

سورة الاحقاف



دانشکده علوم پایه

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش آلی

سنتز و شناسایی پلی‌اکسادیازول‌های مقاوم حرارتی جدید

استاد راهنما :

دکتر کاوه پروانک بروجنی

استاد مشاور :

دکتر امیر عبدالملکی

پژوهشگر :

مهوش مصاحبی محمدی

مرداد ماه ۱۳۹۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه شهرکرد است.

به نام یگانه‌ی هستی بخش که دارنده‌ی اولین و آخرین علم است

سپاس و ستایش خداوندگار یکتا را که به آدمی نعمت تفکر و تعقل در پدیده‌های هستی عطا فرمود و وی را قادر ساخت تا با تفحص در جهان آفرینش در آن کشف نموده و در خدمت تعامل و تکامل خود قرار دهد. حمد و سپاس خداوند بی‌همتا را که سپاس سزاوار تنها اوست، او که همواره بهترین یاور است. پروردگار را شاکرم که پرتوی الطاف بیکران خود را در تمام مراحل زندگی بر من تابانده و حضور روشنش را از من دریغ نداشته است و مرا بر خوان کرم خود نهاده و این همه را بی هیچ علتی عنایت فرمود و این بار نیز پیمودن این مسیر را میسر نمود.

پدر و مادر عزیزم را سپاس می‌گویم سپاسی بی‌حد و حصر که چه همواره پشت و پناهم بودند، به پاس تعبیر عظیم و انسانیشان از کلمه‌ی ایثار و از خودگذشتگی و به پاس عاطفه‌ی سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان بوده است. به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می‌گراید. تقدیر و تشکری بی‌پایان از سرچشمه‌های مهر و محبت که گذشته، حال و آینده‌ام را مدیون رنج‌های آنان هستم که رنج زندگی در زلالی نگاهشان رنگ می‌بازد و زبان از بیان فداکاریهایشان قاصر است و هیچ ارزشی را نمی‌یابم که برابری کند ارزش آنها را.

تقدیر و تشکر از یگانه برادر مهربانم که همواره یاور و پشتیبان و مشوق من بوده است به پاس محبت‌های بی‌دریغش که هرگز فروکش نمی‌کند.

تقدیر و سپاس فراوان نثار تمام استادان بزرگی که در تمامی مراحل پیشین خوشه‌چین خرمن مهربانی و یکدلی‌شان بوده‌ام و با هر واژه، جمله و اندیشه‌ای که طرح نمودند افق تازه‌ای پیش رویم گشودند و همواره باور نمودم که آموزگاران هدیه‌ی آمرزگارند و اکنون بهتر از پیش می‌دانم و نیک نیز می‌دانم که گرامیداشت زحمات جان فرسای آنان نه کاریست سهل و خرد که با گفتاری، نوشتاری و یا تقدیری و اعزازی از پس آن بر آمد اما از ما چه سپاسی بر آید جز اینکه قدردان تلاش و محبتشان باشیم.

کمال سپاس و قدردانی خود را ابراز می‌دارم نسبت به استاد راهنمای ارجمند جناب آقای دکتر پروانک که مدتی در محضر گرانقدر و پاک دانسته‌هایشان بوده و از زلالیت شفاف آموخته‌هایشان، جرعه‌ای بس اندک نوشیدم. و از اینکه در طول مدت اجرای پروژه با صبر و متانت استادانه‌ی خویش مرا مورد راهنمایی قرار داده و سخاوتمندانه مرا در دریای علم خود شریک نمودند متشکرم.

نهایت تشکر و سپاسگزاری خود را از رهنمودهای علمی و مساعدتهای بی‌دریغ استاد مشاور گرانقدر جناب آقای دکتر عبدالملکی اعلام می‌دارم که با راهنمایی‌های ارزنده و هدایت‌های بجای خود در این راه رهنمون بوده‌اند. و در پایان از تمام سنگ‌ریزه‌هایی که در طول مسیر پایم را خراشیدند نیز سپاسگزارم!

تقدیم بہ بزرگ استادان زندگیم:

پدر بزرگوار و مادر نازنینم

چکیده

در این تحقیق گروهی از پلیمرهای مقاوم حرارتی با ساختار آروماتیک و پایداری شیمیایی و حرارتی بالا سنتز گردید. در ابتدا یک سری پلی‌هیدرازید جدید حامل حلقه‌ی پیریدین و حلقه‌ی حجیم فنیل از واکنش دی‌اسیدکلریدها با دی-هیدرازیدها از طریق پلیمریزاسیون تراکمی محلول در دمای پایین تهیه شدند. همه‌ی این پلیمرها در حلال‌های قطبی نظیر DMF، DMSO، DMAc و NMP به راحتی حل شده و ویسکوزیته ذاتی حدود $0.72-0.24$ dL/g از خود نشان دادند. این پلیمرها دمای تبدیل شیشه‌ای (T_g) حدود $190-220$ °C داشتند. پلی‌هیدرازیدها در پلی‌فسفریک‌اسید در دمای $175-160$ °C به پلی(۴،۳،۱-اکسادiazول)ها تبدیل شدند. پلی(۴،۳،۱-اکسادiazول)ها T_g در حدود $250-220$ °C و ویسکوزیته ذاتی برابر با $0.64-0.36$ dL/g از خود نشان دادند و در اسیدسولفوریک غلیظ به‌طور کامل و در DMF، DMSO، DMAc و NMP با حرارت دادن به صورت جزئی حل می‌شدند.

در تلاشی دیگر پلی(۴،۳،۱-اکسادiazول)ها از طریق واکنش پلیمریزاسیون تراکمی مستقیم دی‌کربوکسیلیک اسیدها با هیدرازین سولفات در پلی‌فسفریک اسید در دمای 160 °C تهیه شدند. این پلیمرها در اسیدسولفوریک غلیظ در دمای اتاق و در DMF، DMSO، DMAc و NMP با حرارت دادن (70 °C) به‌صورت جزئی یا کامل حل می‌شدند و دارای ویسکوزیته ذاتی برابر با $0.55-0.52$ dL/g هستند و آن‌ها T_g در حدود $220-215$ °C از خود نشان دادند.

همه‌ی این پلیمرها دارای مقاومت حرارتی بالا بوده و تا دمای 450 °C تحت نیتروژن پایداری دارند. ساختمان همه‌ی این پلیمرها توسط طیف‌سنجی زیر قرمز (IR)، رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و آنالیز عنصری (CHN) شناسایی شدند.

کلید واژه‌ها: پلی‌هیدرازیدها، پلی(۴،۳،۱-اکسادiazول)ها، مقاومت حرارتی.

فهرست عناوین

شماره صفحه	عنوان
۱	فصل اول- مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده
۱	۱-۱ معرفی پلیمر
۴	۲-۱ فرایند پلیمری شدن
۴	۱-۲-۱ پلیمری شدن رشد زنجیری
۵	۲-۲-۱ پلیمری شدن رشد مرحله‌ای
۶	۳-۱ درجه‌ی پلیمری شدن
۷	۴-۱ جرم مولکولی پلیمرها
۷	۱-۴-۱ اندازه‌گیری جرم مولکولی
۸	۱-۱-۴-۱ گرانروی سنجی
۹	۵-۱ پلیمرهای مقاوم حرارتی
۱۱	۱-۵-۱ انواع اصلی پلیمرهای مقاوم حرارتی
۱۶	۶-۱ آنالیز حرارتی پلیمرها
۱۶	۱-۶-۱ گرماسنجی پویش تفاضلی و آنالیز حرارتی تفاضلی
۱۸	۲-۶-۱ وزن سنجی حرارتی و وزن سنجی حرارتی تفاضلی
۲۰	۳-۶-۱ آنالیز وزن سنجی حرارتی
۲۱	۷-۱ پلی هیدرازیدها
۲۲	۱-۷-۱ سنتز پلی هیدرازیدها
۲۲	۲-۷-۱ خلاصه‌ی مختصری درباره‌ی تاریخچه سنتز پلی هیدرازیدها
۲۹	۸-۱ پلی اکسایدازولها

۳۰	۱-۸-۱ سنتز پلی اکسادیازولها
۳۳	۲-۸-۱ خلاصه‌ی مختصری درباره‌ی تاریخچه سنتز پلی اکسادیازولها
۴۷	۹-۱ هدف
۴۸	فصل دوم- قسمت تجربی
۴۸	۱-۲ وسایل، مواد و روش‌های استفاده شده
۴۸	۲-۲ تهیه‌ی مونومرها
۴۸	۱-۲-۲ مونومرهای دی متیل
۴۹	۲-۲-۲ مونومرهای دی اسید
۵۰	۳-۲-۲ مونومرهای دی اسید کلرید
۵۱	۴-۲-۲ تهیه‌ی دی هیدرازیدها
۵۱	۳-۲ تهیه‌ی پلیمرها
۵۱	۱-۳-۲ پلی هیدرازیدها
۵۶	۲-۳-۲ پلی اکسادیازولها
۵۶	۱-۲-۳-۲ تهیه‌ی پلی اکسادیازولها به روش مستقیم
۵۶	۲-۲-۳-۲ تهیه‌ی پلی اکسادیازولها توسط آب‌گیری از پلی هیدرازیدها
۶۰	فصل سوم- نتایج و بحث
۶۰	۱-۳ تهیه و شناسایی مونومرها
۶۰	۱-۱-۳ مونومرهای دی متیل
۶۳	۲-۱-۳ مونومرهای دی اسید

۶۵	۳-۱-۳ مونومرهای دی‌اسید کلرید
۶۷	۳-۱-۴ تهیه‌ی دی‌هیدرازیدها
۶۸	۳-۲ تهیه و شناسایی پلیمرها
۶۸	۳-۲-۱ پلی‌هیدرازیدها (PHs)
۷۹	۳-۲-۲ پلی‌اکسادیازول‌ها (PODs)
۸۸	۳-۳ نتیجه‌گیری

فهرست شکل‌ها

شماره صفحه	شکل
۱	۱-۱ تشکیل پلیمر از مونومرها
۲	۲-۱ فرایند تشکیل پلی‌استایرن
۲	۳-۱ فرایند تشکیل هموپلیمر
۳	۴-۱ کوپلیمر تصادفی
۳	۵-۱ کوپلیمر متناوب
۳	۶-۱ کوپلیمر دسته‌ای
۳	۷-۱ کوپلیمر پیوندی
۴	۸-۱ مرحله‌ی آغاز در پلیمریزاسیون رشد زنجیری
۵	۹-۱ مرحله‌ی انتشار در پلیمریزاسیون رشد زنجیری
۵	۱۰-۱ منحنی تغییرات جرم مولکولی بر حسب پیشرفت واکنش در پلیمریزاسیون زنجیری
۵	۱۱-۱ واکنش تک مولکولی
۶	۱۲-۱ واکنش دو مولکولی
۶	۱۳-۱ منحنی تغییرات جرم مولکولی بر حسب پیشرفت واکنش در پلیمریزاسیون مرحله‌ای
۹	۱۴-۱ الف) ویسکومتر کنون- فنسک ، ب) ویسکومتر آبلود
۱۷	۱۵-۱ منحنی ایده‌آلی از DSC و DTA
۱۸	۱۶-۱ منحنی DTA مربوط به پلی وینیل کلرید (PVC)
۱۸	۱۷-۱ چند نمونه از منحنی‌های TG
۱۹	۱۸-۱ منحنی TG مربوط به $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
۲۰	۱۹-۱ رسم منحنی DTG از منحنی TG

۲۱	نمونه‌ای از منحنی‌های TGA	۲۰-۱
۲۲	مکانیسم پیشنهادی تهیه‌ی پلی‌هیدرازید	۲۱-۱
۲۳	سنتز پلی‌هیدرازیدها و پلی‌آمید هیدرازیدها با واکنش تراکمی در حضور تری فنیل فسفیت و LiCl	۲۲-۱
۲۳	سنتز پلی‌هیدرازیدها توسط واکنش تراکمی دی‌اسیدکلریدها با دی‌هیدرازیدها در دمای پایین	۲۳-۱
۲۴	سنتز پلی‌هیدرازیدهای دارای گروه آزو توسط ۴،۴-آزو دی‌بنزوئیل کلرید و دی‌هیدرازیدها	۲۴-۱
۲۴	سنتز پلی‌هیدرازیدها از ۴،۴-آزو دی‌بنزوئیل کلرید و <i>p</i> -آمینو بنزهیدرازید	۲۵-۱
۲۵	سنتز پلی‌آسیل هیدرازیدها از آریل برمیدها، دی‌هیدرازیدها و مونوکسید کربن در حضور پالادیوم	۲۶-۱
۲۵	سنتز پلی‌هیدرازیدها شامل اتصالات هیدرازین فسفیت	۲۷-۱
۲۶	سنتز پلی‌(ایزو فتالئیک دی‌هیدرازید) از ایزوفتالئیک اسید و هیدرازین با استفاده از فنیل فسفونیک دی‌کلرید	۲۸-۱
۲۶	سنتز پلی‌هیدرازیدهای آروماتیک دارای پیوند اتری متشکل از واحدهای ۴-اکسی بنزوئیل	۲۹-۱
۲۷	سنتز پلی‌هیدرازیدهای آروماتیک حامل حلقه‌های فورانی	۳۰-۱
۲۷	سنتز یک‌سری از پلی‌هیدرازیدها مبتنی بر دی‌هیدرازیدهای آروماتیک	۳۱-۱
۲۸	سنتز پلی‌هیدرازیدهای شامل واحدهای فورانی از طریق پلیمریزاسیون تراکمی بین سطحی	۳۲-۱
۲۸	سنتز یک سری از کوپلی‌آمید هیدرازیدهای مبتنی بر بی‌پیریدین	۳۳-۱
۲۹	سنتز پلی‌هیدرازیدها از دی‌کربوکسیلیک اسیدها و دی‌هیدرازیدها در حضور تری فنیل فسفیت	۳۴-۱
۳۰	سنتز پلی‌اکسادیازول توسط واکنش حلقه‌زایی پلی‌هیدرازیدها	۳۵-۱
۳۱	مکانیسم پیشنهادی تشکیل حلقه‌ی اکسادیازول در واکنش حلقه‌زایی پلی‌هیدرازیدها	۳۶-۱
۳۱	سنتز پلی‌اکسادیازول توسط پلیمریزاسیون تراکمی بین دی‌اسیدها و هیدرازین سولفات	۳۷-۱
	مکانیسم پیشنهادی تشکیل حلقه‌ی اکسادیازول در واکنش تراکمی بین دی‌اسیدها و هیدرازین سولفات (الف) با در نظر گرفتن پلی‌فسفریک اسید فقط به عنوان حلال	۳۸-۱
۳۲		
۳۳	(ب) با در نظر گرفتن نقش کاتالیزوری برای حلال پلی‌فسفریک اسید	
۳۴	سنتز پلی‌اکسادیازول‌ها از بیس تترازول و دی‌اسید کلریدهای مربوطه در حضور پیریدین	۳۹-۱

۴۰-۱	سنتز پلی ۴،۳،۱-اکسادیازول‌های آروماتیک از پلی‌هیدرازیدهای مربوطه	۳۴
۴۱-۱	سنتز یک مرحله‌ای پلی‌اکسادیازول‌ها در NMP/LiCl	۳۵
۴۲-۱	سنتز پلی‌اکسادیازول‌های حاوی بور سنتز شده از دی‌اسید کلریدها و دی‌هیدرازیدهای مربوطه در PPA	۳۵
۴۳-۱	سنتز پلی‌اکسادیازول توسط حرارت دادن پلی <i>N</i> -آسیل آمیدرازون‌ها	۳۵
۴۴-۱	سنتز پلی‌اکسادیازول‌ها از واکنش اسید کلریدها و دی‌هیدرازیدها در دمای پایین در HMPA	۳۶
۴۵-۱	سنتز پلی‌اکسادیازول‌های جدید شامل واحدهای هگزافلورو ایزوپروپیل و اتصالات ایمیدی	۳۷
۴۶-۱	سنتز پلی ۴،۳،۱-اکسادیازول‌ها (الف) واکنش آب‌گیری از پلی‌هیدرازیدها (ب) واکنش هیدرازین سولفات با ایزوفتالیک اسید	۳۸
۴۷-۱	سنتز پلی ۴،۴-دی فنیل اتر- ۱،۳،۴-اکسادیازول از دی‌کربوکسیلیک اسید و هیدرازین سولفات	۳۹
۴۸-۱	سنتز پلی ۴،۳،۱-اکسادیازول‌های شامل سیلیسیم توسط پلیمریزاسیون تراکمی مستقیم	۳۹
۴۹-۱	سنتز پلی ۴،۳،۱-اکسادیازول‌ها توسط آب‌گیری حرارتی یا شیمیایی پلی‌هیدرازیدها	۴۰
۵۰-۱	سنتز پلی ۴،۴-دی فنیل اتر- ۴،۳،۱-اکسادیازول‌ها از طریق آب‌گیری از پلی‌هیدرازیدهای مربوطه	۴۱
۵۱-۱	سنتز پلی‌اکسادیازول‌ها از مونومرهای دارای حلقه‌های اکسادیازول	۴۱
۵۲-۱	سنتز پلی‌فنیلن-۴،۳،۱-اکسادیازول‌ها از واکنش هیدرازین سولفات با دی‌کربوکسیلیک اسید	۴۲
۵۳-۱	سنتز پلی ۴،۳،۱-اکسادیازول‌های حامل حلقه‌های تیوفن	۴۳
۵۴-۱	سنتز پلی‌اکسادیازول‌های حاوی گروه فسفونیک اسید جانبی از پلی‌هیدرازیدهای مربوطه در مایعات یونی	۴۴
۵۵-۱	سنتز پلی ۴،۳،۱-اکسادیازول‌های حامل گروه‌های تری فلورو متیل (الف) سنتز تک مرحله‌ای (ب) سنتز دو مرحله‌ای	۴۵
۵۶-۱	سنتز پلی‌اکسادیازول‌ها دارای حلقه‌های آنتراسن در زنجیر اصلی از پلی‌هیدرازیدهای مربوطه	۴۶
۵۷-۱	سنتز پلی‌هیدرازیدها و پلی‌اکسادیازول‌های مربوطه به روش آب‌گیری	۴۷
۵۸-۱	سنتز پلی‌اکسادیازول‌ها از طریق واکنش پلیمریزاسیون تراکمی مستقیم	۴۷
۱-۳	روش چی چی بابین در تهیه دی‌متیل	۶۱

۶۱	سنتز مونومرهای دی‌متیل	۲-۳
۶۲	طیف‌های IR و $^1\text{H-NMR}$ مربوط به DM_a	۳-۳
۶۳	سنتز مونومرهای دی‌اسید از دی‌متیل	۴-۳
۶۴	طیف‌های IR و $^1\text{H-NMR}$ مربوط به DAC_a	۵-۳
۶۵	سنتز مونومرهای دی‌اسید کلرید	۶-۳
۶۶	طیف‌های IR و $^1\text{H-NMR}$ مربوط به DACL_a	۷-۳
۶۷	سنتز دی‌هیدرازیدها	۸-۳
۶۸	سنتز پلی‌هیدرازیدها	۹-۳
۶۹	طیف‌های IR و $^1\text{H-NMR}$ مربوط به PH_{1a}	۱۰-۳
۷۰	طیف‌های IR و $^1\text{H-NMR}$ مربوط به PH_{2a}	۱۱-۳
۷۱	طیف‌های IR و $^1\text{H-NMR}$ مربوط به PH_{7a}	۱۲-۳
۷۲	طیف‌های IR و $^1\text{H-NMR}$ مربوط به PH_{8a}	۱۳-۳
۷۶	منحنی‌های DSC و TG مربوط به PH_{1a}	۱۴-۳
۷۷	منحنی‌های DSC و TG مربوط به PH_{7a}	۱۵-۳
۷۹	سنتز پلی‌اکسادیازول‌ها از واکنش تراکمی مستقیم بین دی‌کربوکسیلیک اسید و هیدرازین سولفات	۱۶-۳
۷۹	سنتز پلی‌اکسادیازول‌ها توسط آب‌گیری از پلی‌هیدرازیدها	۱۷-۳
۸۰	طیف IR مربوط به POD_{1a}	۱۸-۳
۸۰	طیف IR مربوط به POD_{7a}	۱۹-۳
۸۴	منحنی‌های DSC و TG مربوط به POD_{1a}	۲۰-۳
۸۵	منحنی‌های DSC و TG مربوط به POD_{7a}	۲۱-۳

فهرست جدول‌ها

شماره صفحه	جدول
۱۲	۱-۱ برخی از انواع پلیمرهای مقاوم حرارتی
۱۳	۲-۱ برخی از پلیمرهای مقاوم حرارتی دارای زنجیره حامل هترواتم
۱۴	۳-۱ برخی از پلیمرهای هتروسیکل
۱۵	۴-۱ برخی از پلیمرهای دارای هترو اتم و حلقه‌ی هتروسیکل
۱۶	۵-۱ برخی از پلیمرهای نردبانی
۷۳	۱-۳ آنالیز عنصری پلی‌هیدرازیدها
۷۴	۲-۳ حلالیت پلی‌هیدرازیدها
۷۸	۳-۳ شناسایی چند نمونه از پلی‌هیدرازیدها
۸۱	۴-۳ آنالیز عنصری پلی‌اکسادیازول‌ها
۸۲	۵-۳ حلالیت پلی‌اکسادیازول‌های حاصل از روش آب‌گیری پلی‌هیدرازیدها
۸۳	۶-۳ حلالیت پلی‌اکسادیازول‌های حاصل از واکنش تراکمی مستقیم
۸۶	۷-۳ شناسایی پلی‌اکسادیازول‌های حاصل از روش آب‌گیری پلی‌هیدرازیدها
۸۷	۸-۳ شناسایی پلی‌اکسادیازول‌های حاصل از واکنش تراکمی مستقیم

اختصارات و کوتاه نوشت‌ها

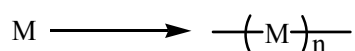
عنوان	اختصار
دی متیل فرمامید	DMF
دی متیل سولفو کساید	DMSO
دی متیل استامید	DMAc
<i>N</i> -متیل پیرولیدون	NMP
دمای تبدیل شیشه‌ای	T_g
دمای ذوب	T_m
گرماسنجی پویش تفاضلی	DSC
آنالیز حرارتی تفاضلی	DTA
وزن سنجی حرارتی	TG
وزن سنجی حرارتی تفاضلی	DTG
آنالیز وزن سنجی حرارتی	TGA
پلی فسفریک اسید	PPA
دی متیل	DM
دی اسید	DAC
دی اسید کلرید	DACL
هیدرازین سولفات	HS
دی هیدرازید	DH
پلی هیدرازید	PH
پلی اکسادیازول	POD

فصل اول

مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

۱-۱ معرفی پلیمر^۱

کلمه پلیمر از واژه‌ی یونانی "پلی" به معنای چند و "مر" به معنای قسمت گرفته شده است. پلیمرها مولکول‌های بزرگی می‌باشند که از بهم پیوستن مولکول‌های کوچکتر (مونومرها) بوجود آمده‌اند و به آنها درشت مولکول‌ها نیز گفته می‌شود (شکل ۱-۱).

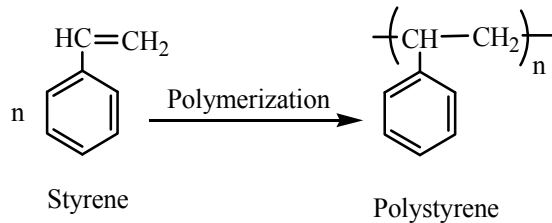


شکل ۱-۱: تشکیل پلیمر از مونومرها

در حقیقت پلیمرها از واحدهای ساده و کوچکی ساخته شده‌اند که در ساختار پلیمر تکرار می‌شوند و به واحدهای تکرارشونده^۲ معروفند. گاهی به واحد تکرارشونده واحد ساختاری نیز گفته می‌شود. از آنجا که جرم مولکولی پلیمرها از چندین هزار تا چندین میلیون واحد جرم اتمی است لذا نشان دادن ساختار مشخص برای پلیمرها ممکن نیست و بنابراین برای نمایش ساختار پلیمرها یک واحد ساختاری را در داخل پرانتز یا کروشه قرار می‌دهند. به عنوان مثال ساختار پلی‌استایرین به صورت زیر است (شکل ۱-۲).

^۱Polymer

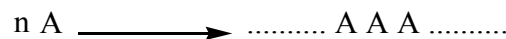
^۲Repeating unite



شکل ۱-۲: فرایند تشکیل پلی استایرن

به طور کلی می توانیم پلیمرها را به دو دسته عمده تقسیم بندی کنیم:

- ۱- پلیمرهای طبیعی^۱: نشاسته، سلولز، پروتئین ها و ... از این گروه ترکیبات می باشند. طول زنجیره های پلیمری در این دسته از پلیمرها عموماً با یکدیگر یکسان است.
 - ۲- پلیمرهای مصنوعی^۲: بسیاری از پلیمرهای سنتزی از قبیل پلی آمیدها، پلی ایمیدها، پلی استرها و ... که در آزمایشگاه ساخته می شوند از این قبیل هستند. طول زنجیره های پلیمری در این نوع از پلیمرها با یکدیگر متفاوت است. این دسته از پلیمرها خود بر اساس رفتار حرارتی به دو نوع تقسیم می شوند:
 - الف) گرما سخت^۳: پلیمرهایی هستند که در بالاتر از یک دمای بحرانی با حرارت دادن بیشتر سخت می شوند و پس از سرد شدن با حرارت دادن مجدد نرم نمی گردند [۱]. این پلیمرها که اکثراً شبکه ای^۴ هستند نه ذوب و نه سیال می شوند بنابراین نمی توان از آنها مستقیماً در قالب ریزی ها استفاده کرد. از جمله پلیمرهای گرما سخت اصلی می توان به فنول فرمالدئید، اوره فرمالدئید و ملامین فرمالدئید اشاره کرد.
 - ب) گرمانرم^۵: پلیمرهایی که در بالاتر از دمای تبدیل شیشه ای^۶ خود نرم می شوند و پس از سرد شدن با حرارت دادن مجدد نیز نرم می گردند [۱]. این پلیمرها که عموماً مشبک نمی باشند معمولاً توانایی حل شدن در بیشتر حلال های آلی را داشته و در بیشتر مواقع ذوب و سیال می شوند. پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی استایرن و پلی وینیل کلرید چهار گروه مهم از پلیمرهای گرمانرم را تشکیل می دهند.
- بر اساس نوع واحدهای ساختاری می توانیم پلیمرها را به دو دسته تقسیم کنیم:
- ۱- اگر در ساختار پلیمر تنها از یک نوع مونومر استفاده شود پلیمر حاصل هوموپلیمر^۷ (پلیمر یکنواخت) نامیده می شود (شکل ۱-۳).



شکل ۱-۳: فرایند تشکیل هوموپلیمر

^۱Natural polymers

^۲Man made polymers

^۳Thermoset

^۴Crosslink

^۵Thermoplastic

^۶Glass transition temperature (T_g)

^۷Homopolymer

۲- اگر در ساختار پلیمر دو یا چند مونومر مختلف وجود داشته باشد آنگاه محصول یک کوپلیمر^۱ نامیده می‌شود. کوپلیمرها با توجه به چگونگی توزیع مونومرها در ساختار پلیمر به ۴ دسته تقسیم می‌شوند: الف) کوپلیمرهای تصادفی^۲: اگر توزیع واحدهای ساختاری در زنجیر پلیمر به صورت تصادفی باشد پلیمر حاصل یک کوپلیمر تصادفی است (شکل ۱-۴).

..... A B B B A A B B A A A B A A A B B B B

شکل ۱-۴: کوپلیمر تصادفی

ب) کوپلیمرهای متناوب^۳: اگر دو نوع واحد ساختاری به صورت یک در میان در یک آرایش خطی قرار بگیرند محصول ایجاد شده کوپلیمر متناوب نامیده می‌شود (شکل ۱-۵).

..... A B A B A B A B

شکل ۱-۵: کوپلیمر متناوب

ج) کوپلیمر دسته‌ای^۴: اگر آرایش پلیمر به نحوی باشد که در آن بلوک‌هایی از مونومرهای A و B در ساختار پلیمر با هم ظاهر شوند کوپلیمر دسته‌ای حاصل می‌شود (شکل ۱-۶).

..... A A A ——— B B B ——— A A A

شکل ۱-۶: کوپلیمر دسته‌ای

د) کوپلیمر اتصالی یا پیوندی^۵: این نوع کوپلیمر که ساختار غیرخطی دارد شامل یک پلیمر اصلی است که یک پلیمر دیگر از آن منشعب شده است (شکل ۱-۷).

..... A A A A A A A A

|

..... B B B B B

شکل ۱-۷: کوپلیمر پیوندی

¹Copolymer

²Random copolymer

³Alternative copolymer

⁴Block copolymer

⁵Grafts copolymer

پلیمرها را بنا بر ساختارشان می‌توان به سه دسته طبقه بندی کرد: پلیمرهایی که مولکول‌های مونومرشان در یک راستای ممتد جهت تشکیل پلیمر به یکدیگر متصل شوند را خطی^۱ گویند. پلیمرهایی که در آن‌ها شاخه‌های جانبی مولکول‌های مونومر از زنجیر اصلی پلیمر خارج شده باشند را پلیمرهای شاخه‌ای می‌گویند. پلیمرهای شبکه‌ای پلیمرهایی هستند که در آن‌ها مونومرها در نقاطی غیر از نقاط انتهایی به یکدیگر متصل شده باشند. در حقیقت این پلیمرها دارای اتصالات عرضی بین زنجیره‌های خود هستند. پلیمرهای شبکه‌ای معمولاً بسیار سخت بوده و در بسیاری از حلال‌ها نامحلولند [۲].

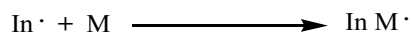
۲-۱ فرایند پلیمری شدن^۲

مونومرها بسته به نوع آن‌ها و شرایط واکنش از روش‌های مختلفی در فرایندهای پلیمریزاسیون شرکت می‌کنند. از دیرباز پلیمرها را به دو گروه اصلی پلیمرهای افزایشی^۳ و تراکمی^۴ طبقه‌بندی نموده‌اند. یک پلیمر افزایشی حاوی همان تعداد اتم‌های مونومر در واحد تکرار شونده خود می‌باشد در صورتیکه در پلیمرهای تراکمی به علت تشکیل محصولات جانبی (مانند آب، آمونیاک و ...) در ضمن فرایند پلیمریزاسیون، تعداد اتم‌های واحد تکراری کمتر از تعداد اتم‌های مونومر است. اما از آنجا که این تعریف در برخی مواقع جامعیت نداشته بیشتر در سال‌های اخیر، طبقه‌بندی پلیمرها بر این اساس انجام شده است که آیا پلیمر شدن به صورت مرحله‌ای (واکنش مرحله‌ای یا رشد مرحله‌ای^۵) و یا به وسیله انتشار از یک زنجیر در حال رشد (واکنش زنجیری یا رشد زنجیری^۶) صورت می‌گیرد. لازم به ذکر است روش‌های پلیمری شدن متفاوت ممکن است تفاوت‌هایی را در وزن مولکولی پلیمر، شیمی فضایی و یا شاخه‌دار شدن زنجیر اصلی به وجود آورند. روش‌های گوناگون پلیمری شدن در خواص طیف‌سنجی و تجزیه عنصری پلیمر حاصل تفاوتی ایجاد نمی‌کنند. در زیر پلیمر شدن رشد زنجیری و رشد مرحله‌ای به‌طور مختصر توضیح داده شده است.

۱-۲-۱ پلیمر شدن رشد زنجیری

این نوع پلیمر شدن دارای سه مرحله می‌باشد:

۱- مرحله‌ی آغاز^۷: مرحله‌ی اول به یک شروع کننده^۸ برای شروع واکنش نیاز دارد که ممکن است یک رادیکال آزاد، آزاد، یک آنیون، یک کاتیون و یا یک کمپلکس فعال باشد (شکل ۱-۸).



شکل ۱-۸: مرحله‌ی آغاز در پلیمریزاسیون رشد زنجیری

^۱Linear

^۲Polymerization

^۳Addition polymers

^۴Condensation polymers

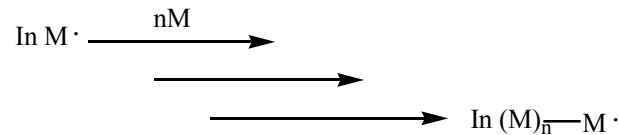
^۵Step growth polymerization

^۶Chaingrowth polymerization

^۷Initiation

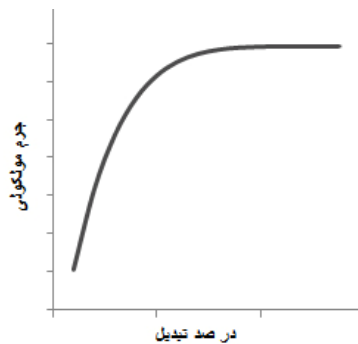
^۸Initiator

۲- مرحله‌ی انتشار^۱: در این مرحله ترکیب حاصل از مرحله اول با افزوده شدن به مونومرها زنجیر در حال رشد را حاصل می‌نماید (شکل ۹-۱).



شکل ۹-۱: مرحله‌ی انتشار در پلیمریزاسیون رشد زنجیری

۳- مرحله‌ی پایانی^۲: در این مرحله با از بین رفتن گونه‌ی فعال، زنجیر در حال رشد اختتام می‌یابد. در پلیمر شدن رشد زنجیری سرعت پلیمریزاسیون در ابتدا خیلی زیاد است اما پس از مدتی سرعت ثابت می‌شود و آنگاه یک مرتبه افت می‌کند. در این روش، پلیمر تولید شده وزن مولکولی بالایی دارد و با همان سرعتی که مونومرها مصرف می‌شوند پلیمر تشکیل می‌گردد (شکل ۱۰-۱).

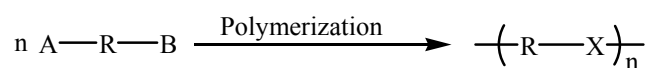


شکل ۱۰-۱: منحنی تغییرات جرم مولکولی بر حسب پیشرفت واکنش در پلیمریزاسیون زنجیری

۲-۲-۱ پلیمر شدن رشد مرحله‌ای

این روش بسته به نوع مونومر به دو گروه تقسیم می‌شود:

۱- واکنش تک مولکولی: در این روش هر دو گروه عاملی^۳ فعال مورد نیاز جهت انجام واکنش در یک مولکول (مونومر) وجود دارد (شکل ۱۱-۱).



شکل ۱۱-۱: واکنش تک مولکولی

^۱Propagation

^۲Termination

^۳Functional group