

دانشگاه تربیت معلم تهران
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد
رشته شیمی (گرایش آلی)

عنوان:

سنتز و شناسایی پلی آریلات‌های مقاوم گرمایی جدید بر پایه
مونومر ۲'و۲- سولفوکساید- بیس (۴- متیل فنل)

استاد راهنما:

دکتر عباس شکروی

پژوهشگر و نگارنده:

سید میلاد سمر

زمستان ۱۳۸۹

پروردگارا

اکنون که مرحله‌ای ناچیز از مراحل صعود در پله‌های علم و دانش را طی نموده‌ام، خود را کوچک‌تر از آن می‌بینم که حرکتی را به خویش نسبت دهم، چرا که اگر تو نمی‌خواستی من هیچ نبودم، اما اکنون سپاس تو راست و امید آن دارم که در راه تو استوارتر از همیشه گام بردارم و جز حقیقت و راستی نیویم.

تقدیم به:

- پدر و مادر عزیزم که یاور خستگی ناپذیر من در همه چالش‌های زندگی بوده و دعای خالصانه ایشان مایه دلگرمی و پیشرفت من است.
 - همسر عزیزم که صبورانه من را در این مسیر همراهی نمود.
 - یگانه برادر سفر کرده‌ام **سامان**، که یاد و خاطره‌اش همیشه در قلب ما زنده است.
- (روحش شاد)
- میهن عزیزم ایران.

تقدیر و تشکر:

وظیفه خویش می‌دانم از فرزانه‌گانی که در این پژوهش اینجانب را یاری نمودند، تشکر کنم:

- استاد راهنمای گرانقدر جناب آقای پروفیسور عباس شکروی، به پاس زحمتهای بی‌شائبه و راهنمایی‌های ارزنده ایشان که در همه زمینه‌های علمی و عملی یاریم نمودند.
- ریاست محترم دانشکده شیمی جناب آقای دکتر اسد ا... بیرقی.
- داوران محترم جناب آقای دکتر منوچهر خراسانی و جناب آقای دکتر عزیز ا... حبیبی.
- اساتید ارجمند دانشکده شیمی: جناب آقای دکتر محمد علی بیگدلی، جناب آقای دکتر محمود شریفی مقدم، سرکار خانم دکتر کتایون مرجانی، سرکار خانم دکتر مرضیه چالوسی و جناب آقای دکتر مسعود رفیع زاده.
- استاد محترم جناب آقای دکتر محمد رضا کلائی، مدیر گروه مهندسی پلیمر دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب.
- کادر اداری دانشکده شیمی: سرکار خانم نور محمد، سرکار خانم فراهانی، سرکار خانم یونسیان و جناب آقای خزلی.
- دوستان عزیز: دکتر ابراهیم ابوذری لطف، علی جوادی، سعیده حاجوی، عنایت شیخ حسینی، علیرضا صبوری، حمید رضا سعادت، سبا مهدوی، شیما فراهانی، سید مهدی حسینی و مریم صائمی.
- در خاتمه یاد می‌کنم از دوست عزیز و یار سفر کرده علی اکبر آگاه، با آنکه در میان ما نیست ولی یاد و خاطره‌اش همیشه در قلب ماست.

(روحش شاد)

چکیده:

پلی‌آریلات‌ها، پلی‌استرهای آروماتیکی هستند که از دی‌آل‌های آروماتیک و دی‌کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک تشکیل شده‌اند. پلی‌آریلات‌ها، یک نوع از پلیمرهای کارآمد می‌باشند که به دلیل داشتن خواص مکانیکی، مقاومت شیمیایی و پایداری گرمایی بسیار خوب، هم از نظر علمی و هم از نظر تجاری مورد توجه قرار گرفته و کاربردهای گوناگونی پیدا کرده‌اند. اما، اغلب پلی‌استرهای آروماتیک به دلیل داشتن ساختاری صلب، دمای انتقال شیشه یا ذوب بالا و انحلال‌پذیری بسیار کمی در حلال‌های آلی عمومی دارند، که این امر فرآیندسازی آن‌ها را با مشکل مواجه کرده است. مطالعات وسیعی برای غلبه بر مشکلات مربوط به انحلال‌پذیری و فرآیندپذیری پلی‌استرها صورت گرفته است. یکی از راهکارها برای بهبود انحلال‌پذیری پلیمرها بدون از بین رفتن پایداری گرمایی، وارد کردن گروه‌های قطبی و انعطاف‌پذیر در زنجیره پلیمری می‌باشد. اتصال گروه‌های حجیم جانبی و آویزان نیز می‌تواند اثر سودمندی بر انحلال‌پذیری داشته باشد. همچنین، افزایش عمده در فرآیندپذیری با تغییر الگوی استخلافی واحدهای آروماتیک در زنجیره اصلی می‌تواند بدست آید، به ویژه با وارد کردن واحدهای ۱ و ۲- اتصالی مشتق شده از حلقه‌های آروماتیک دارای اتصالات ارتو. در این پژوهش، به عنوان بخشی از تلاش‌های مداوم ما در جهت توسعه پلی‌استرهای کارآمد آسان فرآیندپذیر و دارای انحلال‌پذیری و پایداری گرمایی خوب، یک سری جدید از پلی‌(سولفوکساید آریلات)های (PSA)s اورتو- سولفوکساید پل‌دار شده، از یک دی‌آل حاوی سولفوکساید [۲ و ۲'- سولفوکساید- بیس (۴- متیل فنل)] (SBMP) با هفت دی‌اسید کلراید آروماتیک، تحت شرایط انتقال فاز با استفاده از کاتالیزورهای BTEAC و TBMAC با بازده کمی، تهیه شدند. شرایط بهینه پلیمری شدن، از طریق پلیمر شدن تراکمی در دمای اتاق و زمان واکنش ۲ ساعت در دی‌کلرومتان بدست آمد. تمامی پلی‌استرها به وسیله FT-IR، $^1\text{H-NMR}$ و آنالیز عنصری شناسایی شدند و خواص فیزیکی آن‌ها شامل؛ ویسکوزیته محلول، انحلال‌پذیری، پایداری گرمایی و رفتار گرمایی نیز مطالعه شدند. این پلی‌استرها، انحلال‌پذیری خوبی با حرارت دادن در حلال‌های آپروتیک قطبی عمومی از قبیل؛ DMSO، NMP، DMAc و DMF نشان دادند. پلی‌آریلات‌ها بسته به ساختار پلی‌استر، دارای ویسکوزیته‌های ذاتی در محدوده ۰/۷۴-۰/۴۱ dl/g بودند. $T_{10\%}$ پلی‌آریلات‌ها، در محدوده $307-333^\circ\text{C}$ از منحنی‌های TGA در جو نیتروژن بدست آمد. دماهای انتقال شیشه پلی‌آریلات‌ها، در محدوده $133-147^\circ\text{C}$ به وسیله DSC تعیین شدند.

فهرست

فصل اول

- ۱- مروری بر شیمی پلی استرها ۱
- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۱-۱-۱ معرفی پلی استرها ۲
- ۲-۱-۱ تاریخچه ۳
- ۳-۱-۱ پلی استر: فیبر سنتزی برگزیده ۵
- ۲-۱ شیمی سنتز پلی استرها ۷
- ۱-۲-۱ استری شدن خود-تراکمی ۱۰
- ۲-۲-۱ استری شدن مستقیم ۱۰
- ۳-۲-۱ استری شدن تبادلی ۱۱
- ۴-۲-۱ آسیل دار شدن (روش HCl) ۱۱
- ۵-۲-۱ پلیمری شدن حلقه گشا (ROP) ۱۲
- ۶-۲-۱ پلی استری شدن آنزیمی ۱۳
- ۷-۲-۱ پلی استری شدن به روش سیلیل ۱۴
- ۸-۲-۱ روش های سنتی ۱۶
- ۹-۲-۱ فناوری ماکرومر ۱۷
- ۱۰-۲-۱ روش های متفرقه ۱۹
- ۳-۱ پلیمری شدن مرحله ای ۲۲
- ۱-۳-۱ روش های پلیمری شدن مرحله ای ۲۴
- ۱-۱-۳-۱ پلیمری شدن تراکمی محلول ۲۵

| | | |
|-----------|---|----|
| ۱-۱-۱-۳-۱ | شیمی واکنش‌های پلیمری شدن تراکمی محلول..... | ۲۶ |
| ۲-۱-۱-۳-۱ | متغیرهای اصلی..... | ۲۸ |
| ۲-۱-۳-۱ | پلیمری شدن بین سطحی..... | ۲۹ |
| ۱-۲-۱-۳-۱ | شرح فرآیند..... | ۲۹ |
| ۲-۲-۱-۳-۱ | کاتالیزورهای انتقال فاز (PTC)..... | ۳۴ |
| ۳-۱-۲-۳-۱ | کاروری..... | ۳۵ |
| ۴-۱ | پلی‌آریلات‌ها..... | ۳۶ |
| ۱-۴-۱ | خواص پلی‌آریلات‌ها..... | ۳۶ |
| ۲-۴-۱ | کاربردها..... | ۳۸ |
| ۳-۴-۱ | سنتز پلی‌آریلات‌ها..... | ۳۸ |

فصل دوم

| | | |
|---------|---|----|
| ۲-۱-۲ | خواص عمومی، کاربردها و روش‌های متداول شناسایی پلی‌استرها..... | ۴۱ |
| ۱-۲ | خواص عمومی پلی‌استرها..... | ۴۲ |
| ۱-۱-۲ | ارتباط بین نقطه ذوب و ساختار شیمیایی..... | ۴۵ |
| ۲-۱-۲ | پایداری گرمایی پلی‌استرها..... | ۴۶ |
| ۳-۱-۲ | تخریب..... | ۴۸ |
| ۱-۳-۱-۲ | انواع تخریب..... | ۴۹ |
| ۲-۳-۱-۲ | تغییرات خواص..... | ۵۱ |
| ۳-۳-۱-۲ | تخریب پلی‌استرها..... | ۵۲ |
| ۲-۲ | مزایا و معایب پلی‌استرها..... | ۵۴ |

| | |
|--|----|
| ۳-۲ کاربردهای پلی استرها..... | ۵۶ |
| ۴-۲ روش های متداول شناسایی پلی استرها..... | ۵۷ |
| ۱-۴-۲ تجزیه گرمایی..... | ۵۷ |
| ۱-۱-۴-۲ روش های تجزیه گرمایی..... | ۵۸ |
| ۱-۱-۱-۴-۲ گرماسنجی پویشی نفاضلی (DSC) و تجزیه گرمایی نفاضلی (DTA)..... | ۵۹ |
| ۱-۱-۱-۴-۲ دمای انتقال شیشه (T_g)..... | ۶۳ |
| ۲-۱-۱-۴-۲ دمای ذوب بلورین (T_m)..... | ۶۹ |
| ۲-۱-۱-۴-۲ تجزیه گرما-وزنی (TGA)..... | ۶۹ |
| ۳-۱-۱-۴-۲ تجزیه گرما-مکانیکی (TMA)..... | ۷۱ |
| ۲-۴-۲ اندازه گیری وزن مولکولی..... | ۷۱ |
| ۱-۲-۴-۲ ویسکومتری..... | ۷۱ |
| ۲-۲-۴-۲ کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC)..... | ۷۳ |
| ۳-۴-۲ روش های طیف سنجی..... | ۷۴ |
| ۱-۳-۴-۲ زیرقرمز (IR)..... | ۷۴ |
| ۲-۳-۴-۲ رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR)..... | ۷۴ |

فصل سوم

| | |
|--|----|
| ۳- بحث و نتیجه گیری..... | ۷۶ |
| ۱-۳ مقدمه..... | ۷۷ |
| ۲-۳ تهیه مونومر ۲ و ۲'- سولفوکساید- بیس (۴-متیل فنل) (SBMP)..... | ۸۰ |
| ۳-۳ تهیه مونومرهای دی اسید کلراید..... | ۸۲ |

- ۳-۴ تهیه پلی استرها به روش بین سطحی (Interfacial Polymerization) ۸۴
- ۳-۴-۱ پلیمری شدن بین سطحی با استفاده از کاتالیزور BTEAC ۸۴
- ۳-۴-۱-۱ مطالعه حلالیت پلی استرها ۸۷
- ۳-۴-۱-۲ مطالعه خواص گرمایی پلی استرها ۸۸
- ۳-۴-۲ پلیمری شدن بین سطحی با استفاده از کاتالیزور TBMAC ۸۹
- ۳-۵ تهیه پلی استرها به روش محلول (Solution Polymerization) ۹۰
- ۳-۵-۱ پلیمری شدن محلول با استفاده از حلال پیریدین ۹۰
- ۳-۵-۲ پلیمری شدن محلول با استفاده از حلال ۱ و ۲-دی کلرو بنزن ۹۱
- ۳-۵-۳ پلیمری شدن محلول با استفاده از حلال DMAc ۹۲
- ۳-۶ اکسایش مونومر SBMP ۹۳
- ۳-۷ برم دار کردن پارا-کلرو نیتروبنزن ۹۴
- ۳-۸ سنتز پلی (پارا-زایلن تتراسولفاید) ۹۵
- ۳-۹ سنتز پلی (پارا-فنیلن وینیلن) ۹۶

فصل چهارم

- ۴- بخش تجربی ۹۷
- ۴-۱ مواد شیمیایی، روش‌های آماده سازی و دستگاه‌های مورد استفاده ۹۸
- ۴-۱-۱ مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده ۹۸
- ۴-۱-۲ روش‌های آماده سازی ۹۹
- ۴-۱-۳ دستگاه‌های مورد استفاده ۱۰۰
- ۴-۲ سنتز مونومرها ۱۰۱

| | | |
|---------|--|-----|
| ۱-۲-۴ | روش کار ۱ : تهیه مونومر ۲ و ۲- سولفوکساید- بیس (۴-متیل فنل) (SBMP)..... | ۱۰۱ |
| ۲-۲-۴ | روش کار ۲ : تهیه مونومرهای دی اسید کلراید..... | ۱۰۳ |
| ۳-۴ | سنتز پلیمرها..... | ۱۰۴ |
| ۱-۳-۴ | پلیمری شدن به روش بین سطحی (<i>Interfacial Polymerization</i>)..... | ۱۰۴ |
| ۱-۱-۳-۴ | روش کار ۳ : پلیمری شدن بین سطحی با استفاده از کاتالیزور BTEAC..... | ۱۰۴ |
| ۲-۱-۳-۴ | روش کار ۴ : پلیمری شدن بین سطحی با استفاده از کاتالیزور TBMAC..... | ۱۰۵ |
| ۲-۳-۴ | پلیمری شدن به روش محلول (<i>Solution Polymerization</i>)..... | ۱۰۷ |
| ۱-۲-۳-۴ | روش کار ۵ : پلیمری شدن محلول با استفاده از حلال پیریدین..... | ۱۰۷ |
| ۲-۲-۳-۴ | روش کار ۶ : پلیمری شدن محلول با استفاده از حلال ۱ و ۲- دی کلرو بنزن..... | ۱۰۸ |
| ۳-۲-۳-۴ | روش کار ۷ : پلیمری شدن محلول با استفاده از حلال DMAc..... | ۱۰۹ |
| ۴-۴ | آزمایش‌های متفرقه..... | ۱۱۰ |
| ۱-۴-۴ | روش کار ۸ : اکسایش مونومر SBMP..... | ۱۱۰ |
| ۲-۴-۴ | روش کار ۹ : برم دار کردن پارا-کلرو نیتروبنزن..... | ۱۱۱ |
| ۳-۴-۴ | روش کار ۱۰ : سنتز پلی (پارا-زایلن تتراسولفاید)..... | ۱۱۲ |
| ۴-۴-۴ | روش کار ۱۱ : سنتز پلی (پارا-فنیلن وینیلن)..... | ۱۱۳ |
| | مراجع..... | ۱۱۴ |
| | ضمائم..... | ۱۲۲ |

فصل اول

مروری بر شیمی

پلی استرها

۱-۱ مقدمه

۱-۱-۱ معرفی پلی استرها

خانواده پلی استرها شامل تمام پلیمرهایی است که دارای گروه‌های عاملی استر $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-)$ در اسکلت زنجیری خود می‌باشند. شیمی واحدهای ساختاری متصل به گروه‌های استری بسیار متنوع می‌باشند و پلی استرها را به یک دسته متمایز تبدیل کرده است، که زمینه‌های گوناگونی از قبیل؛ شبکه‌های ناپایدار بیوطبی^۱، کریستال‌های مایع^۲، الیاف، ترکیب‌های کارآمد مقاوم گرمایی^۳ و غیره را در بر می‌گیرد [۱]. پلی استرها اولین خانواده پلیمرهای تراکمی سنتزی می‌باشند و در دهه ۱۹۳۰ به عنوان بخشی از مطالعات مقدماتی کاروترز^۴ در پلیمری شدن مورد پژوهش و بررسی قرار گرفته‌اند [۲].

پلی اتیلن ترفتالات^۵ (PET) معروف‌ترین عضو این خانواده می‌باشد که در دهه ۱۹۳۰ به طور آزمایشگاهی و در دهه ۱۹۵۰ به طور صنعتی برای تولید الیاف مصنوعی مورد استفاده قرار گرفت و پس از آن، در سایر صنایع از جمله صنعت بسته‌بندی برای تولید بطری و فیلم بکار گرفته شد. در اواخر قرن بیستم و به ویژه دهه اخیر، دانش تولید پلیمرها از پیشرفت و توسعه سریعی برخوردار شده است و پلی استرهای جدیدی از جمله پلی بوتیلن ترفتالات (PBT)، پلی تری متیل ترفتالات (PTT)، پلی اتیلن نفتالات (PEN) و ... نیز در صنعت تولید الیاف مصنوعی و سایر صنایع مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳].

¹ Labile biomedical matrices

² Liquid crystals

³ Temperature resistant performance materials

⁴ Carothers

⁵ Polyethylene terephthalate

۱-۱-۲ تاریخچه

در سال ۱۹۲۶ کمپانی دوپونت^۱ ایالات متحده پژوهش‌هایی را در زمینه مولکول‌های بسیار بزرگ و الیاف مصنوعی آغاز کرد و کار "والاس کاروترز" در اواخر این دهه (۱۹۲۰) پایه‌گذار تمام فرآیندهای استفاده شده در تولید الیافی همچون پلی استر شد. او در حین انجام پژوهش‌ها برای کمپانی دوپونت دریافت که الکل‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک می‌توانند به طور موفقیت‌آمیزی با یکدیگر ترکیب شوند و الیاف پلی‌استری را تولید کنند. پس از مدتی او پژوهش بر روی پلی‌استر را کنار گذاشت و نایلون را کشف کرد.

در سال ۱۹۳۹ یک گروه از دانشمندان انگلیسی عضو انجمن کالیکو پرینترز^۲ در بریتانیای کبیر پژوهش کاروترز را ادامه دادند و در سال ۱۹۴۱ وینفیلد^۳ و دیکسون^۴ پلی اتیلن ترفتالات (PET) را به ثبت رساندند. پس از آن وینفیلد و دیکسون به همراه برت ویستل^۵ و ریچی^۶ اولین اولین الیاف پلی‌استری را که در انگلستان به نام تریلن^۷ شناخته می‌شدند، تولید کردند. این الیاف ابتدا به وسیله ICI^۸ ساخته می‌شدند، ولی در سال ۱۹۴۶ کمپانی دوپونت تمام حقوق قانونی تولید این الیاف در ایالات متحده را از ICI انگلستان خریداری کرد و در سال ۱۹۵۱ با تولید الیاف پلی‌استری دیگری که آن را داکرون^۹ نامید، دوباره پای به عرصه نهاد.

پلی‌استر برای اولین بار در سال ۱۹۵۱ به عنوان نخ جادویی بی‌نیاز از اتو شدن و مقاوم در برابر چروک، به جامعه آمریکا عرضه شد. در سال ۱۹۵۲ میلار^{۱۰} معرفی شد و در سال ۱۹۵۸ الیاف پلی‌استر دیگری به نام کودل^{۱۱} به وسیله کمپانی ECP^۱ توسعه داده شدند [۴-۷].

^۱ Du Pont

^۲ Calico Printers

^۳ J.R. Whinfield

^۴ J.T. Dickson

^۵ W.K. Birtwhistle

^۶ C.G. Ritchie

^۷ Terylene

^۸ Imperial Chemical Industries

^۹ Dacron

^{۱۰} Mylar

^{۱۱} Kodel

در دهه ۱۹۵۰ الیاف پلی استر با انقلابی در ساخت منسوجات و تبدیل شدن به پدیده‌ای نوظهور به نام " بشور و بپوش"^۲ جنبه تجاری یافت و همچنان که پوشاک پلی استری بدون چین و چروک از ماشین‌های خشک‌کن بیرون می‌آمدند، مصرف کنندگان به طور فزاینده‌ای پوشاک ساخته شده از الیاف پلی استر را خریداری می‌کردند. پارچه‌ها بادوام‌تر شدند، رنگ‌ها ماندگارتر شدند و حفظ شکل و ریخت لباس‌های کشف‌اب ابعاد جدیدی از راحتی و آسایش را عرضه نمود[۵].

امروزه، دو نوع اولیه از پلی استر وجود دارد، یکی PET (پلی اتیلن ترفتالات) و دیگری PCDT^۳ (پلی-۱ و ۴-سیکلو هگزیلن-دی متیلن ترفتالات). PET رایج‌تر است، موارد کاربردی وسیع‌تری دارد و از PCDT قوی‌تر و محکم‌تر می‌باشد در حالی که، PCDT کشسان‌تر و فنری^۴ تر است و برای مصارفی از قبیل تزئینات پرده‌ای و روکش مبلمان مناسب می‌باشد. PET، هم به صورت تنها و هم به صورت ترکیب با پارچه‌های دیگر برای ساخت لباس‌های مقاوم در برابر چروک و لک استفاده می‌شود و شکل خود را نیز حفظ می‌کند [۴].

¹ Eastman Chemical products

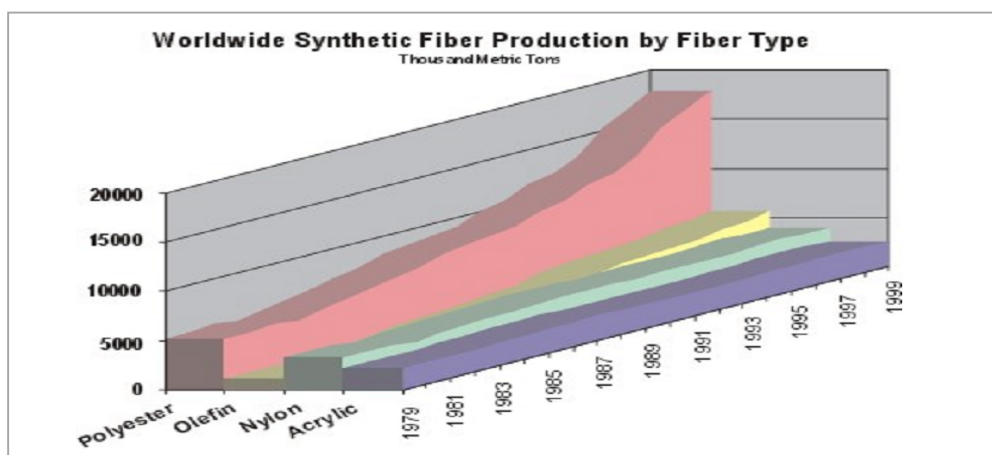
² Wash and Wear

³ Poly-1,4-cyclohexylene-dimethylene terephthalate

⁴ Resilient

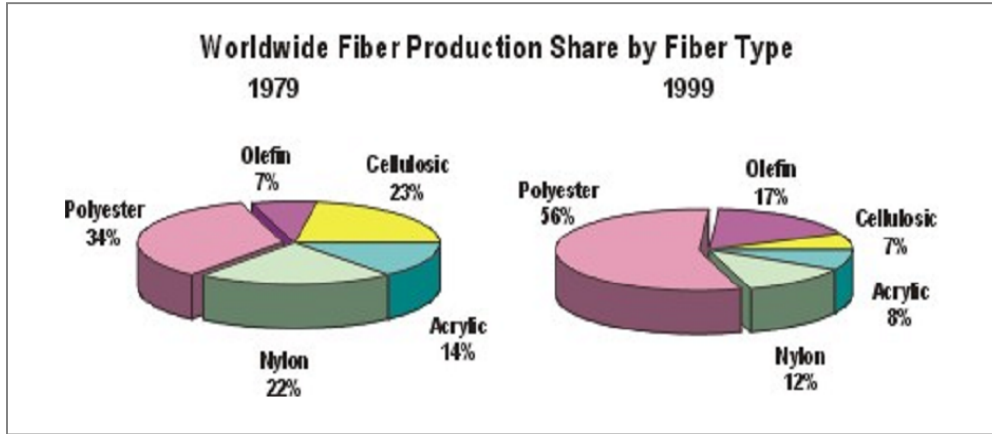
۳-۱-۱ پلی استر: فیبر سنتزی برگزیده

طبق آخرین آمار، با نگاهی به سال ۱۹۹۹ می توان دریافت که پلی استر با رشدی قوی و بلند مدت، به سرعت در حال تبدیل به فیبر سنتزی منتخب می باشد. آمار نشان می دهد که ۱۷/۹ از کل ۳۴/۲ میلیون تن الیاف مصنوعی تولید شده در سال ۱۹۹۹ را الیاف پلی استری به خود اختصاص داده اند (شکل ۱-۱).

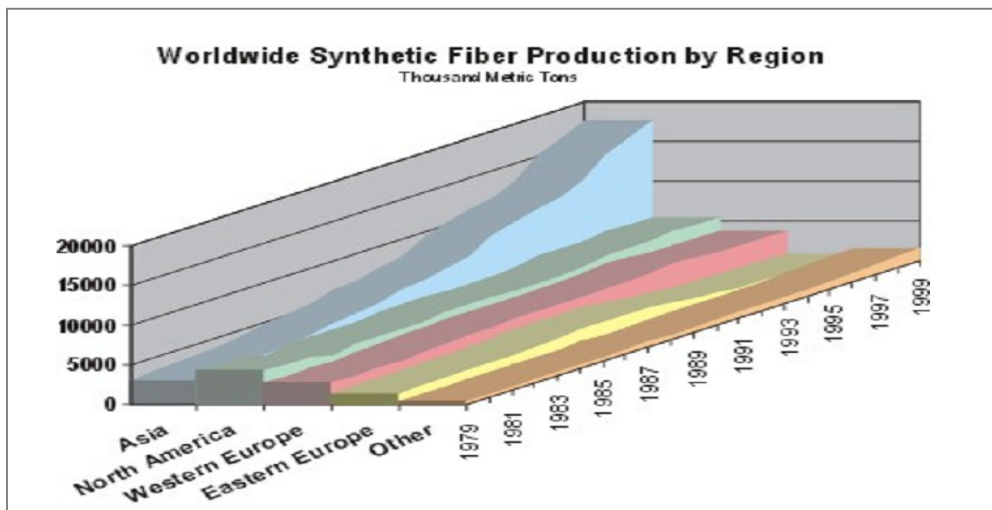


شکل ۱-۱

در بازار جهانی، سهم تولید پلی استر از ۳۴٪ در سال ۱۹۷۹ به ۵۶٪ در سال ۱۹۹۹ افزایش یافته است. این افزایش نتیجه یک جابجایی عمده در تولید، از آمریکای شمالی و قاره اروپا به قاره آسیا می باشد. همان طور که در شکل (۱-۲-الف و ب) مشاهده می شود، در سال ۱۹۹۹ تولید آسیایی معادل ۱۷/۷ میلیون تن در مقایسه با ۵/۵ میلیون تن در آمریکای شمالی و ۳/۹ میلیون تن در قاره اروپا بوده است [۵].



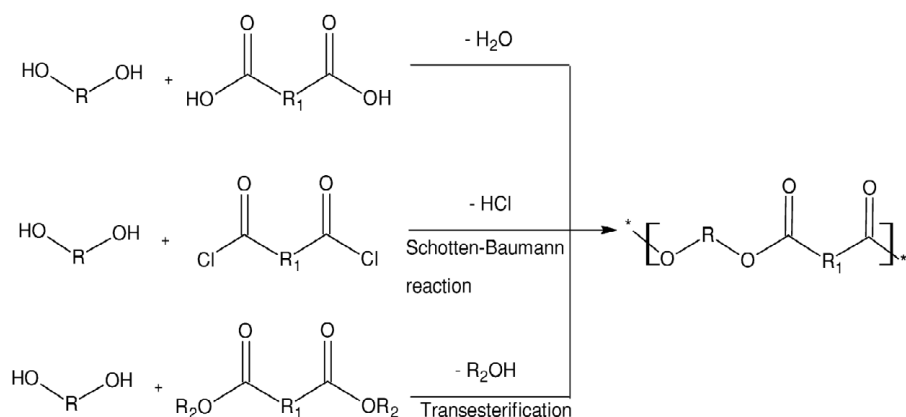
شکل ۱-۲-الف



شکل ۱-۲-ب

۲-۱ شیمی سنتز پلی استرها

پلی استرها به طور معمول به وسیله پلیمری شدن مرحله‌ای^۱، از مونومرهای دو عاملی نوع AB؛ هیدروکسی کربوکسیلیک اسیدها و یا به وسیله ترکیبی از مونومرهای دو عاملی AA و BB سنتز می‌شوند [۱ و ۲]. به این قبیل واکنش‌های پلیمری شدن، پلیمری شدن تراکمی^۲ گفته می‌شود زیرا، شامل تشکیل یک فرآورده جانبی^۳ کوچک مانند آب، اسید و یا الکل هستند. پلیمری شدن تراکمی مونومرهای دو عاملی شامل استری شدن دی‌اسیدها و دی‌ال‌ها، دی‌اسید کلرایدها و دی‌ال‌ها، انیدریدها و دی‌ال‌ها و یا واکنش تبادل استری بین دی‌استرها و دی‌ال‌ها می‌باشد که در شکل (۱-۳) خلاصه شده است. پلی‌استرهای شبکه‌ای^۴ از مونومرهای با بیش از دو گروه عاملی تشکیل می‌شوند [۸].



شکل ۱-۳ تهیه پلی استرها به وسیله پلیمری شدن مرحله‌ای تراکمی.

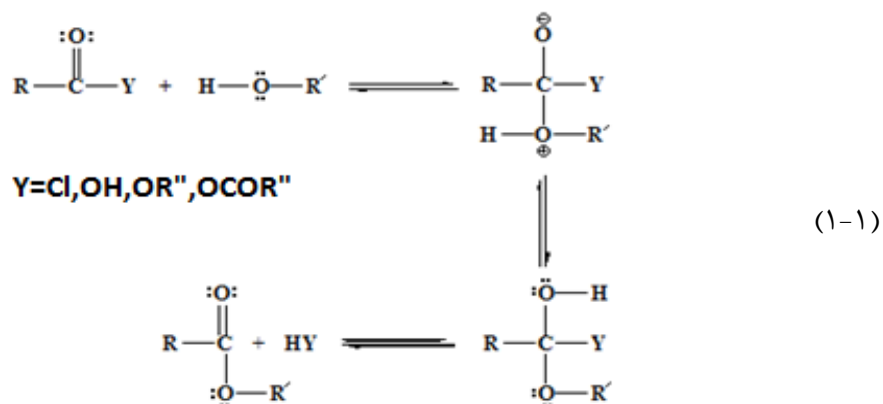
¹ Stepwise polymerization

² Polycondensation

³ Byproduct

⁴ Network polyesters

مکانیسم این نوع واکنش‌ها به طور کلی، شناخته شده است و شامل افزایش هسته دوستی^۱ به گروه کربونیل می‌باشد. این افزایش به وسیله ماهیت قطبی پیوند دوگانه کربن-اکسیژن، توانایی اکسیژن کربونیل که حامل بار جزئی منفی می‌باشد و آرایش صفحه‌ای^۲ کربن سه گوش با حداقل مزاحمت فضایی تسهیل می‌شود. مکانیسم عمومی می‌تواند به صورت زیر نوشته شود (۱-۱) که در آن هر مرحله برگشت‌پذیر است. هرچند بایستی متذکر شد که در مورد اسید کلرایدها و انیدریدها تمام فرآیندها از نظر علمی برگشت‌ناپذیر می‌باشند [۹].



در دهه ۱۹۳۰ مطالعات مقدماتی کاروترز در پلیمری شدن تراکمی منجر به سنتز پلی استر و پلی‌انیدرید با این روش شد [۱۰]. این کار، اصولی را برای آنالیز سینتیک پلیمری شدن مرحله‌ای فراهم کرده و معادله کاروترز (۲-۱) را که ارتباط دهنده درجه پلیمری شدن (\overline{DP}) به میزان تبدیل واکنش (P) می‌باشد، بیان کرد:

$$\overline{DP} = \frac{1}{1-p} \quad (2-1)$$

¹ Nucleophilic

² Planar