

## Engineering Thermoplastics from Aromatic Polymers

دکتر ایرج رضائیان

### مقدمه

در طول ده سال گذشته پلاستیکهای گرمانرم جدیدی برای کاربردهای مهندسی وارد بازار شده‌اند. علت این امر نیاز روزافزون به پلیمرهای مقاوم در برابر حرارت است. مهمترین مشخصات پلاستیکهای گرمانرم مهندسی جدید عبارت‌اند از:

– حفظ خصوصیات مکانیکی در دماهای بالاتر از  $150^{\circ}\text{C}$

– مقاومت در برابر تخریب حرارتی

– مقاومت در برابر واکنشهای تخریب شیمیایی مانند اکسایش و

هیدرولیز

اشاره می‌شود که این پلیمرها کاربرد و بازارهای اختصاصی محدودی دارند و گران قیمت‌اند. در ضمن شکل دهی حرارتی این پلیمرها

و دهان کپسول، چگرمکی، اشتعال پذیری، پایداری حرارتی، دمای نرم شدن دمای کاربرد مستمر.

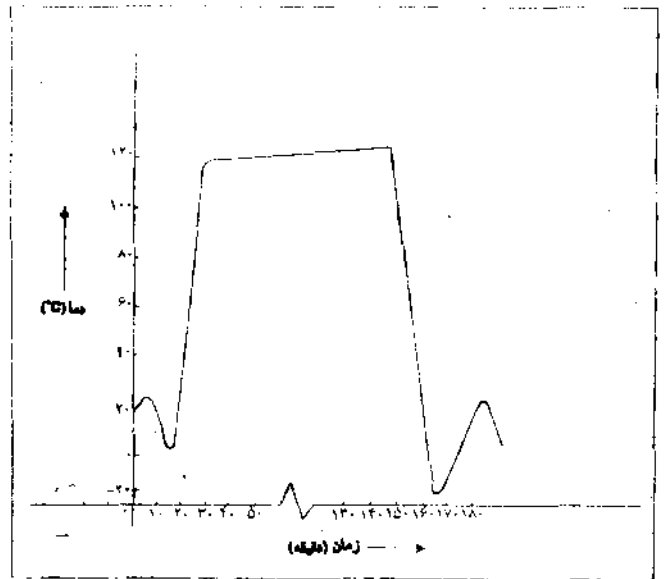
در طول چند سال آینده پلاستیکهای گرمانرم مهندسی جدیدی به بازار عرضه خواهند شد و طیف وسیعی از مواد استثنایی در اختیار مهندسين طراح قرار خواهد گرفت تا برای کاربردهای پیچیده مورد استفاده قرار گیرند. در حال حاضر برخی از این مواد در مقیاس صنعتی تولید می‌شوند. ساختار شیمیایی و مولکولی ویژه این مواد باعث ایجاد خصوصیات با ارزشی در آنها برای کاربردهای مهندسی در دماهای بالاتر شده است. پلیمرهای مهندسی جدید شامل گرماترهای آروماتیک، حلقوی اسیلایف شده، سلیکون و فلزاتورگرین است.

### Key Words:

Toughness, Flammability, Thermal stability, Softening point temperature, Continuous service – temperature.

به علت دماهای نرم و ذوب شدن نسبتاً بالا، مشکل است و همچنین تجهیزات لازم برای تولید قطعات مورد نیاز از این پلیمرها معدود و گران قیمت اند.

یکی از موارد مهم کاربرد پلیمرهای مقاوم در برابر حرارت، در صنایع هواپیمایی است. نمودار شکل ۱ منحنی تغییرات بدنه برحسب زمان پرواز هواپیمای کونکوردر با سرعت مافوق صوت از لندن به نیویورک نشان می‌دهد. برای قسمت عمده این پرواز که بیش از دو ساعت طول می‌کشد، دمای بدنه هواپیما تا  $110^{\circ}\text{C}$  بالا می‌رود. بنابراین مواد که در ساخت این گونه هواپیماها بکار می‌روند باید قادر به تحمل این دما برای طول عمر مفید پرواز یعنی حدود ۳۰۰۰۰ ساعت باشند. اجزای غیرفلزی به کار رفته در ساخت این هواپیما مانند پوششهای پلیمری، لاستیکها، چسبها، رنگها، مواد عایق کاری و شیشهها نیز باید بتوانند دمای  $110^{\circ}\text{C}$  را برای مدت‌های طولانی تحمل کنند [1].



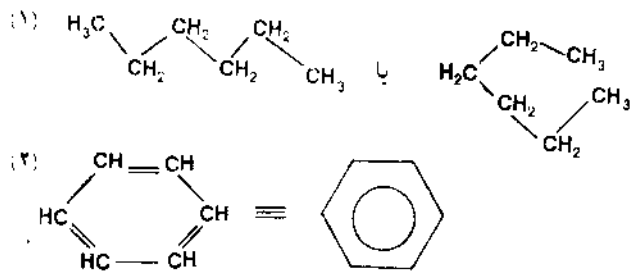
شکل ۱ - تغییرات دمای بدنه هواپیمای کونکوردر در طول پرواز لندن به نیویورک به عنوان تابعی از زمان (دقیقه) [1]

منحنی تغییرات دمای بدنه هواپیمای کونکوردر با توجه به این نکته اهمیت دارد که  $110^{\circ}\text{C}$  ماکسیمم دمای کاربرد آلیاژهای آلومینیوم است. در سرعت‌های بیشتر مسئله باز هم مهمتر می‌شود زیرا دمای بدنه هواپیما متناسب با توان دو سرعت افزایش می‌یابد. مثلاً دمای بدنه هواپیمای جنگی مک ۳ حدود  $300^{\circ}\text{C}$  است و به جای آلومینیوم باید از فلز تیتان یا فولاد ضدزنگ در ساخت بدنه این هواپیما استفاده کرد.

خصوصیات ویژه پلاستیکهای گرمنازم آروماتیک

در چهار پلاستیک گرمنازم معروف پلی‌انیلین (PE)، پلی‌وینیل کلراید (PVC)، پلی‌استیرن (PS) و پلی‌پروپیلن (PP)، کلبه اتمهای کربن

تشکیل دهنده زنجیرهای اصلی پلیمر اشباع شده‌اند (پلی‌استیرن دارای حلقه بنزن اشباع نشده در شاخه‌های جانبی است). خصوصیات این پلیمرها تابع خواص پیوندهای اشباع شده کربن - کربن می‌باشد. ویژگی مهم زنجیرهای دارای کربن اشباع شده این است که شکل پلیمر در اثر چرخش حول پیوند کربن - کربن تغییر می‌یابد و سدا انرژی در برابر این چرخش کم است. مثلاً حالت گسترده زنجیر هگزان نرمال شکل ترانس دارد اما شکل‌های حلقوی نیز می‌تواند داشته باشد (شکل ۲). در زنجیرهای پلیمر که حلقه بنزن دارند چرخش به دور پیوند کربن - کربن در حلقه امکان‌پذیر نیست و ماهیت پیوندهای کربن - کربن بنزن طوری است که آنها را در یک شش ضلعی مسطح ثابت نگاه می‌دارد و تغییر شکل اتفاق نمی‌افتد. در زنجیرهای پلیمری شامل حلقه‌های بنزن انعطاف‌پذیری خیلی کمتری وجود دارد و تغییر شکل مولکول خیلی مشکل است. یکی از دلایل بالا بودن دمای نرم شدن در پلاستیکهای گرمنازم آروماتیک وجود حلقه‌های بنزن در زنجیرهای پلیمری است.




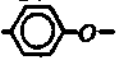
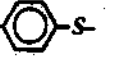
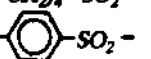
شکل ۲ - هگزان نرمال در دو شکل گسترده، حلقوی و بنزن [2]

چون زنجیرهای پلیمر در حالت جامد نزدیک یکدیگرند بنابراین نیروهای جاذبه بین مولکولی در شروع چنین تغییر شکل‌هایی مهم می‌شوند. افزایش نیروهای جاذبه بین مولکولی به علت قطبی بودن گروه‌های موجود در زنجیرهای پلیمر و وجود پیوندهای هیدروژنی بین آنها تغییر شکل را مشکلتر می‌سازد و این مسئله در مورد زنجیرهای پلیمر خطی و آروماتیک هر دو صادق است.

تفاوت عمده دیگر بین پلیمرهای خطی و آروماتیک، پایداری شیمیایی آنهاست. پایداری حرارتی و مقاومت در برابر اکسایش پلیمرهای آروماتیک بیشتر از پلیمرهای مشابه خطی است و علت آن تفاوت پیوندهای شیمیایی آنها می‌باشد.

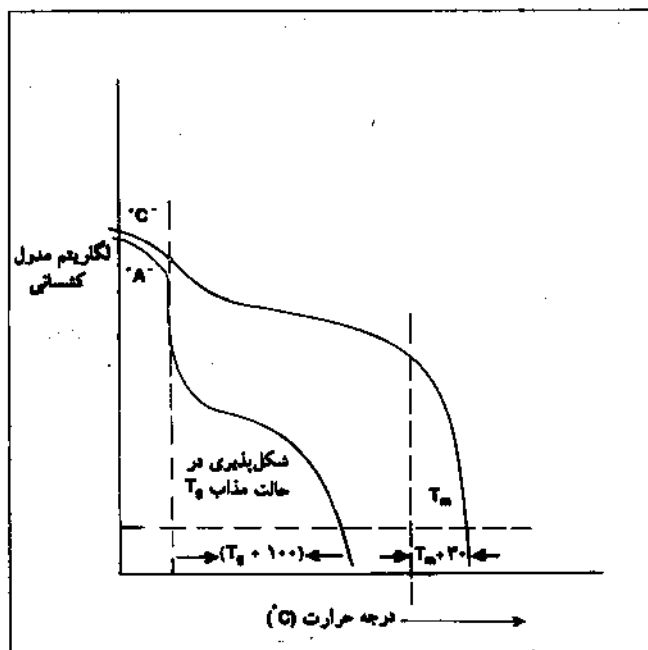
در مقیاس میکروسکوپی بعضی از پلاستیکهای گرمنازم ساختار مولکولی بی‌شکل دارند و در حالت جامد تشکیل یک فاز را می‌دهند در حالی که برخی دارای ساختار مولکولی نیمه‌بلوری و بی‌شکلند و اغلب در حالت جامد ترکیبی از مناطق بلوری و بی‌شکل مشاهده می‌گردد. پلیمرهای بی‌شکل دارای دمای انتقالی نرم شدن، معروف به دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) هستند و در این دما زنجیرهای پلیمر از حالت سخت شیشه

جدول ۱ - مقادیر  $T_g$ ،  $T_m$ ،  $T_d$  برخی از پلیمرهای خطی و آروماتیک [2]

$T_d$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_g$ (°C)	واحد تکراری	پلیمر
۳۳۰	۱۳۷	-۶۰	$-CH_2-CH_2-$	PE
۵۰۰	۵۳۰	-		PPP
۳۰۰	۶۰	-۸۰	$(-CH_2)_4-O-$	PTMO
۳۰۰*	۲۹۸	۸۰		PPE
۳۰۰	۷۰	-	$(-CH_2)_4-S-$	PTMS
۳۵۰	۲۹۵	۹۰		PPS
۲۵۰	۲۷۰	-	$(-CH_2)_4-SO_2-$	PTMSO
۵۰۰	۵۲۰	۳۵۰		PPSO

\* عملاً به دست نیامده و به روش مقایسه‌ای محاسبه شده است.

مانند به حالت انعطاف پذیر تغییر می‌کنند. با افزایش دما تغییرات تدریجی بیشتری پیش می‌آید و سرانجام پلیمر ذوب می‌شود ( $T_m$ ) و خصوصیات یک مایع غلیظ را پیدا می‌کند (شکل ۳ منحنی A). یک پلیمر نیمه بلوری در  $T_g$  به علت نرم شدن فاز بی شکل مدول کشسانی نسبتاً کمتری دارد. شکل ۳، منحنی «C» نشان می‌دهد که مقدار  $T_g$  این پلیمرها مشابه پلیمرهای بی شکل است.



شکل ۳ - منحنیهای مدول کشسانی - دما برای پلیمرهای بی شکل (A) و بلوری (C) [2]

دماهای کمتر از  $۳۰۰^{\circ}\text{C}$  تغییر شکل زنجیرهای آن غیرممکن است و در دماهای بالاتر از  $۵۳۰^{\circ}\text{C}$  ذوب می‌شود. پلی اتیلن خطی که دارای زنجیرهای غیرقطبی و نرمی است، نقطه ذوب  $۱۳۳^{\circ}\text{C}$  و  $T_g$  کمتر از  $۲۰^{\circ}\text{C}$  دارد. زنجیرهای پلیمر در پلی فنیلن اتر (PPE) و پلی فنیلن سولفید (PPS) به علت چرخش به دور پیوندهای اترو سولفید تا حدودی نرمی و انعطاف پذیری دارند که خیلی کمتر از زنجیرهای پلیمر خطی مشابه یعنی پلی تترامتیلن اکسید (PTMO) و پلی تترامتیلن سولفید (PTMS) است و در نتیجه  $T_m$  و  $T_g$  آنها بالا می‌باشد [2].

گروههای سولفون شدیداً قطبی هستند و تأثیر آنها در افزایش مقادیر  $T_m$  و  $T_g$  برای پلیمرهای آروماتیک و خطی را می‌توان با مقایسه داده‌های مربوط به پلی تترامتیلن سولفید (PTMS) و پلی فنیلن سولفون (PPSO) با مقادیر مشابه برای پلی سولفیدها مشاهده کرد. چقرمگی و قسطیت زنجیرهای پلیمر در پلی فنیلن سولفون باعث می‌شوند  $T_m$  و  $T_g$  مقادیر نسبتاً بالایی داشته باشند.

آروماتیک بودن پلیمرها باعث افزایش پایداری شیمیایی آنها می‌گردد. چون شکل دهی حرارتی پلاستیکهای گرما نرم آروماتیک در دماهای نسبتاً بالا انجام می‌گیرد و این پلیمرها مواد مذاب با گرانروی بالایی می‌دهند بنابراین باید پایداری شیمیایی خوبی تا حدود دماهای ذوب شدن داشته باشند. دماهای نرم و ذوب شدن نسبتاً بالای این پلیمرها مستلزم دماهای شکل دهی بالاست و در نتیجه این پلیمرها باید پایداری حرارتی بالایی داشته باشند و این مسئله عامل مهمی در کاربرد آنها به عنوان پلاستیکهای گرما نرم است. داده‌های جدول ۱ نشان می‌دهد که دمای ذوب بعضی از این پلیمرها آن قدر زیاد است که امکان تجزیه حرارتی در دماهای پایین تر از  $T_m$  وجود دارد و این مسئله ممکن است کاربرد این مواد را محدود کند. در پلیمرهای با حلقه‌های بنزن بدون استخلاف، مقادیر  $T_g$  و  $T_m$  بستگی به گروههایی دارد که حلقه‌های بنزن را به یکدیگر متصل می‌کنند این گروهها

در این پلیمرها فاز بلوری باعث پیوستگی زنجیرهای پلیمری می‌گردد بنابراین چقرمگی قابل ملاحظه‌ای تا حدود نقطه ذوب حفظ می‌شود. بعد از  $T_m$  و ذوب شدن، پلیمر به سرعت تبدیل به یک مایع غلیظ می‌گردد.  $T_g$  دمایی است که در آن بخش عمده‌ای از زنجیرهای پلیمر انرژی کافی را برای تغییر شکل سریع پیدا کرده و بر محدودیتهای ایجاد شده در اثر موانع چرخشی و نیروهای درون مولکولی غلبه می‌کنند. به طور کلی مقدار  $T_g$  یک پلیمر بستگی به چقرمگی زنجیرهای پلیمر و قسطیت مولکولهای تشکیل دهنده آن دارد. همچنین چقرمگی و قسطیت زنجیرهای پلیمر، پارامترهای مهمی در تعیین مقدار  $T_m$  می‌باشند. اما این محدودیتهای در نتیجه روی هم قرار گرفتن منظم و نزدیک به هم زنجیرهای پلیمر در فاز بلوری بیشتر می‌شود. برای چنین پلیمری  $T_m$  بیشتر از  $T_g$  است. چقرمگی زنجیر پلیمرهای آروماتیک باعث می‌شود که دمای نرم شدن آنها بیشتر از پلیمرهای خطی مشابه باشند. بدین ترتیب دماهای  $T_g$  و  $T_m$  پلیمرهای آروماتیک بیشتر از پلیمرهای خطی است. همان طوری که جدول ۱ نشان می‌دهد مقدار این تغییرات نسبتاً زیاد است.

پلی پارافنیلن (PPP) چقرمه‌ترین زنجیرهای پلیمری را دارد و در

باید طوری انتخاب شوند که  $T_g$  و  $T_m$  آنها کمتر از  $T_d$  (دمایی است که تحت آن وقتی پلیمر به مدت دو ساعت زیر اتمسفر ازلت قرار گیرد کاهش وزنی مساوی یا بیشتر از یک درصد نشان دهد) باشد و به این ترتیب محدوده دمایی را باید در نظر گرفت که بتوان شکل دهی حرارتی را انجام داد. در عمل برای پلیمرهای نیمه بلوری  $T_d > (T_m + 30)^\circ C$  و برای پلیمرهای بی شکل  $T_d > (T_m + 100)^\circ C$  است [2]. برای این منظور وجود تعادلی بین چقرمگی، قطبیت و پایداری حرارتی زنجیرهای پلیمری ضروری است.

خصوصیت مهم دیگر پلیمرهای آروماتیک پایداری نسبتاً زیاد آنها در برابر اکسایش است. این خاصیت امکان کاربرد مستمر آنها در دماهای بالا و استفاده مؤثر از دمای نرم شدن را به وجود می آورد. اکثر پلیمرهای غیر آروماتیک از این نظر تفاوت دارند. مثلاً پلی پروپیلن (PP) و نایلون که پایداری نسبتاً کمتری در برابر اکسایش دارند دارای دمای کاربرد مستمر خیلی کمتری از دمای نرم شدن می باشند. از نظر مقایسه، داده های جدول ۲ این مطلب را تأیید می کنند که پلیمرهای آروماتیک مانند (PES) و پلی اتر اترکون (PEEK) دمای کاربرد مستمر بالاتری دارند.

جدول ۲ - دمای تغییر شکل، دمای کاربرد مستمر و ضریب حد آکسیژن

(LOI<sup>\*\*\*</sup>) تعدادی از پلیمرها [2]

پلیمر	واحد تکراری	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	ضریب حد آکسیژن (LOI <sup>***</sup> )
PS	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$   $\text{C}_6\text{H}_5$	100	-	28
PP	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$   $\text{CH}_3$	170	-	18
نایلون ۶-۶	$-\text{N}(\text{CH}_2)_5-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-$   $\text{H}$	250	-	23
PPG <sup>***</sup>		209	-	28
PES	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	270	-	23
PEEK	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	333	-	28

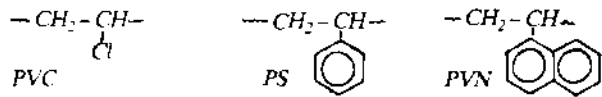
\*\* ضریب حد آکسیژن (limiting oxygen index)

\*\*\* پلی فتالین اکسید

### چقرمگی پلیمرهای آروماتیک

حضور حلقه های بنزن در زنجیرهای پلیمر، باعث چقرمگی پلیمرهای آروماتیک می گردد. یک خصوصیت جالب و مهم که در پلیمرهای خطی مشاهده شده است و هنوز علت آن مشخص نیست افزایش  $T_g$  در نتیجه حضور گروه های جانبی بزرگ در زنجیرهای پلیمر است (شاید علت این امر کاهش انعطاف پذیری زنجیرها در اثر افزایش موانع در برابر چرخش به دور پیوند کربن - کربن باشد). با افزایش اندازه

گروه های جانبی، چقرمگی پلیمر کاهش می یابد و می توان گفت که شکنندگی آن بیشتر می شود. برای روشن شدن مطلب می توان PVC، PS و PVN (پلی وینیل نفتالین) را با یکدیگر مقایسه کرد:

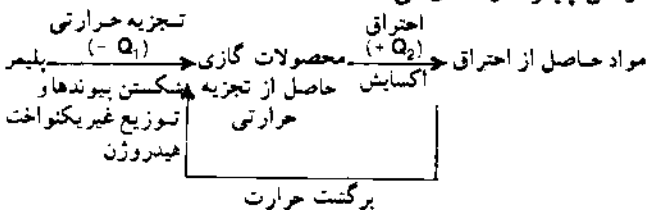


با افزایش اندازه گروه های جانبی (Cl، حلقه بنزن، نفتالین) شکنندگی این پلیمرها بیشتر می شود.

پلیمرهای آروماتیک مانند PES و PC به اندازه کافی سخت و محکم هستند و  $T_g > 150^\circ C$  دارند و این پلیمرها حداقل به اندازه PVC سخت و بعضی مانند PC خیلی سخت و چقرمه اند. یکی از خصوصیات مهم پلاستیک های گرمانرم آروماتیک در کاربردهای مهندسی چقرمگی آنهاست که کاربرد مستمر آنها را در دماهای بالا امکان پذیر می سازد. پلاستیک های گرمانرم چون چقرمگی پلیمرهای آروماتیک را ندارند، قابل استفاده در چنین شرایطی نیستند.

### خصوصیات پلیمرهای آروماتیک در هنگام سوختن

هر سال در اثر آتش سوزی افراد زیادی جان خود را از دست می دهند یا زخمی می شوند و خسارات مالی ناشی از آتش سوزی معمولاً خیلی زیاد است. در کاربردهای مهندسی اشتعال پذیری مواد یکی از پارامترهای مهم از نظر ایمنی است و معمولاً اشتعال پذیری پلیمرهای آلی به علت وجود کربن و ساختار مولکولی ویژه ای که دارند نسبتاً بالاست. کاربرد رو به رشد مواد پلیمری منجر به پژوهش های وسیع در زمینه تولید مواد جدید اشتعال ناپذیر شده است. نتیجه این پژوهشها تولید مواد جدید و متنوع در طراحی و مهندسی پلیمرهای مقاوم حرارتی اشتعال ناپذیر است. به طور خلاصه هرچه کاربرد پلاستیکها گسترش می یابد میزان مقاومت آنها در برابر آتش اهمیت بیشتری پیدا می کند و در نتیجه کاربرد این مواد در بعضی موارد محدود می گردد. معمولاً پلیمرهای آروماتیک در مقایسه با پلیمرهای خطی مقاومت بیشتری در برابر آتش دارند و این اختلاف ناشی از تفاوت ساختار مولکولی آنهاست. باید در نظر داشت که وقتی یک ماده آلی جامد می سوزد، حرارت حاصل از احتراق باعث ادامه تجزیه حرارتی و تولید مواد گازی اشتعال پذیر می شود. این مواد گازی باعث ادامه سوختن و تغذیه آتش می گردند. شکل ۴ فرایندهای متوالی سوختن پلیمرها را نشان می دهد.



شکل ۴ - فرایندهای متوالی سوختن پلیمرها [1]

منظور از پایداری حرارتی بالای پلیمرهای آروماتیک این است که حرارت بیشتری برای تجزیه حرارتی آنها مورد نیاز است ( $Q_p$  بیشتر) و این امر موجب برتری آنها نسبت به پلیمرهای خطی می‌شود [1]. اگر ساختار مولکولی یک نمونه پلیمری که سوخته می‌شود طوری باشد که در اثر تجزیه حرارتی فقط مقدار کمی محصولات گازی تولید شود، مقدار حرارت حاصل از احتراق ( $Q_r$ ) کم خواهد بود و به دنبال آن میزان تجزیه حرارتی کاهش خواهد یافت که در نتیجه مقاومت بیشتری در برابر سوختن ایجاد خواهد شد. معلوم شده است که شکستن پیوندهای کربن - کربن پلیمرهای آلی در اثر تجزیه حرارتی همراه با فرایندهای توزیع هیدروژن، و مواد گازی غنی از هیدروژن، باعث اشتعال پذیری آنها می‌گردد. مواد باقیمانده دوده کربن است که مقدار کمی هیدروژن دارد. در زنجیر پلیمرهای آروماتیک نسبت هیدروژن به کربن حدود نصف مقدار آن در زنجیر پلیمرهای خطی است. بنابراین انتظار می‌رود که پلیمرهای آروماتیک در اثر تجزیه حرارتی، مواد گازی با درصد هیدروژن کمتر و دوده کربن بیشتری بدهند.

در واقع تعداد زیادی از پلیمرهای خطی در اثر تجزیه کامل حرارتی مواد گازی می‌دهند که از نظر هیدروژن غنی است و دوده کربن از خود باقی نمی‌گذارند. از طرف دیگر پلیمرهایی که تعداد زیادی حلقه‌های بنزن در زنجیرهای پلیمری دارند در اثر تجزیه حرارتی دوده کربن می‌دهند که مقدار آن برحسب درصد تجزیه پلیمر متناسب با تعداد حلقه‌های بنزن افزایش می‌یابد. جدول ۳ نتایج تجزیه حرارتی برای بعضی از پلیمرهای هیدروکربنی و پلی‌اترها را نشان می‌دهد. وجود حلقه‌های بنزن در زنجیر پلیمرهای آروماتیک تأثیر قابل ملاحظه‌ای در کاهش اشتعال پذیری این مواد دارد.

معمولترین روش اندازه‌گیری میزان اشتعال پذیری پلیمرها، آزمایش تعیین ضریب حد اکسیژن می‌باشد. در این آزمایش نمونه پلیمری در حضور مخلوطی از گازهای اکسیژن و ازت مشتعل می‌گردد تا وقتی که سوختن نمونه متوقف شود. در این آزمایش میزان کاهش تدریجی اکسیژن اندازه‌گیری می‌شود. ضریب حد اکسیژن برابر است با درصد اکسیژن مخلوط گازی در شرایط S.T.P. درصد اکسیژن هوا ۲۲ است، بنابراین موادی که ضریب حد اکسیژن کمتر از این مقدار دارند وقتی در هوای آزاد مشتعل شوند به سوختن ادامه می‌دهند و موادی که ضریب حد اکسیژن بیشتر از ۲۲ درصد دارند به خودی خود خاموش می‌شوند.

در ستون آخر مقادیر ضریب حد اکسیژن جدول‌های ۲ و ۳ برای تعدادی از پلیمرها نشان داده شده است. به نظر می‌رسد که پلیمرهای آروماتیک می‌بایست پس از مشتعل شدن به خودی خود خاموش شوند و این خصوصیت بستگی به کاهش تعداد کربنهای قسمت خطی زنجیر دارد. معمولاً دود حاصل از سوختن پلاستیکها شامل ذرات کربن است که باعث کاهش دید و ایجاد خطر می‌شود. با اینکه پلیمرهای آروماتیک در اثر تجزیه حرارتی مقدار زیادی دوده کربن تولید می‌کنند، ولی در عمل

بعضی از پلیمرهای آروماتیک در اثر سوختن دود کمتری می‌دهند که از مزایای آنهاست. مثلاً دود حاصل از سوختن PES حدود  $\frac{1}{5}$  PS است.

جدول ۳ - درصد دوده کربن حاصل از سوختن تعدادی از پلیمرها و ضریب حد اکسیژن آنها [1]

پلیمر	واحد تکراری	درصد وزن باقیمانده در تجربه حرارتی %	ضریب حد اکسیژن % (LOI)
PE		0	18
PP		0	19
PPX (1)		20	-
PBZ (2)		27	-
PPP		60	-
POM (3)		0	15.7
PBO (4)		0	15.0
PPO		28	29
PPE		50	-
PPS		21	22

(1) پلی پارازاین (2) پلی بنزیل (3) پلی آکسی متیلن (پلی‌استال) (4) پلی‌اکسید اتیلن

### کاربردهای پلیمرهای آروماتیک

اکثر پلاستیکهای گرماترم جدید مهندسی از پلیمر کردن تراکی مولکولهای آروماتیک به دست می‌آیند. امروزه دسترسی به این پلیمرها از محدوده  $125^{\circ}\text{C}$  -  $50^{\circ}\text{C}$  به  $250^{\circ}\text{C}$  -  $150^{\circ}\text{C}$  حداکثر دمای کاربرد مستمر پلاستیکهای گرماترم، رسیده است. اکثر این پلیمرها خواص مکانیکی خیلی خوبی از خود نشان می‌دهند و می‌توانند به خوبی در دماهای فوق به کار روند. خاصیت مهم دیگر این پلیمرها اشتعال پذیری نسبتاً کم آنهاست. این پلیمرها به عنوان جایگزین برای سرامیکها، شیشه، فلزات و پلاستیکهای گرما سخت کاربردهای مهمی پیدا کرده‌اند. ایسن مواد در صنایع الکتریکی و الکترونیک به عنوان بسوینها، اجزای کلیدهای الکتریکی کاربرد دارند. پلی‌اتر سولفونها همراه با مواد پرکننده می‌توانند در صفحات مدار الکتریکی چاپی قالبگیری شوند. همچنین کاربرد این پلیمرها برای قسمت‌هایی از اجزای موتور اتومبیل و غیره افزایش یافته است. زیرا بیشتر این مواد در برابر بنزین و روغن در دماهای بالا مقاومت دارند. دمای نرم شدن بالا، اشتعال پذیری کم و ایجاد دود کم به هنگام سوختن، باعث کاربرد این پلیمرها در صنایع هواپیمایی، ساخت سفینه‌های فضایی و تجهیزات نظامی گردیده است.

معمولاً در کاربردهای مهندسی بهترین و مناسبترین مواد انتخاب

می‌شوند. مهمترین مواد غیر فلزی که یک مهندس طراح برای انتخاب در اختیار دارد، عبارت‌اند از [1]:

ABS, PC, PEEK

پلاستیکهای گرمانرم:

رزینهای اپوکسی و پلی استرها

پلاستیکهای گرما سخت:

PPO/PS, PC/PBT

مخلوط پلاستیکهای گرمانرم:

اپوکسی / لاستیک

مخلوط پلاستیکهای گرما سخت:

در جدولهای ۴ و ۵ به طور خلاصه اطلاعات لازم در مورد فرمول شیمیایی، اسامی تجاری، حجم تولید، قیمت فروش و دمای تغییر شکل تعدادی از پلاستیکهای گرمانرم مهندسی آمده است.

کاربرد پلی اتر سولفونها به عنوان پوششهای عایق کساری در سپیمیچی الکتریکی هواپیما به علت مقاومت آنها در برابر ترک خوردگی تششی جوی است. پلی اتر سولفونها در ضخامت‌های زیاد شفاف هستند و برای کاربردهای استرلیزه کردن حرارتی در فرایندهای صنایع غذایی و تجهیزاتی مفید می‌باشند و در صنایع لبنیات و پزشکی به کار می‌روند.

جدول ۵ - حجم تولید، قیمت فروش و دمای تغییر شکل تعدادی از پلاستیکهای گرمانرم مهندسی [3]

پلیمر	حجم تولید در سال * ۱۰ <sup>۳</sup> Kg	قیمت فروش \$/Kg	دمای تغییر شکل °C
آکریکو نیتریل - بوتادی-ان - استیرن	۳۱۷۱۸	۱/۸۷ - ۲/۵۳	۸۷/۷۸
پلی کربنات	۱۰۴/۴	۲/۷۴ - ۴/۱۹	۱۳۲/۲۲
نایلون ۶۰۶	۹۹/۹	۲/۵۲ - ۴/۱۹	۵۴/۱۵ - ۱۰۴/۱۵
پلی فنیلن اکسید اصلاح شده	۵۹	۲/۰۸ - ۵/۲۹	۸۷/۱۸ - ۱۵۷/۲
پلی استال	۲۵/۲	۲/۱۹ - ۲/۵۲	۱۱۰ - ۱۶۰
پلاستیکهای فلورنوردار (PTFE)	۲/۵۲	۱۲/۱۱ - ۱۳/۲۲	-
پلی سولفون	۳/۴۲	۹/۳۶	۱۷۳/۹
پلی فنیلن سولفید	۱/۸۲	۲/۴	۲۳۲/۲۲
پلی اتیلن ترفتالات (PET)	۱/۳۶	۲/۱۸۶ - ۲/۳۰	۲۳۳/۹
پلی اتر سولفون	۰/۰۹	۹/۳۶	۲۰۲/۱۸
پلی فنیل سولفون	۲/۵۲ * ۱۰ <sup>-۲</sup>	۱۹۸/۲۲	۲۰۴/۲۲
پلی اتر اترکتون	-	۶۱/۶۷	۱۴۸/۹
پلی استر آروماتیک	-	۱۳/۲۲	۲۶۰

جدول ۴ - فرمول شیمیایی و اسامی تعدادی از پلاستیکهای گرمانرم آروماتیک مهندسی [1]

پلیمر	فرمول شیمیایی
پلی سولفون (Udel)	<chem>[*]c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)Oc3ccc(cc3)S(=O)(=O)c4ccc(*)c4</chem>
پلی سولفون (Radel)	<chem>[*]c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)Oc3ccc(cc3)S(=O)(=O)c4ccc(O)c4</chem>
پلی اترامید (Ultem)	<chem>[*]c1ccc(cc1)Oc2ccc(cc2)Oc3c4c(c5c3n(c4)C6=CC=CC=C6)C(=O)N7C=CC=CC=C7</chem>
پلی آمید امید (Torlon)	<chem>[*]c1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)C(=O)N3C=CC=CC=C3</chem>
پلی کربنات (Cydel)	<chem>[*]c1ccc(cc1)Oc2ccc(cc2)C(=O)c3ccc(cc3)C(=O)c4ccc(*)c4</chem>
پلی اتر اترکتون (PEEK)	<chem>[*]c1ccc(cc1)Oc2ccc(cc2)C(=O)c3ccc(cc3)C(=O)c4ccc(*)c4</chem>
پلی پارا - زایان (Parylene N)	<chem>[*]C1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2</chem>

معرفی برخی از پلاستیکهای گرمانرم مهندسی پلی سولفونها

اولین پلاستیکهای گرمانرم آروماتیک، پلی سولفونها بودند که به وسیله شرکت یونیون کاربید تولید و وارد بازار شدند. پلی سولفونها برای کاربردهایی که نیاز به مقاومت خیلی خوب در برابر حلالهای مختلف دارند در دماهای تغییر شکل بالا مفیدند.

پلی اتر اترکتون (PEEK)

اولین شرکت تولیدکننده این ماده آی - سی - آی (I.C.I) بود. این پلیمر می‌تواند خواص خود را در شرایط دما و رطوبت بالا حفظ کند. پلی اتر اترکتون با رزین اپوکسی مقاوم در حرارت‌های بالا که برای قسمت‌های خارجی هواپیماهای تجاری و نظامی به کار می‌رود رقابت می‌کند.

پلی اتر سولفونها (PES)

توجه: اطلاعات داده شده مربوط به سال ۱۹۸۵ آمریکا است. پلاستیکهای گرمانرم مهندسی مانند پلی کربنات‌ها، نایلونها و پلی استالها برای کاربردهای عمومیتر به کار می‌روند و در مقیاس بیشتری تولید می‌شوند. برای کاربردهایی که نیاز به دمای تغییر شکل بالایی نداشته باشند از آکریلونیتریل - بوتادی-ان - استیرن (ABS) استفاده می‌شود، چون دارای ترکیب جالبی از خصوصیات مورد نیاز برای کاربردهای مهندسی و قیمت مناسب است.

اختلاط مکانیکی دو یا چند پلیمر (آلیاژهای پلیمری)

از اختلاط دو یا چند پلیمر مواد جدیدی با خصوصیات ویژه به

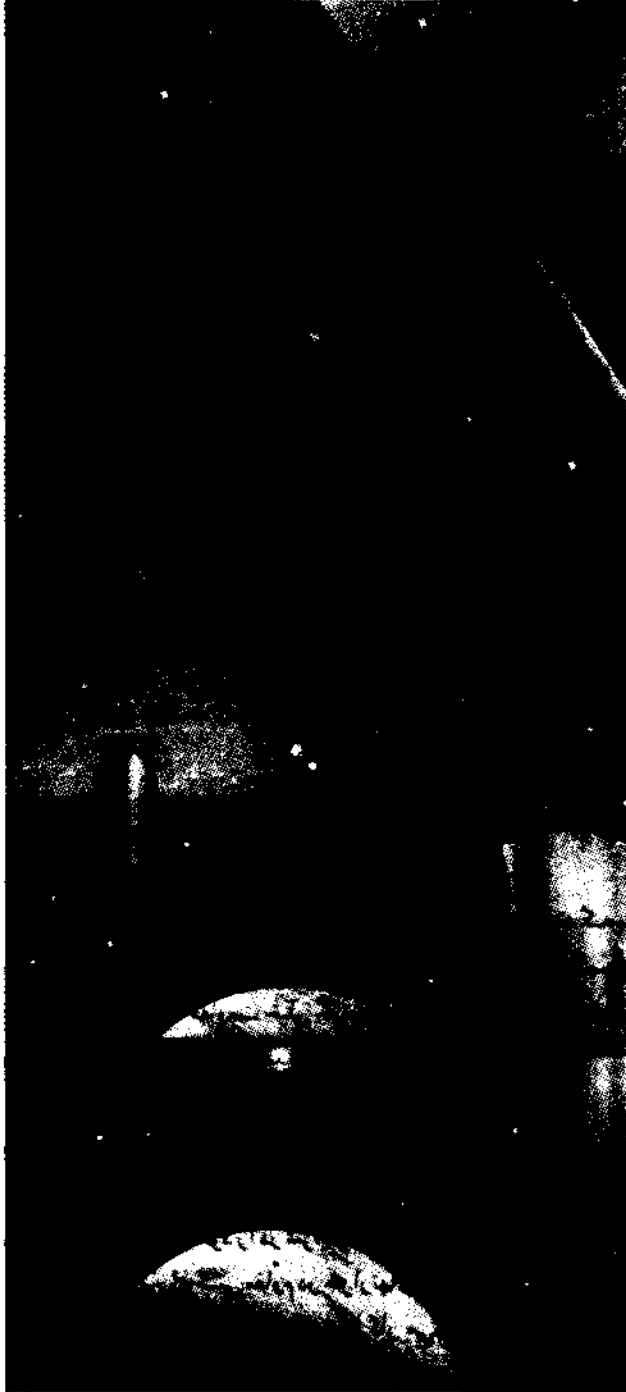
[3] Moseley, J.D. et al, The Dow Chemical Co., "Engineering Thermoplastics: Material for the Future", Chemical Engineering Progress, June 1986.

منابع مورد استفاده دیگر:

[4] Noren, G. K. and Stille, J. K., "Polyphenylenes", J. Polym. Sci D5, 385 (1971).

[5] Domninghaus, H., "High Temperature Resistant Engineering Plastics - Properties, Processing, and Application", Kunststoffe 69,1 (1979).

[6] Jones, R. V. and Hill, H. W., Polyphenylene Sulphide, "A New Item of Commerce", Adv. Chem. Ser. 140, 174 (1974).



دست می آید که اصطلاحاً آلیاز پلیمری نامیده می شوند. یکی از موفق ترین آلیازهای تجاری پلیمرهای آروماتیک، محصولات معروف به نوریل (Noryl) می باشند. آلیاز نوریل مخلوطی از ۶۰،۲ - دی متیل فنیلن اتر و پلی استیرن مقاوم در برابر ضربه (حداکثر تا ۶۰ درصد وزنی) است. هدف اصلی از تولید آلیازهای پلیمری کاهش قیمت بدون تضعیف قابل ملاحظه ای در خواص مهم است.

نتیجه گیری

بیشرفت سریع تکنولوژی و نیاز روزافزون به مواد جدید برای کاربردهای مهندسی (که باید بهترین و مناسب ترین انتخاب گردند) منجر به انجام پژوهشهای وسیعی در زمینه تولید مواد پلیمری گردیده است. دورنمای کاربرد پلاستیکهای گرمانرم مهندسی در بیست سال آینده خیلی جالب و مهم به نظر می رسد. در آینده پلیمرهای زیادی وارد بازار خواهند شد که احتمالاً تعداد محدودی از آنها با موفقیت روبرو می گردند. این مواد امکان انتخاب بهتری از پلیمرهای اختصاصی را برای کاربردهای ویژه به مهندس طراح می دهد. پلاستیکهای گرمانرم مهندسی حاصل از پلیمرهای آروماتیک به علت وجود حلقه های بنزن در زنجیرهای پلیمری دارای خصوصیات زیر هستند:

- مقاومت فوق العاده آنها در دماهای بالا، به علت ساختار شیمیایی مولکولیشان، و مهم ترین و جالب ترین کاربرد این مواد در صنایع هواپیمایی، ساخت سفینه های فضایی و تجهیزات نظامی می باشد.
- کاهش اشتعال پذیری و خطرات آتش سوزی
- افزایش مقاومت شیمیایی، مکانیکی و چقرمگی
- افزایش دماهای نرم و ذوب شدن این پلیمرها، که مستلزم دماهای شکل دهی بالاست و نیاز به تجهیزات و دستگاههای قالبگیری با طراحی ویژه دارد.



## REFERENCES

- [1] Critchley, J. P., Knight, G.J. Wright, W.W., "Heat-Resistant Polymers", Plenum Press (1983).
- [2] Rose, J.B., University of Surrey, Guilford, England, "Improved Engineering Thermoplastics from Aromatic Polymers", Shell Polymers Vol. 8 No 3 1984.