



الحمد لله الذي جعل في القرآن الكريم  
التي هي آيات الله العظمى  
التي هي آيات الله العظمى  
التي هي آيات الله العظمى  
فلا وربنا



دانشگاه سمنان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی آلی

عنوان:

سنتز و شناسایی دسته جدیدی از پلی اکسادی آزولهای مقاوم گرمایی از

۲،۲- سولفون- بیس (۴-کلرو فنوکسی اتیل استات)

اساتید راهنما:

دکتر فیروزه نعمتی

دکتر ابراهیم ابوذری لطف

استاد مشاور:

دکتر نقی سعادتجو

نگارش:

ملیحه مستخدمین حسینی

مهر ۱۳۹۱

تقدیم بہ:

بزرگ حامیان و آموزگار ان زندگی ام

(پرو مادرم)

تقدیر:

سپاس و ستایش پروردگار را که در این امر هدایت و یاریم نمود که اگر خواست و اراده او نبود  
من به انجام آن قادر و توانا نبودم.

با سپاس فراوان از:

- خانواده مهربانم برای همه محبت‌ها و تشویق‌هاشان.
- استاد ارجمند و فرزانه ام سرکار خانم دکتر نعمتی برای دانش فراوان و لطف بی‌پایانشان.
- استاد گرامی جناب آقای دکتر ابراهیم ابو ذری لطف برای حمایت بی‌دریغشان.
- استاد گرامی جناب آقای دکتر نقی سجاد بچو که مشاورت این پایان نامه را به عهده داشتند.
- اساتید گرامی جناب آقای دکتر اسکندر کلوری و جناب آقای دکتر مهدی صالحی داوران محترم پایان نامه.
- جناب آقای دکتر مصطفی فضلی نماینده محترم تحصیلات تکمیلی.
- جناب آقای حسین کیانی برای راهنمایی‌ها و کمک‌های بی‌دریغشان.
- دوست عزیزم خانم ساناز گلیمان و تمامی دوستان ارجمندم در رشته شیمی بخصوص دانشجویان دکتر او کارشناسی ارشد شیمی آلی که خاطرات زیبای این دوره را برایم رقم زدند.

## چکیده

سنتز و شناسایی دسته جدیدی از پلی‌اکسادی‌آزول‌های مقاوم گرمایی از ۲،۲-سولفون-بیس (۴-کلروفنوکسی‌اتیل‌استات)

هدف اصلی در این طرح پژوهشی، سنتز یک سری پلی‌سولفون‌اترهیدرازید و تبدیل آنها به پلی‌اتراکسادی‌آزول‌های جدید مقاوم گرمایی با قابلیت حل شونده‌گی بالا می‌باشد. برای سنتز این پلیمرها مونومر ۲،۲-سولفون-بیس (۴-کلروفنوکسی‌هیدرازید) طی چهار مرحله از ماده اولیه ۴-کلروفنول، تیونیل کلراید و  $AlCl_3$  تهیه گردید. مونومر دی‌هیدرازید توسط روشهای طیف‌سنجی و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفت. یک سری از پلی‌سولفون‌اترهیدرازیدهای محلول آلی از این مونومر جدید با دی‌اسیدهای گوناگون تحت یک پلیمریزاسیون تراکمی مستقیم با تری‌فنیل فسفیت و پیریدین سنتز گردیدند. پلی‌اکسادی‌آزول‌های مقاوم گرمایی از طریق حلقه‌زایی همراه با از دست دادن آب پلی‌هیدرازیدهای مربوطه در محلولی از پلی‌فسفونیک‌اسید تهیه شدند. این پلیمرها توسط طیف‌سنجی و آنالیز عنصری شناسایی شدند و خواص فیزیکی آنها شامل حلالیت، گرانیوی ذاتی، پایداری حرارتی مورد مطالعه قرار گرفت. پلیمرها حلالیت نسبی خوبی را در حلالهای قطبی آپروتیک آمیدی شامل (دی‌متیل فرمامید، دی‌متیل سولفوکسید، دی‌متیل استامید و  $N$ -متیل-۲-پیرولیدون) و همچنین در حلال‌های کمتر قطبی نظیر پیریدین نشان دادند. دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها در محدوده  $115^{\circ}C$  تا  $140^{\circ}C$  بوده که توسط گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) اندازه‌گیری شد. تنزل دمایی برای ۱۰٪ وزن کاسته شده تمامی پلیمرها بالای  $292^{\circ}C$  و بازده زغالی بیشتر از ۱۹-۲۸٪ در  $600^{\circ}C$  در جو نیتروژن اتفاق افتاد.

**کلید واژه‌ها:** پلی‌(سولفون‌اترهیدرازید)، پلی‌اکسادی‌آزول، حلالیت بهبود یافته، غیر قطبی، مقاوم گرمایی.

# فهرست

## فصل اول

مقدمه .....	۱
۱-۱ پلیمر های مقاوم حرارتی .....	۱
۱-۱-۱ انواع اصلی پلیمرهای مقاوم حرارتی .....	۶
۱-۱-۱-۱ پلیمر های ناجور زنجیر .....	۶
۱-۱-۱-۱ پلیمر های ناجور حلقه .....	۷
۱-۱-۱-۱ کوپلیمر های ترکیبی ناجور حلقه-ناجور زنجیر .....	۹
۱-۱-۱-۱ پلیمر های نردبانی .....	۱۰
۲-۱ پلی هیدرازیدها .....	۱۱
۱-۲-۱ مقدمه .....	۱۱
۲-۲-۱ پلیمریزاسیون .....	۱۱
۱-۲-۲-۱ پلیمریزاسیون محلول در دمای بالا .....	۱۱
۲-۲-۲-۱ پلیمریزاسیون محلول در دمای پایین .....	۱۱
۳-۲-۱ خلاصه ای از مقالات منتشر شده در زمینه ی پلی هیدرازیدها .....	۱۲
۳-۱ پلی اکسادی آزول ها .....	۱۶
۱-۳-۱ پلیمریزاسیون .....	۱۷
۱-۱-۳-۱ حلقه زایی همراه با از دست دادن آب از پلی هیدرازید در محلولی از پلی فسفریک اسید .....	۱۸
۲-۱-۳-۱ پلیمریزاسیون در محلول دی کربوکسیلیک اسید با نمک هیدرازین .....	۱۸
۲-۳-۱ کاربردهای عمومی پلی اکسادی آزول ها .....	۱۹
۴-۱ روش های متداول شناسایی پلی اکسادی آزولها .....	۲۰
۱-۴-۱ تجزیه گرمایی .....	۲۰
۱-۱-۴-۱ روشهای تجزیه گرمایی .....	۲۱
۲-۱-۴-۱ گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) و تجزیه زمانی گرمایی تفاضلی (DTA) .....	۲۱
۳-۱-۴-۱ دمای انتقال شیشه ای ( $T_g$ ) .....	۲۴
۱-۳-۱-۴-۱ انعطاف پذیری زنجیر .....	۲۵
۲-۳-۱-۴-۱ عوامل هندسی .....	۲۶
۳-۳-۱-۴-۱ نیروهای جاذبه بین زنجیری .....	۲۶
۴-۳-۱-۴-۱ کوپلمری شدن .....	۲۶
۵-۳-۱-۴-۱ وزن مولکولی .....	۲۶

۲۷	.....۱-۴-۱-۳-۶ شاخه دار شدن و اتصالاتی عرضی
۲۷	.....۱-۴-۱-۳-۷ تبلور پذیری
۲۷	.....۱-۴-۱-۳-۸ پلاستیکی شدن
۲۸	.....۱-۴-۱-۴ دمای ذوب بلورین (Tm)
۲۸	.....۱-۴-۱-۵ تجزیه گرما- وزنی (TGA)
۳۰	.....۱-۴-۱-۶ تجزیه گرما - مکانیکی (TMA)
۳۱	.....۱-۴-۲ اندازه گیری وزن مولکولی
۳۱	.....۱-۴-۲-۱ ویسکوزیمتری
۳۲	.....۱-۴-۲-۲ کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC)

## فصل دوم

### کارهای آزمایشگاهی ..... ۳۳

۳۳	.....۱-۲ دستگاهها و مواد شیمیایی
۳۴	.....۱-۲-۱ آماده سازی مواد شیمیایی
۳۴	.....۲-۲ سنتز مونومر
۳۴	.....۲-۲-۱ تهیه ترکیب ۲،۲-سولفوکسی-بیس (۴-کلرو فنول)
۳۵	.....۲-۲-۲ تهیه ترکیب ۲،۲-سولفوکسی-بیس (۴-کلرو فنوکسی اتیل استات)
۳۶	.....۲-۲-۳ تهیه ترکیب ۲،۲-سولفون-بیس (۴-کلرو فنوکسی اتیل استات)
۳۶	.....۲-۲-۴ تهیه مونومر ۲،۲-سولفون-بیس (۴-کلرو فنوکسی هیدرازید)
۳۷	.....۲-۳ سنتز پلی هیدرازید
۳۸	.....۲-۴ سنتز پلی [۱،۳،۴-اکسادی آزول]ها
۳۹	.....۲-۵ اندازه گیری گرانیروی ذاتی
۴۱	.....۲-۶ حلالیت سنجی

## فصل سوم

### بحث و نتیجه گیری ..... ۴۲

۴۲	.....۳-۱ مقدمه
۴۵	.....۳-۲ سنتز و شناسایی مونومر
۴۸	.....۳-۳ سنتز و شناسایی پلی هیدرازیدها
۴۹	.....۳-۴ سنتز و شناسایی پلی اکسادی آزولها
۵۳	.....۳-۵ گرانیروی ذاتی
۵۳	.....۳-۶ حلالیت
۵۵	.....۳-۷ مطالعات پراش اشعه ایکس

۵۷	..... ۸-۳ تجزیه های گرمایی
۵۸	..... ۱-۸-۳ گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC)
۵۹	..... ۲-۸-۳ تجزیه گرما-وزنی
۶۲	..... ۹-۳ خواص نوری
۶۲	..... ۱-۹-۳ انواع الکترونهای شرکت کننده در جذب
۶۳	..... ۲-۹-۳ انواع انتقالات
۶۵	..... ۱۰-۳ قابلیت تبدیل به فیلم
۶۶	..... پیوستها
۹۴	..... مراجع



## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱ پلیمر های مقاوم حرارتی

سال های حدود ۱۹۵۰، سال های پیشرفت و توسعه ی تعداد زیادی از پلیمر های جدید بوده است که تکیه ی آنها بر روی پایداری حرارتی فوق العاده است [۱].

در بسیاری از زمینه های عملی، پایداری حرارتی به معنی توانایی یک ماده در حفظ و نگهداری خواص مکانیکی مورد نیاز، نظیر کشش، سختی یا کشسانی در دمای مربوطه است. دو فاکتور اصلی شناخته شده است، یکی فاکتور شیمیایی و دیگری فاکتور فیزیکی.

نیاز فیزیکی پلیمر پایدار حرارتی این است که دمای ذوب یا نرم شدن بالایی دارد. دمای استفاده از پلیمر ها نه تنها به علت شکسته شدن پیوندهای شیمیایی محدود شده است بلکه تغییرات خواص فیزیکی در دماهای بالا نیز مبذول می شود، به این معنی که، با وجود اینکه آنها ساختار شیمیایی خود را از دست نمی دهند اما ضعیف، نرم و در نهایت تبدیل به سیال می شوند.

نقاط ذوب پلیمرها با ارائه‌ی استخلاف‌های قطبی مانند کلرید و سیانید یا توسط پیوند هیدروژنی در گروه‌هایی مانند آمید ممکن است افزایش یابد. نظم فضایی در پلیمرهای وینیلی نیز یک اثر چشمگیر دارد. برای مثال، پلی‌استایرن بی‌نظم<sup>۱</sup> یک نقطه ذوب شیشه‌ای<sup>۲</sup> حدود  $۸۰^{\circ}\text{C}$  دارد، درحالی‌که پلی‌استایرن منظم نقطه ذوب کریستالی<sup>۳</sup> حدود  $۲۳۰^{\circ}\text{C}$  دارد. حضور استخلاف‌های حجیم، به ویژه در یک پلیمر منظم فضایی نقطه‌ی ذوب را افزایش می‌دهد. ایجاد زنجیره‌های جانبی آلکیل بلند، باعث کاهش خاصیت کریستالی و نقطه‌ی ذوب می‌شود زیرا زنجیره‌ها نمی‌توانند در کنار هم به طور فشرده قرار گیرند. فاکتورهای شیمیایی تعیین کننده پایداری حرارتی، متنوع‌تر از فاکتورهای فیزیکی هستند. در مرحله‌ی اول، پلیمرهای با مقاومت حرارتی خوب باید دارای انرژی تفکیک پیوند بالایی باشند. فاکتور شیمیایی دیگر، تاثیر مقاومت حرارتی در تشکیل پیوندهای درون مولکولی یا بین مولکولی است. هنگامی که مواد آلی در دمای بالا حرارت داده می‌شوند، تمایلی به تشکیل ترکیبات آروماتیک دارند. اینگونه به همراه می‌آورد که پلیمرهای آروماتیک باید در دماهای بالا مقاومت داشته باشند. انواع زیادی از پلیمرها دارای گروه‌های تکراری آروماتیک هستند که در سال‌های اخیر توسعه یافته‌اند [۲-۳].

برای اینکه یک پلیمر، «پایدار از نظر حرارتی» یا «مقاوم حرارتی» شناخته شود، نباید زیر دمای  $۴۰۰^{\circ}\text{C}$  تجزیه شود و باید در نزدیک نقطه‌ی تجزیه خود، خواص مناسبی برای استفاده داشته باشد. همانطور که انتظار می‌رود، این پلیمرها باید دماهای انتقال شیشه‌ای بالا یا ذوب کریستالی بالایی داشته باشند. بعضی از پلیمرهای پایدار حرارتی، همراه با دماهای تجزیه‌ی اولیه آنها در جدول (۱-۱) آمده است.


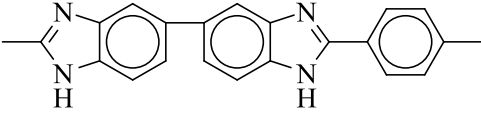
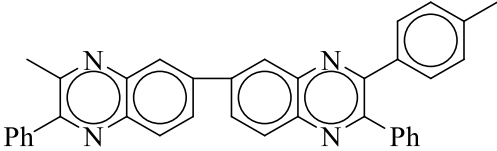
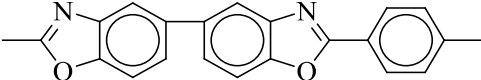
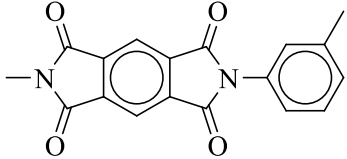

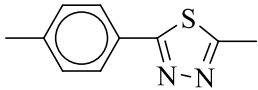
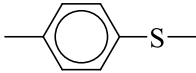
---

<sup>1</sup> Amorphous

<sup>2</sup> Glass Melting Point (Tg)

<sup>3</sup> Crystalline Melting Point (Tm)

جدول (۱-۱) برخی از پلیمرهای پایدار حرارتی

گونه پلیمری	ساختار	دمای تجزیه شدن <sup>۱</sup> (°C)
پلی (پارافنیلین)		۶۰۰
پلی بنزایمیدازول		۶۵۰
پلی کوئیناکسالین <sup>۲</sup>		۶۴۰
پلی اکسازول		۶۲۰
پلی ایمید		۵۸۵
پلی (فنیلین اکساید)		۵۷۰
پلی تیادی آزول		۴۹۰
پلی (فنیلین سولفاید)		۴۹۹

پایداری حرارتی اصولاً تابعی از انرژی پیوند است. هنگامی که دما به نقطه‌ای می‌رسد که انرژی ارتعاشی باعث گسست پیوند شود، پلیمر تخریب می‌شود. در مورد واحدهای حلقوی تکراری، شکست یک پیوند در یک حلقه باعث کاهش در وزن مولکولی نمی‌شود و احتمالاً شکست دو پیوند در یک حلقه، وزن

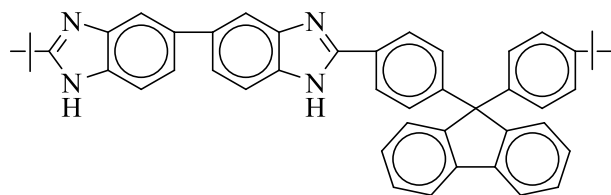
<sup>۱</sup> Decomposition Temperature

<sup>۲</sup> Polyquinoxaline

مولکولی را کم می‌کند. بنابراین انتظار می‌رود که پلیمرهای نردبانی<sup>۱</sup> یا نیمه نردبانی، پایداری‌های حرارتی بالاتری نسبت به پلیمرهای زنجیرباز داشته باشند [۴].

دماهای تجزیه شدن در جدول (۱-۱) آورده شده است. این دماها در اتمسفر خثی سنجیده شده است. تجزیه شده در هوا، یعنی سنجش پایداری اکسایش حرارتی یک پلیمر، عموماً مکانیسم متفاوتی را دنبال می‌کند. حضور اکسیژن، در بسیاری از موارد تاثیر اندکی در دمای تجزیه شدن اولیه دارد، از اینرو شکست پیوند اصولاً حرارتی خواهد بود تا اینکه یک فرایند اکسایشی باشد.

مارول<sup>۲</sup> که پدر پلیمرهای دمای بالا نامیده می‌شود، پیشتاز زمینه‌ی پلیمرهای پایدار حرارتی است [۵]. تعداد زیادی از پلیمرهای آلی فلزی پایدار حرارتی و آروماتیک توسعه یافته است که تعدادی از آنها بعداً عنوان خواهند شد. تعداد اندکی از آنها به دلیل هزینه‌های بالا و توانایی فراورش ضعیف از نظر تجاری مورد قبول واقع شده‌اند. پلیمرهای آروماتیک به دلیل ساختار بدنه‌ی محکم آنها، دارای خواصی نظیر دماهای انتقال شیشه‌ای بالا، گرانروی ذوب زیاد و انحلال پایین هستند، به همین دلیل نسبت به سایر پلیمرها، رام نشدنی‌تر می‌باشند. به طور کلی اینگونه شناخته شده است که حدهای بالاتر پایداری حرارتی پلیمرهای آلی هم اکنون به دست آمده است، از این رو تاکید سال‌های اخیر بر روی معرفی تغییرات ساختاری بوده است که امکان توسعه‌ی توانایی فراورش را بدهد. در ارتباط با گروه‌های انعطاف‌پذیر مانند اتر یا سولفون، ارائه‌ی آنها به داخل بدنه‌ی پلیمر یک استراتژی به حساب می‌آید. اگرچه این سنجش‌ها اغلب منجر به انحلال‌پذیری بیشتر و گرانروی پایین‌تر می‌شود، پایداری حرارتی همیشه کم می‌شود. راه دیگر، معرفی گروه‌های آروماتیک حلقوی است که نسبت به بدنه‌ی آروماتیک قطبی، عمود قرار می‌گیرند مانند آنچه در پلی‌بنزایمیدازول است (شکل ۱-۱) [۶]. این ساختارها، پلیمرهای کاردو<sup>۳</sup> نامیده می‌شوند. (کاردو نام لاتین حلقه است) [۷-۸]. این پلیمرها همواره حلالیت بهتر همراه با خواص حرارتی بهتر از خود نشان می‌دهند.



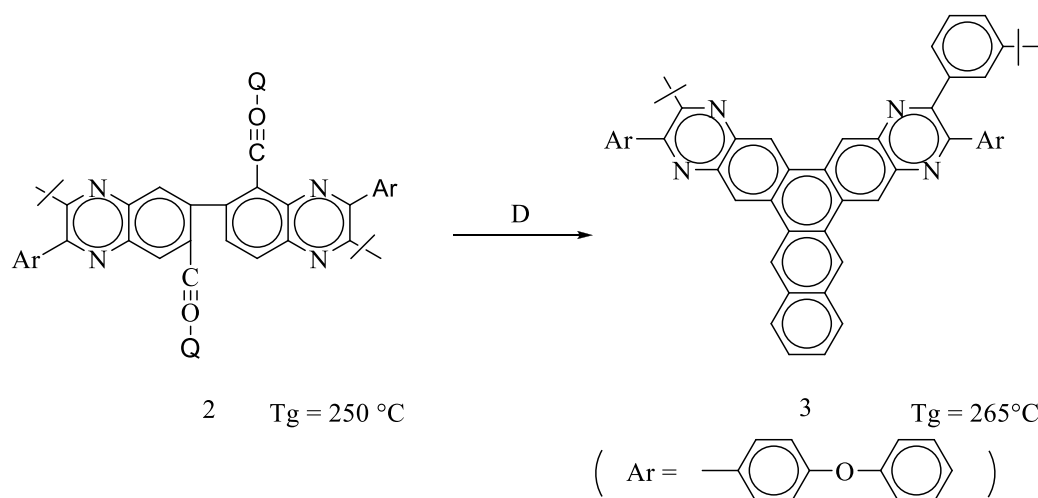
شکل (۱-۱) پلی‌بنزایمیدازول

<sup>1</sup> Ladder

<sup>2</sup> C.S. Marvel

<sup>3</sup> Cardo

مداخله کردن گروه‌های واکنش‌پذیر در ساختار بدنه‌ی پلیمر که تحت حرارت، وارد واکنش افزایش حلقوی درون مولکولی می‌شوند، روش دیگری برای بهبود توانایی فراورش است. به طور نسبی زمان‌های جریان بلندتری امکان‌پذیر می‌شود زیرا هیچ اتصال عرضی اتفاق نمی‌افتد یا اگر باشد اندک است، همچنین دمای انتقال شیشه‌ای به دلیل سفت شدن زنجیره افزایش می‌یابد. مثالی از این مورد در شکل (۲-۱) آمده است که نشان‌دهنده‌ی تبدیل پلی‌کوئین‌اکسالیین آروماتیک ۲ به ۳ از طریق واکنش افزایش حلقوی استخلاف‌های فنیل‌اتر است. این تبدیل باعث افزایش  $50^{\circ}\text{C}$  در دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود [۹].



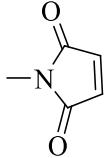
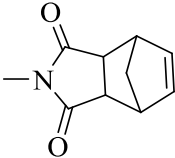
شکل (۲-۱) افزایش  $T_g^1$  از یک پلی‌کوئین‌اکسالیین توسط حلقه‌زایی درون مولکولی

پربازده‌ترین روش از نظر توسعه‌ی اقتصادی، سنتز الیگومرها یا پیش‌پلیمرهای آروماتیک است که دارای پوشش گروه‌های انتهایی فعال هستند [۱۰]. این الیگومرها در دماهای نسبتاً پایین‌تری ذوب می‌شوند و در انواع حلال‌ها انحلال‌پذیر می‌باشند. آنها بر اثر حرارت تبدیل به شبکه‌های پلیمری پایدار از نظر حرارتی می‌شوند. گروه‌های انتهایی که در الیگومرهای واکنش‌پذیر و مهم تجاری یافت می‌شوند در جدول (۲-۱) آمده است.

چهارتای اول لیست برای سال‌های متمادی تجاری بوده‌اند. الیگومرهای با انتهای فنیل‌اتینیل<sup>۱</sup> برای کاربردهای هوایی توسعه یافته‌اند. شیمی تشکیل شبکه پلیمری معمولاً شامل افزایش حلقوی یا واکنش افزایش پلیمریزاسیون گروه‌های انتهایی است.

<sup>1</sup> phenylethynyl-terminated

جدول (۲-۱) برخی گروه‌های انتهایی واکنش‌پذیر برای تبدیل الیگومرها به پلیمرها

گونه	ساختار
سیانات	$-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$
اتینیل	$-\text{C}\equiv\text{CH}$
مالیمید <sup>۱</sup>	
نادیمید <sup>۲</sup>	
فنیل اتینیل	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$

### ۱-۱-۱ انواع اصلی پلیمرهای مقاوم حرارتی

در این بخش تاریخچه‌ی مختصری از چهار دسته‌ی پلیمرهای مقاوم حرارتی تهیه شده است. این چهار دسته شامل گروه‌های زیر می‌باشند:

#### ۱-۱-۱-۱ پلیمرهای ناجور زنجیر<sup>۳</sup>

بزرگترین زیرگروه در این دسته، پلیمرهای حاوی اتم‌های اکسیژن، نیتروژن و گوگرد در زنجیره اصلی پلیمر می‌باشند. جدول (۳-۱) ساختارها و مراجع بعضی از آنها را آورده شده است.

<sup>1</sup> Maleimide

<sup>2</sup> Nadimid

<sup>3</sup> Hetrochain Polymers

جدول ۱-۳ برخی از پلیمرهای ناجور زنجیر

نام	واحد تکراری نوعی	رفرنس
پلی آمید		[۱۱]
پلی استر		[۱۲]
پلی هیدرازید		[۱۳]
پلی سولفون		[۱۴]
پلی اتر		[۱۵]
پلی آمین		[۱۶]
پلی آزومتائین		[۱۷]

### ۱-۱-۱-۲ پلیمرهای ناجور حلقه<sup>۱</sup>

پلیمرهای حاوی حلقه‌های الکتروسیکلی پنج تا شش عضوی، دسته‌ی بزرگی از پلیمرها هستند که توسط مقاومت حرارتی برجسته شده‌اند. این حلقه‌ها ممکن است با یک حلقه‌ی بنزن یا با سایر حلقه‌های

<sup>۱</sup> Heterocyclic Polymers

هتروسیکلی تراکم پیدا کنند. تعدادی مثال از این دسته همراه با ساختار و مراجع آنها در جدول (۴-۱) نمایش داده شده است.

جدول (۴-۱) انواع مختلف پلیمرهای ناجور حلقه

نام	واحد تکراری نوعی	رفرنس
پلی ایمید		[۱۸]
پلی بنزایمیدازول		[۱۹]
پلی بنزاکسازول		[۲۰]
پلی اکسادی آزول		[۲۱]
پلی بنزوویس اکسازول		[۲۱]
پلی بنزوویس تiazول		[۲۱]
پلی کوئین اکسالین		[۲۲]



### ۳-۱-۱-۱ کوپلیمرهای ترکیبی ناجور حلقه-ناجور زنجیر<sup>۱</sup>

این دسته شامل کوپلیمرهای حاوی اتصالات هترو و حلقه‌های هتروسیکل است. چند مثال از این

زیرگروه‌های کوپلیمری در جدول (۵-۱) وجود دارد.

جدول (۵-۱) انواع مختلف کوپلیمرهای ترکیبی ناجور حلقه-ناجور زنجیر

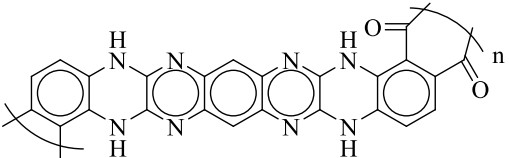
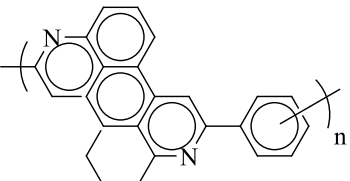
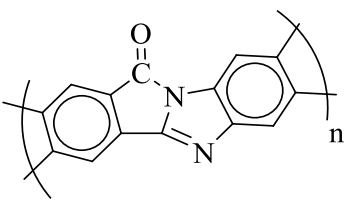
نام	واحد تکراری نوعی	رفرنس
پلی (آمید-ایمید)		[۲۳]
پلی (استر-ایمید)		[۲۴]
پلی (اتر-ایمید)		[۲۵]
پلی (استر-آمید)		[۲۶]
پلی فنیل (کوئین اکسالیپن-ایمید-آمید)		[۲۷]
پلی (آمید-اکسادی آزول)		[۲۸]

<sup>1</sup> Heterochain-Heterocyclic Copolymers

### ۴-۱-۱-۱ پلیمرهای نردبانی

پلیمرهای حاوی رشته‌های دوتایی از اتصالات در این دسته هستند. بدیهی است که بالاترین پایداری حرارتی در این دسته از پلیمرها یافت می‌شود. دلیل این امر این است که به جای یک رشته باید دو رشته شکسته شود تا زنجیره پلیمری جدا شود جدول (۶-۱).

جدول (۶-۱) انواع مختلفی از پلیمرهای نردبانی

نام	واحد تکراری نوعی	رفرنس
پلی کوئیناکسالین		[۲۹]
پلی کوئینولین		[۳۰]
پلی پیرون <sup>۱</sup>		[۳۱]

<sup>۱</sup> Polypyrrone

## ۲-۱ پلی هیدرازیدها

### ۱-۲-۱ مقدمه

تشکیل پلی هیدرازیدها در ابتدا در سال ۱۹۴۲ و ۱۹۴۴ از مشتقات دی کربوکسیلیک اسید و هیدرازین ها گزارش شده است.

پلی هیدرازیدها یک نوع از پلیمرهای ناجورزنجیر مقاوم حرارتی هستند. پلیمرهای حاوی ساختارهای هیدرازید، گروه -CONHNH- به دلیل جذب آب بالا، توانایی رنگدانه‌ای برجسته و توانایی احیاکنندگی، مورد توجه هستند. این ویژگی آخر در تهیه ی کی لیت های پلیمری و آغازکننده های پلیمریزاسیون ردوکس استفاده شده است [۳۴]. به طور کلی پلی هیدرازیدها به شدت رطوبت گیر، محلول در حلال های قطبی آلی یا حلال های اسیدی و بسیار الاستیک هستند [۳۵]. آنها توانایی احیاکنندگی دارند و با واکنشگرهای الکتروفیلی مانند اسیدنیترو و فنیل ایزوسیانات واکنش می دهند. این خواص ناشی از گروه -NH- بدون آریل در پلیمر است.

### ۲-۲-۱ پلیمریزاسیون

تهیه ی پلی هیدرازیدها معمولا توسط دو روش انجام می شود :

#### ۱-۲-۲-۱ پلیمریزاسیون محلول در دمای بالا

در این روش، یک جزء دی استر، دی اسیدکلرید یا دی اسید با هیدرازین یا یک جزء اکی مولار دی هیدرازید در حلال هایی نظیر مخلوط زایلنول<sup>۱</sup> یا نیتروبنزن در دمای حدود ۲۰۰°C تا ۱۷۰ واکنش می دهد. این پلیمرها در حلال های پلیمری متنوعی مثل دی متیل سولفوکسید نامحلول هستند. تاکنون توسط این روش هیچ فیلم یا فبری با تکنیک های استاندارد به دست نیامده است و فقط مواد با وزن مولکولی پایین به دست آمده است [۳۶].

#### ۲-۲-۲-۱ پلیمریزاسیون محلول در دمای پایین

در این روش یک دی اسیدکلرید با هیدرازین یا یک جزء اکی مولار دی هیدرازید در حلال های آمیدی مثل (NMP)<sup>۲</sup> یا (HMPA)<sup>۳</sup> واکنش می دهد تا پلی هیدرازید با وزن مولکولی بالاتر را در دمای اتاق یا پایینتر تشکیل دهد [۳۷].

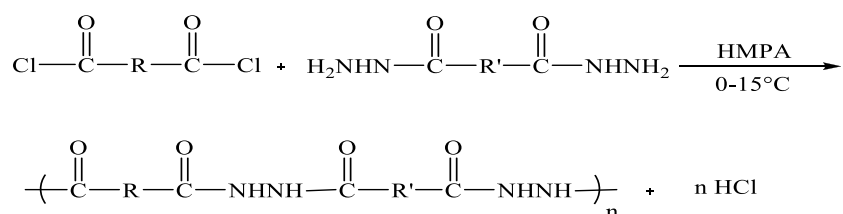
<sup>1</sup> Xyleneols

<sup>2</sup> N-Methyl-2-pyrrolidone

<sup>3</sup> Hexamethylphosphoramide

### ۳-۲-۱ خلاصه‌ای از مقالات منتشر شده در زمینه‌ی پلی‌هیدرازیدها

معمولا پلی‌هیدرازیدها توسط پلیمریزاسیون تراکمی محلول دی‌اسیدکلریدها و دی‌هیدرازیدها در دمای پایین انجام می‌شود شکل (۳-۱) [۳۸].

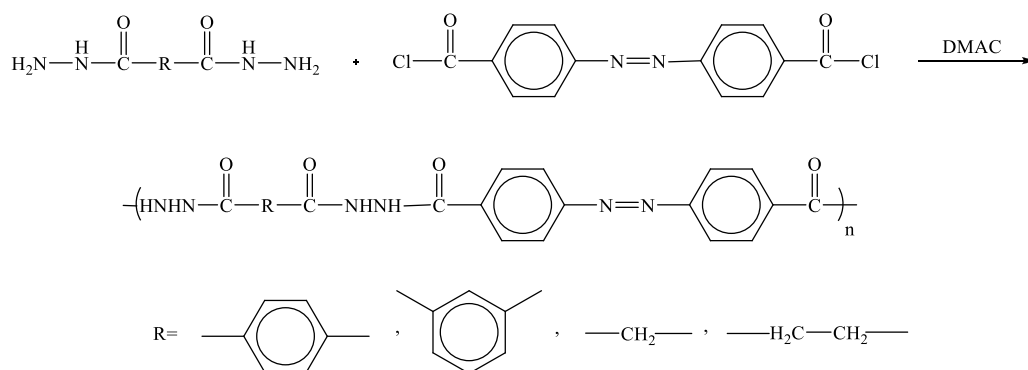


شکل (۳-۱) سنتز پلی‌هیدرازیدها به روش پلیمریزاسیون تراکمی در دمای پایین

تمام این پلیمرها حلالیت پایینی دارند و گرانروی آنها در محدوده‌ی ۰/۲ تا ۰/۶ دسی‌لیتر بر گرم است. دیاگرام‌های پراش پرتو ایکس پلی‌هیدرازیدها نشان می‌دهد که تمام پلیمرهای حاوی واحدهای ترفتالیک اسید دی‌هیدرازید بیشتر کریستالی هستند و تمام پلیمرها در محدوده‌ی ۱/۲ تا ۱/۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب دانسیته دارند. آنالیز ترموگراویمتری این پلی‌هیدرازیدها نشان می‌دهد که در هوا یا نیتروژن، در دمای °C ۳۰۰ تا ۲۲۰ از وزن اولیه آنها کاسته می‌شود.

یک سری از پلی‌هیدرازیدهای حاوی گروه آمیدآزو در زنجیره‌ی اصلی توسط پلیمریزاسیون محلول

۴،۴-آزودی‌بنزویل کلرید با تعدادی دی‌هیدرازیدها سنتز شده‌اند شکل (۴-۱) [۳۹].



شکل (۴-۱) سنتز پلی‌هیدرازیدهای حاوی گروه آمیدآزو در زنجیره اصلی

این پلی‌هیدرازیدها به رنگ نارنجی با شدت رنگی متفاوتی هستند که دلیل آن حضور گروه آزو است. آنگونه که دریافت شده است گرانروی بسته به خاصیت بازی گیرنده اسیدی استفاده شده، تغییر می‌کند. هنگامی که از پتاس به عنوان گیرنده‌ی اسید استفاده شود، گرانروی بالاترین مقدار است. تمام این