ۲) نیز تشکیل این ساختار را اثبات می‌کند [۹]. بدین ترتیب که نوار ناحیه  $1647 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل متصل به نیتروژن در موقعیت ترانس است، نوار تیز ناحیه  $3317 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه NH و نوار ناحیه  $1541 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش توام گروههای NH و CO است. نوارهای تیز منطقه با طول موج بلندتر، این پلیمر را از ایزومر متای

می‌برند [۱،۱۱،۱۲].

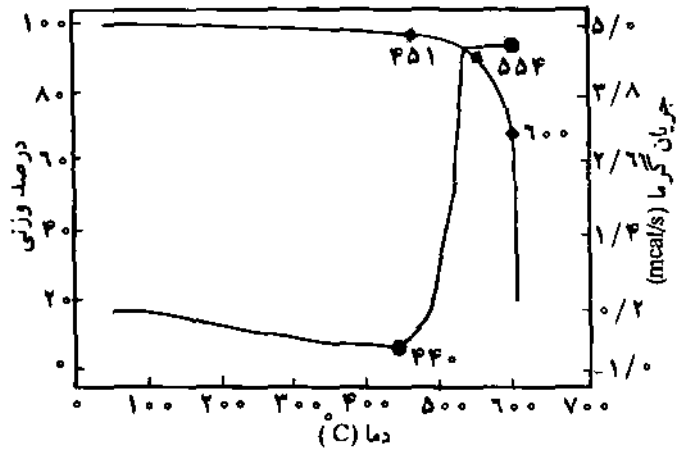
### نتیجه‌گیری

الیاف محکم و چقرمه کولار به دلیل داشتن استحکام کششی و مدول ویژه بسیار خوب، کاربردهای فراوانی در صنایع حساس و پراهمیت چون صنایع نظامی، پتروشیمی و هوافضا یافته‌اند. در این پژوهش پلیمر پلی (پارافینیل ترفتالامید) موسوم به کولار سنتز و شناسایی شد و درباره خواص گرمایی و گرانیروی آن مطالعه شد.

نتایج مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که پلیمر سنتز شده به دلیل داشتن گرانیروی درونی مناسب، یا به عبارتی به دلیل داشتن وزن مولکولی مناسب، قابلیت تبدیل به الیاف محکم و چقرمه کولار را با استفاده از روش ریسندهی محلول داراست.

### مراجع

- 1 *Structure and Properties of Oriented Polymers*; Ward I. M. (Ed.), Applied Science, UK, 1975.
- 2 Kwolek S. L.; US Pat, 3,063,966; Dupont, 1962.
- 3 *Fibre Reinforcements for Composite Materials*; Bunsell A. R. (Ed.), Elsevier, Netherland, 1988.
- 4 *Strong Fibres*; Watt W. and Perov B. V. (Eds.), Elsevier, Netherland, 1988.
- 5 Morgan P. W. and Kwolek S. L.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*; 34, 4, 517, March 1996.
- 6 Perrin D.D. and Armarego W.L.F.; *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon, UK, 1988.
- 7 Furniss B.S.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*; Bath, UK, 1989.
- 8 *Handbook of Polymer Synthesis*; Part A, Kricheldorf H. R. (Ed.), Marcel Dekker, USA, 1991.
- 9 Hummel/Scholl; *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*; 2, Pt. b/1, VCH., Germany, 1988.
- 10 Blades H.; US Pat. 3,869,429; Dupont, 1975.
- 11 *Engineering Materials Handbook, VI. Composites*; Dostal C.A. (Ed.), ASM International, USA, 1987.
- 12 *Handbook of Fibre Science and Technology*, 3, Pt.A; Lewin M. and Preston J. (Eds.), Marcel Dekker, USA, 1983.



شکل ۲- طیف DSC-TGA پلیمر پلی (پارافینیل ترفتالامید).

که در آن گرانیروی درونی،  $C$  غلظت محلول پلیمری،  $\eta_{rel}$  نسبت زمان جاری شدن محلول پلیمری به حلال خالص (سولفوریک اسید  $95$  تا  $98$  درصد) است. این گرانیروی بوسیله گرانیروی سنج در دمای  $30^\circ C$  اندازه‌گیری می‌شود. بدین منظور  $g \ 125/0$  (۵/۰) از پودر پلیمر سنتز شده را در بالن حجم سنجی  $25\ ml$  می‌ریزیم و با سولفوریک اسید  $95$  تا  $98$  درصد به حجم می‌رسانیم و با استفاده از گرانیروی سنج و معادله  $IV$  گرانیروی درونی آن را حساب می‌کنیم. بیشترین مقدار بدست آمده عبارت است از:

$$IV = 1/9\ dL/g \quad (3)$$

که در مقایسه با نتایج گزارش شده [۲،۱۰] می‌توان دریافت که پلیمر سنتز شده وزن مولکولی مناسب جهت تهیه لیف را داراست.

### گرماتگاشت DSC-TGA

گرماتگاشت DSC-TGA پلیمر سنتز شده پلی (پارافینیل ترفتالامید) در شکل ۲ آمده است.

با توجه به گرماتگاشت TGA پایداری گرمایی بسیار خوب این پلیمر حاکی از ساختار بسیار سخت این پاراپلی آمید است، بطوری که در دمای  $451^\circ C$  حدود  $97$  درصد، در  $554^\circ C$  حدود  $90$  درصد و سرانجام در  $600^\circ C$  حدود  $66$  درصد وزن خود را حفظ کرده است. در گرماتگاشت DSC، پیک ذوب به صورت شانه در دمای  $440^\circ C$  روی پیک بزرگ تخریب ظاهر شده است. این پیک واقعا دمای ذوب را نشان نمی‌دهد، زیرا شامل تغییر شیمیایی و تخریب ساختار مولکولی پلیمر می‌شود و فرایندی برگشت‌ناپذیر است و به همین دلیل برای تهیه الیاف کولار روش ریسندهی محلول را بکار