

# سنتز و شناسایی پلی استرهای غیر اشباع آلیفانیک خطی بر پایه سیس - ۲ - بوتن - ۱، ۴ - دیول

Synthesis and Characterization of Linear Aliphatic Unsaturated Polyesters Based on Cis - 2 - Butene - 1, 4 - Diol

علی پورجوادی، محمد جلال الدین ظهوریان  
دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی

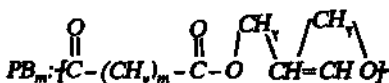
واژه‌های کلیدی:

سنتز، شناسایی، پلی‌استر، غیر اشباع، تجزیه گرمایی

چکیده

پلی (سیس - ۲ - بوتن) کربوکسیلات (PBM)، در شرایط مشابه سنتز و شناسایی شدند. ساختار مولکولی با روش‌های طیف‌بینی  $^1H-NMR$  (۴۰۰ MHz) و  $^{13}C-NMR$  تعیین شد. توزیع وزن مولکولی با GPC بررسی و معلوم شد که PBA و PB2 کمترین توزیع را دارند و وزن مولکولی همه پلی‌استرها، بجز PBP، در حدود ۳۰۰۰ است. درباره خواص گرمایی این ترکیبها با TGA (در هوا و در نیتروژن، گستره ۵۰ - ۷۰۰ °C) و با DSC (در هوا، گستره ۵۰ - ۲۵۰ °C) مطالعه و معلوم شد که PBA از سایر پلی‌استرها مقاومت گرمایی بیشتری دارد. همچنین مشاهده شد که تغییرات  $T_m$  نسبت به  $m$  از PB2 تا PBD به صورت زیگزاگ است در حالی که این تغییرات از PBD تا PBA از عامل زوجیت (evenness factor) انحراف دارد و به صورت خطی است. بلورینگی با WAXS بررسی و معلوم شد که این پلی‌استرها به شدت بلورین بوده و درجه بلورینگی آنها نسبت به تعداد گروه‌های متیلن، به صورت زیگزاگ تغییر می‌کند و PBM های با  $m$  زوج، بلورین‌ترند.

کار حاضر، شامل سنتز PBM ها در شرایط یکسان و شناساییهای طیف بینی و وزن مولکولی و مطالعات گرمایی و پسترو ایکس آنها می‌باشد.



تجربی

از مواد سیس - ۲ - بوتن - ۱، ۴ - دیول (آلدريج، ۹۹/۵٪) به همان صورت اولیه استفاده شد. پمپیک اسید طبق دستور کار استاندارد، از سالیسیلیک اسید تهیه شد [8]. گلو تاریک اسید (Riedel) پس از تبلور مجدد در بنزن مورد استفاده قرار گرفت. از سوپریک اسید (آلدريج)، سوکسینیک انیدرید (Riedel) و سایر دی اسیدها، پس از کنترل نقطه ذوب و همچنین آنیزول (Anisole) و هیدروکینون (Riedel) به همان صورت اولیه استفاده شد.

اندازه گیریها - اندازه گیریهای گرانیروی با یک گرانیروی سنج کانتن - فنسکه در کلروفورم و دمای  $30 \pm 0.05$  °C انجام شدند تجزیه عنصری با دستگاه هراتوس (Heraeus) انجام شد. طیفهای زیر قرمز - تبدیل فوریه، FT-IR (Fourier Transformation - Infrared) از فیلم پلی‌استرها بر روی قرص NaCl و توسط سیستم Bruker ISFMA، تهیه شدند. طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون،  $^1H-NMR$  (۴۰۰ MHz) و رزونانس مغناطیسی هسته کربن  $^{13}C-NMR$ ، به وسیله سیستم Bruker AM ۴۰۰ صورت گرفت. اندازه گیریهای کروماتوگرافی زل تراوا، GPC، (Gel Permeation Chromatography) در  $30$  °C حلال THF و به وسیله سیستم Waters ۱۵۰ C با ستونهای Styragel - ۱۵۰، ۱۰<sup>۳</sup>، ۱۰<sup>۴</sup> و ۱۰<sup>۵</sup> A<sup>۵</sup> و منحنی استاندارد و پلی استیرن، انجام شدند. اندازه گیری TGA توسط سیستم ۲ - Perkin Elmer TGA با سرعت گرمادهی  $40$  °C/min در

مقدمه

بنا به تعریف، پلی‌استر غیر اشباع عبارت است از محصول پلی‌استر شدن یک دی اسید اشباع، یک دی اسید غیر اشباع و یک الکل پلی‌هیدریک [1]. این محصول، وقتی با یک مونومرونیلی، نظیر استیرن پخت شود، رزین گرماسختی با خواص استحکامی مفید ایجاد می‌کند که کاربردهای آن از دیرباز شناخته شده است [1,2]. چند بررسی پراکنده نشان داده است که وقتی پیوند غیر اشباع  $C=C$  به جای جزء اسید، در جزء گلیکول بافتد، با وجود کاهش فعالیت در هنگام پخت، محصول خواص جالب توجهی نظیر عدم کاهش حجم از خود نشان می‌دهد [3] یا محصول پخت آن با استیرن یک سطح غیر چسبناک به دست می‌دهد [4].

بررسیهای ما نشان دادند که بر روی پلی‌استرهای غیر اشباع آلیفانیک خطی، بر پایه سیس - ۲ - بوتن - ۱، ۴ - دیول (PBM)، تعداد متیلن در جزء اسید، هیچ مطالعه سیستماتیک گزارش نشده است. از این مجموعه، تنها سنتز و شناسایی مختصر PBA در ۱۹۵۱ توسط سی. اس. مارول (Marvel) [5] گزارش شده است. PB2 به صورت اطلاعات گزارش نشده بررسی گردیده [6] و PB2 فقط به صورت اختراعی ثبت شده گزارش شده است [7].

\* ارائه شده در چهارمین کنگره شیمی آسیا (IACC)، بی‌جینگ، چین، ۲۶ - ۳۰ اوت ۱۹۹۱

Key Words:

synthesis, characterization, polyester, unsaturated, thermal gravimetry

هوا و نیتروژن و در گستره  $50-70^{\circ}\text{C}$  و  $DSC$  با سیستم  $Mettler TA300$ ، سلول استاندارد  $DSC-20$ ، کفه آلومینیومی و سرعت گرما دهی  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در هوا و در گستره  $50-25^{\circ}\text{C}$  صورت گرفت. الگوهای پراش پرتو  $(Wide\ Angle\ X-ray\ Scattering)$ ،  $WAXS$ ،  $X$  پرتو  $Philips\ Pw\ 1840$ ، پرتو  $\alpha$  مس ( $K_{\alpha} = 10.54^{\circ}$ )، صافی نیکل و سرعت  $0.22^{\circ}/\text{sec}$  تهیه شدند.

تهیه پلی استر - واکنشهای پلی استر شدن در یک دستگاه متداول واکنشهای تراکمی در حضور آنیزول به عنوان حلال، انجام شد. در یک رآکتور مجهز به همزن مکانیکی، ورودی نیتروژن ترموکوپل و تلمدین - اشتارک،  $0.200$  مول دی کربوکسیلیک اسید (یا انیدرید)،  $0.219$  مول  $(18\text{ ml}, 19/27\text{ gr})$  سیس - ۲ - بوتن - ۱،  $4.1$  - دیول،  $0.42$  هیدروکینون و حدود  $15\text{ ml}$  آنیزول ریخته و اجازه داده می شود تا آب مخلوط در دمای جدول ۱ - شرایط تهیه، تجزیه عنصری، عدد اسیدی، گرانشی ذاتی و بازده پلی استرها

حالت صابونی دارند.

برای تخلیص  $PB3$ ، پس از صاف کردن محلول کلروفرمی آن، کلروفرم را خارج کرده و چندین بار با متانول به شدت به هم خورده و سرریز می شود. پس از آخرین سرریز کردن، متانول به طور کامل در حلال خارج می شود. اعداد اسیدی از طریق تیتراژ کردن با پستاس متانولی استاندارد و با استفاده از یک شناساگر ویژه [9] اندازه گیری شد. شرایط تهیه، تجزیه عنصری، گرانشی ذاتی و بازده واکنش در جدول ۱ خلاصه شده است.

### بحث و نتیجه گیری

انحلال پذیری - پلی استرها در بیشتر حلالها نظیر استون، ۲، ۱ - دی کلرواتان، تتراهیدروفوران، پیریدین، بنزن و نیتروبنزن محلول اند. اما در هیدروکربنها و الکلها آلیفاتیک، نامحلول می باشند. انحلال پذیری پلی استرها در برخی حلالهای معمول، در جدول ۲ خلاصه شده است.

جدول ۲ - انحلال پذیری پلی استرها الف

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | PBT |
| -- | ++ | +- | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | PBT |
| -- | +- | +- | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | PBT |
| -- | +- | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | PBD |
| ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | PBF |
| ++ | ++ | ++ | ++ | +- | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | PBV |
| ++ | ++ | ++ | ++ | +- | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | PBA |

الف - ++: انحلال پذیر در دمای اتاق، +-: انحلال پذیر در گرما، --: انحلال ناپذیر و ب - انحلال با تغییر رنگ به قهوه ای شفاف همراه است.

|      |         |        |         |                   |      |    |      |      |     |
|------|---------|--------|---------|-------------------|------|----|------|------|-----|
| 0.10 | 37730   | 595    | 56750   | $C_{12}H_{10}O_4$ | 870  | 71 | 0.15 | 1910 | PBT |
|      | (37152) | (5892) | (56126) |                   |      |    |      |      |     |
| 0.09 | 33186   | 6161   | 58700   | $C_{12}H_{10}O_4$ | 870  | 66 | 0.15 | 1507 | PBT |
|      | (32785) | (6102) | (58198) |                   |      |    |      |      |     |
| 0.15 | 37106   | 7107   | 60107   | $C_{12}H_{10}O_4$ | 1210 | 75 | 0.15 | 1610 | PBT |
|      | (32729) | (7112) | (60108) |                   |      |    |      |      |     |
| 0.09 | 30105   | 7159   | 61277   | $C_{12}H_{10}O_4$ | 259  | 68 | 0.15 | 1712 | PBD |
|      | (30105) | (7160) | (61275) |                   |      |    |      |      |     |
| 0.12 | 28108   | 8102   | 62900   | $C_{12}H_{10}O_4$ | 297  | 72 | 0.17 | 1710 | PBF |
|      | (28108) | (8102) | (62199) |                   |      |    |      |      |     |
| 0.11 | 26119   | 8127   | 62155   | $C_{12}H_{10}O_4$ | 1501 | 71 | 0.15 | 1715 | PBV |
|      | (26119) | (8127) | (62155) |                   |      |    |      |      |     |
| 0.16 | 22102   | 8166   | 65222   | $C_{12}H_{10}O_4$ | 228  | 72 | 0.15 | 1810 | PBA |
|      | (22102) | (8166) | (65111) |                   |      |    |      |      |     |

الف - آنیزول به عنوان حلال آرایش دین - اشتارک، فشار محیط و دمای  $170^{\circ}\text{C}$  - ب - فشار  $10-1\text{ mmHg}$  و دمای  $110^{\circ}\text{C}$  - ج - در کلروفرم و دمای  $50-30^{\circ}\text{C}$  - د - به جای سوکسینیک اسید از سوکسینیک انیدرید استفاده شده است و ه - این زمان، شامل زمان خروج کلروفرم و متانول در مراحل تخلیص است.

ثابت  $170^{\circ}\text{C}$  و در مدت  $19-16\text{ h}$  خارج شود. سپس مخلوط واکنش در فشار  $10-1\text{ mmHg}$  و دمای ثابت  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت  $17-10\text{ h}$  قرار می گیرد و پس از انحلال در کلروفرم و صاف کردن، در مقدار زیادی متانول رسوب داده می شود. رسوب سفید حاصل پس از صاف شدن و شستشو با متانول سرد، در دمای محیط و سپس به مدت یک شب در دیسکاتور حلال خشک می شود. بجز  $PB3$  که مایع و گرانشی به رنگ قهوه ای شفاف است، سایر پلی استرها به صورت پودر کرم سفید بوده و

$FT-IR$  -  $\nu_{\text{C=O}}$  استری در  $1722-1722\text{ cm}^{-1}$ ، شدیدترین جذب در طیف  $FT-IR$  پلی استرهاست (شکل ۱). در  $1165-1178\text{ cm}^{-1}$  و  $1261-1261\text{ cm}^{-1}$ ،  $\nu_{\text{CH}}$  اولفینی در  $3033-3031\text{ cm}^{-1}$ ، خمش خارج از صفحه  $C-H$  اولفینی در  $727-669\text{ cm}^{-1}$  و خمش قیچی وار متیلن ( $-C-O-CH_2-$ ) در  $1450-1275\text{ cm}^{-1}$  و جذب مربوط به کشش گروههای هیدروکسیل انتهایی در  $3435-3436\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. محل بعضی از مهمترین جذبهها در طیف  $FT-IR$  در جدول ۳ خلاصه شده است. کشش  $C=C$  در هیچ یک از پلی استرها مشاهده نمی شود. از طرف دیگر، در هر دو ناحیه مربوط به خمش  $C-H$  اولفینهای سیس و ترانس، به ترتیب در  $730\text{ cm}^{-1}$  و  $960-980\text{ cm}^{-1}$  پیکهای مشاهده

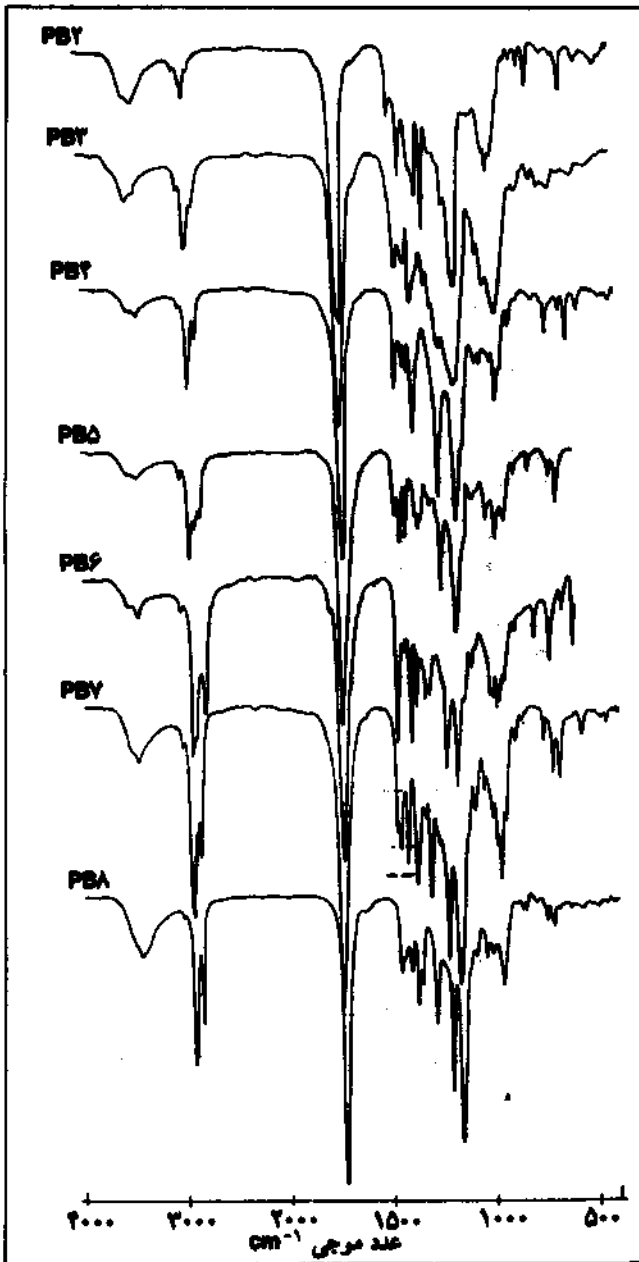
می شود. بنابراین، نوع ایزومری پیوند دوگانه از طیف بینی IR قابل استنتاج نیست. وجود یک پهن و تمیز اما ضعیف مربوط به کشش OH های انتهایی در همه پلی استرها، پیشنهاد می کند که اغلب زنجیرها منتهی به هیدروکسیل می باشند.

$^1H-NMR$  (400 MHz) - پروتونهای اولفینی پلی استرها در 5/74 یا 5/75 ppm و پروتونهای  $CH_2O$  در  $PB_4$  تا  $PBA$  در 4/68 تا 4/74 ppm ظاهر می شوند. در  $PB_2$  و  $PB_3$  این پروتونها، به دلیل حفاظت ناشدگی جزئی در اثر نزدیکتر شدن گروه کشنده کربونیل، به ترتیب در 4/69 و 4/70 ppm جذب می کنند. از پروتونهای متیلنهای جزء اسید،  $\alpha$  و  $\beta$ -متیلنهای حفاظت نشده ترین و 7 و 8 متیلنهای حفاظت شده ترین پروتونها را دارند. نتایج شناسایی طیفی  $^1H-NMR$  در جدول 4 خلاصه شده است. همچنین، از روی انتگرال مساحت پیکها، درصد مولی جزء دیول و دی اسید طبق روش بادار (Badar) [10] محاسبه و در جدول 4 آورده شده است. این محاسبه نشان می دهد که با وجود اینکه در واکنش پلی استر شدن 9/5 مول درصد دیول اضافی اختیار شده است. اتلاف دیول جبران نشده، در نتیجه پلی استرها غیرانتهایی نیستند و در ساختار آنها جزء دی اسید اندکی بیشتر است. مقادیر قابل ملاحظه بعدست آمده برای عدد اسیدی پلی استرها (29/7 - 8/3، جدول 1) نتیجه ای را که از  $NMR$  بعدست می آید تأیید می کند.

جدول 3 - اطلاعات مربوط به شناسایی FT-IR پلی استرها

جذب در طیف FT-IR ( $cm^{-1}$ )

| پلی استرها |      | جذب در طیف FT-IR ( $cm^{-1}$ ) |      |
|------------|------|--------------------------------|------|
| PB1        | 1772 | 1717, 1190                     | 2022 |
| PB2        | 1772 | 1717, 1194                     | 2022 |
| PB3        | 1778 | 1717, 1198                     | 2022 |
| PB4        | 1771 | 1717, 1209                     | 2022 |
| PB5        | 1770 | 1717, 1198                     | 2022 |
| PB6        | 1772 | 1717, 1197                     | 2022 |
| PB7        | 1772 | 1717, 1191                     | 2022 |



شکل 1 - طیف FT-IR پلی استرها

وزن مولکولی پلی استرها بجز  $PBA$  و  $PB_7$  توزیع ناپیکواختی را از خود نشان می دهد. نتایج تجزیه  $GPC$  در جدول 6 خلاصه شده اند. منحنیهای توزیع وزن مولکولی نشان می دهند که  $PB_6$  توزیع پیوسته ای از 4000 تا حدود  $10^5 \times 6$  دارد و  $PBA$  و  $PB_7$  که اندیس ناهمگنی آنها به ترتیب 1/10 و 1/00 می باشد، توزیع بسیار باریکی دارند. اما در سایر پلی استرها، وزن مولکولی قسمت اعظم زنجیرها حدود 4000 - 3000، کمتر از 20 درصد زنجیرها حدود  $10^5$  و بخش بسیار کمی از زنجیرها (کمتر از 10٪) حدود  $10^6$  است. این امر باعث شده است که در منحنی توزیع این پلی استرها سه ناحیه کاملاً مجزای توزیع وجود داشته باشد. بنابراین، با هدف بعدست

$^{13}C-NMR$  - طیف واجفت شده کامل از پروتونها در MHz 100/614، به صراحت ساختار مورد انتظار را برای پلی استرها تأیید می کند. تغییرات جابه جایی شیمیایی برای متیلنهای جزء اسید با تغییرات متناظر در دی کربوکسیلیک اسیدهای مربوط [11] قابل مقایسه است (جدول 5).

توزیع وزن مولکولی - تجزیه  $GPC$  نشان داد که درجه متوسط پلیمر شدن عددی  $\overline{DP}_n$  پلی استرها بجز  $PB_6$  بین 11 تا 22 تغییر می کند.

| پلی استر جزء تشکیل دهنده | جایگاه شیمیایی (PPM) | نوع پروتون                   | انتگرال مساحت | مول % |
|--------------------------|----------------------|------------------------------|---------------|-------|
| PBT                      | ۷.۷۵                 | $\gamma(CH_2O), CH-OH$       | ۲۷.۷۱۸        | ۲۹.۸  |
| اسید                     | ۱.۵۵                 | $\gamma(CH_2)$               | ۲.۲۷          | ۵۰.۸  |
| PBT                      | ۷.۵۵                 | $\gamma(CH_2O), CH-OH$       | ۲۷.۷۱۷        | ۲۸.۷  |
| اسید                     | ۱.۵۶                 | $\gamma(CH_2), \beta-OH$     | ۳.۸۱۷         | ۵۱.۷  |
| PBT                      | ۷.۵۷                 | $\gamma(CH_2O), CH-OH$       | ۲۸.۲۲۲        | ۲۸.۲  |
| اسید                     | ۱.۵۶                 | $\gamma(CH_2), \gamma(B-OH)$ | ۵.۱۸۵         | ۵۱.۶  |
| PBT                      | ۷.۵۷                 | $\gamma(CH_2O), CH-OH$       | ۲۸.۲۲۲        | ۲۸.۲  |
| اسید                     | ۱.۵۶                 | $\gamma(CH_2), \gamma(B-OH)$ | ۵.۱۸۵         | ۵۱.۶  |
| PBT                      | ۷.۵۷                 | $\gamma(CH_2O), CH-OH$       | ۲۸.۲۲۲        | ۲۸.۲  |
| اسید                     | ۱.۵۶                 | $\gamma(CH_2), \gamma(B-OH)$ | ۵.۱۸۵         | ۵۱.۶  |
| PBT                      | ۷.۵۷                 | $\gamma(CH_2O), CH-OH$       | ۲۸.۲۲۲        | ۲۸.۲  |
| اسید                     | ۱.۵۶                 | $\gamma(CH_2), \gamma(B-OH)$ | ۵.۱۸۵         | ۵۱.۶  |
| PBT                      | ۷.۵۷                 | $\gamma(CH_2O), CH-OH$       | ۲۸.۲۲۲        | ۲۸.۲  |
| اسید                     | ۱.۵۶                 | $\gamma(CH_2), \gamma(B-OH)$ | ۵.۱۸۵         | ۵۱.۶  |
| PBT                      | ۷.۵۷                 | $\gamma(CH_2O), CH-OH$       | ۲۸.۲۲۲        | ۲۸.۲  |
| اسید                     | ۱.۵۶                 | $\gamma(CH_2), \gamma(B-OH)$ | ۵.۱۸۵         | ۵۱.۶  |
| PBT                      | ۷.۵۷                 | $\gamma(CH_2O), CH-OH$       | ۲۸.۲۲۲        | ۲۸.۲  |
| اسید                     | ۱.۵۶                 | $\gamma(CH_2), \gamma(B-OH)$ | ۵.۱۸۵         | ۵۱.۶  |

جدول ۶ - نتایج حاصل از تجزیه GPC

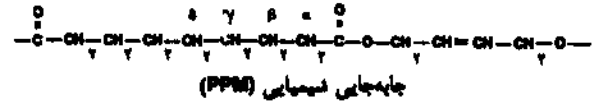
| PBA  | PBT  | PBP  | PBD  | PBT  | PBT  | PBT |
|------|------|------|------|------|------|-----|
| ۲۷۳  | ۲۲۲  | ۱۷۲۲ | ۲۲۷  | ۲۲۲  | ۲-۵۲ | ۲۲۱ |
| ۲۷۳  | ۹۱۲۰ | ۹۱۳۸ | ۲۲۲۶ | ۲۲۹۰ | ۲۲۵۲ | ۲۷۱ |
| ۲۷۳  | ۹۱۲۰ | ۹۱۳۷ | ۲۲۲۵ | ۲۲۸۸ | ۲۲۵۲ | ۲۷۰ |
| ۱۰.۷ | ۱۲۲  | ۵۲   | ۱۵۸  | ۱۷۲  | ۲۱۸  | ۲۰۰ |

انتقالهای گرمایی پلی استرها در هوا در فاصله ۲۵ تا ۵۰۰°C به وسیله DSC (Differential Scanning Calorimetry) مطالعه شدند (شکل ۲). به طور کلی سه ناحیه در نمودار DSC پلی استرها مشهود است. ناحیه ۳۹/۰ مربوط به انتقال ذوب است و دو ناحیه مربوط به انتقالهای گرماده هستند که اولی در ۲۷۵°C - ۲۳۰ به مشبک شدن و دومی در ۳۶۵ - ۳۷۵°C به تخریب اکسایشی مربوط می شود. دمای ذوب به همراه آنتالپی و آنتروپی ذوب در جدول ۷ آمده است. برای PBA و PBT، PBT به ترتیب در ۳۹/۰، ۲۵/۶ و ۴۱/۹°C انتقالهای گرمایی بسیار ضعیفی مشاهده می شود که آنها را می توان به یک پیش ذوب مربوط دانست و به انتقالهای بلور - بلور یا انتقالهای تعادل - تعادل [13] نسبت داد.

دمای ذوب پلی استرها - این یک حقیقت هنوز ثابت نشده است که دمای ذوب پلی استرهای آلیفاتیک خطی در ترکیبهای هم رده، که در آنها تعداد گروه متیلن تغییر می کند، تابع زوج بودن یا فرد بودن تعداد گروههای متیلن باشد [14, 15]. در پلی استر به فرمول  $\{CO(CH_2)_mCOO(CH_2)_nO\}$  وقتی  $n$  عددی زوج باشد، تغییرات  $T_m$  بر حسب  $m$  به صورت زیگزاگ است، به طوری که پلی استرهای با  $m$  زوج دمای ذوب بالاتری نسبت به پلی استرهای با  $m$  فرد دارند. اما وقتی که  $n$  عددی فرد باشد، از  $m=5$  به بعد دیگر تغییرات زیگزاگ (عامل زوجیت) رعایت نمی شود و  $T_m$  بر حسب  $m$  به طور خطی افزایش می یابد [15].

آوردن اعداد ناهمگنی نزدیکتر به واحد، احتمالاً مناسبترین شرایط تهیه را فقط برای PBA و PBT داریم.

جدول ۵ - جایگاه شیمیایی در طیف  $^{13}C-NMR$  پلی استرها



| پلی استر | $\alpha-C$   | $\beta-C$    | $\gamma-C$   | $\delta-C$  | $C=O$          | $C-O$         | $C=C$        |
|----------|--------------|--------------|--------------|-------------|----------------|---------------|--------------|
| PBT      | ۲۸/۶۱ (۴۰/۰) | -            | -            | -           | ۱۷۱/۹۸ (۱۷۶/۲) | ۱۷۷/۲ (۱۷۲/۵) | ۶۰/۰۷ (۵۸/۲) |
| PBT      | ۲۷/۰ (۲۷/۲)  | ۱۸/۲۲ (۲۷/۰) | -            | -           | ۱۷۲/۱۹ (۱۷۷/۱) | ۱۷۷/۰ (۱۷۲/۵) | ۵۸/۲۲ (۵۸/۲) |
| PBT      | ۲۷/۵۸ (۲۷/۲) | ۲۲/۱۲ (۲۵/۲) | -            | -           | ۱۷۷/۲ (۱۷۷/۲)  | ۱۷۷/۲ (۱۷۲/۵) | ۵۸/۰ (۵۸/۲)  |
| PBD      | ۲۷/۵۶ (۲۵/۲) | ۲۲/۱۵ (۲۶/۲) | ۲۸/۱۷ (۳۰/۲) | -           | ۱۷۲/۰ (۱۷۷/۲)  | ۱۷۷/۲ (۱۷۲/۵) | ۵۸/۵۸ (۵۸/۲) |
| PBT      | ۲۷/۱۶ (۲۶/۸) | ۲۲/۲۷ (۲۶/۸) | ۲۸/۲۷ (۳۰/۸) | -           | ۱۷۲/۱۸ (۱۷۷/۵) | ۱۷۷/۰ (۱۷۲/۵) | ۵۸/۲۸ (۵۸/۲) |
| PBT      | ۲۲/۱۱ (۲۲/۵) | ۲۲/۸ (۲۵/۸)  | ۲۸/۷ (۳۰/۵)  | ۲۸/۷ (۳۰/۵) | ۱۷۲/۰ (۱۷۷/۲)  | ۱۲۸/۰ (۱۲۲/۵) | ۵۸/۵ (۵۸/۲)  |
| PBA      | ۲۲/۰۳ (۲۲/۸) | ۲۲/۷ (۲۵/۸)  | ۲۸/۲ (۳۰/۵)  | ۲۸/۲ (۳۰/۵) | ۱۷۲/۵ (۱۷۷/۵)  | ۱۷۷/۱ (۱۷۲/۵) | ۵۸/۷ (۵۸/۲)  |

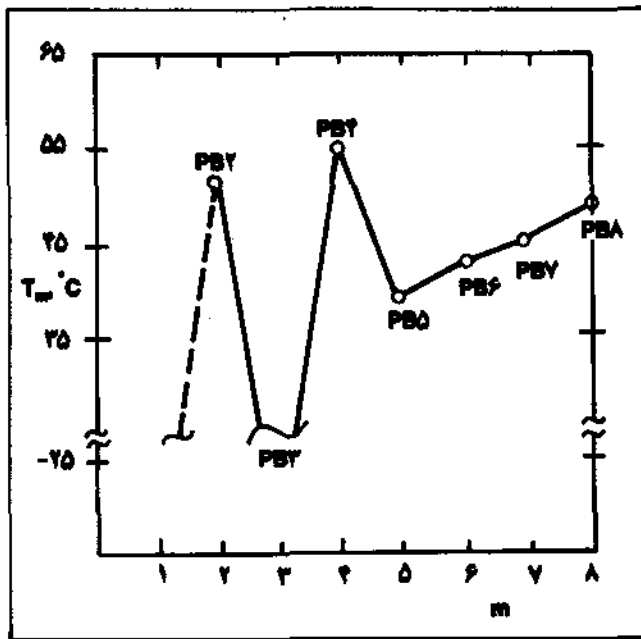
\* - اعداد داخل پرانتز، مقادیر جایگاه شیمیایی (ppm) را نسبت به TMS برای کرنهای متناظر در دیول یا دی اسید نشان می دهند.

زوج است، اما بیوند دوگانه سیس تنها عامل انحراف از عامل زوجیت است.

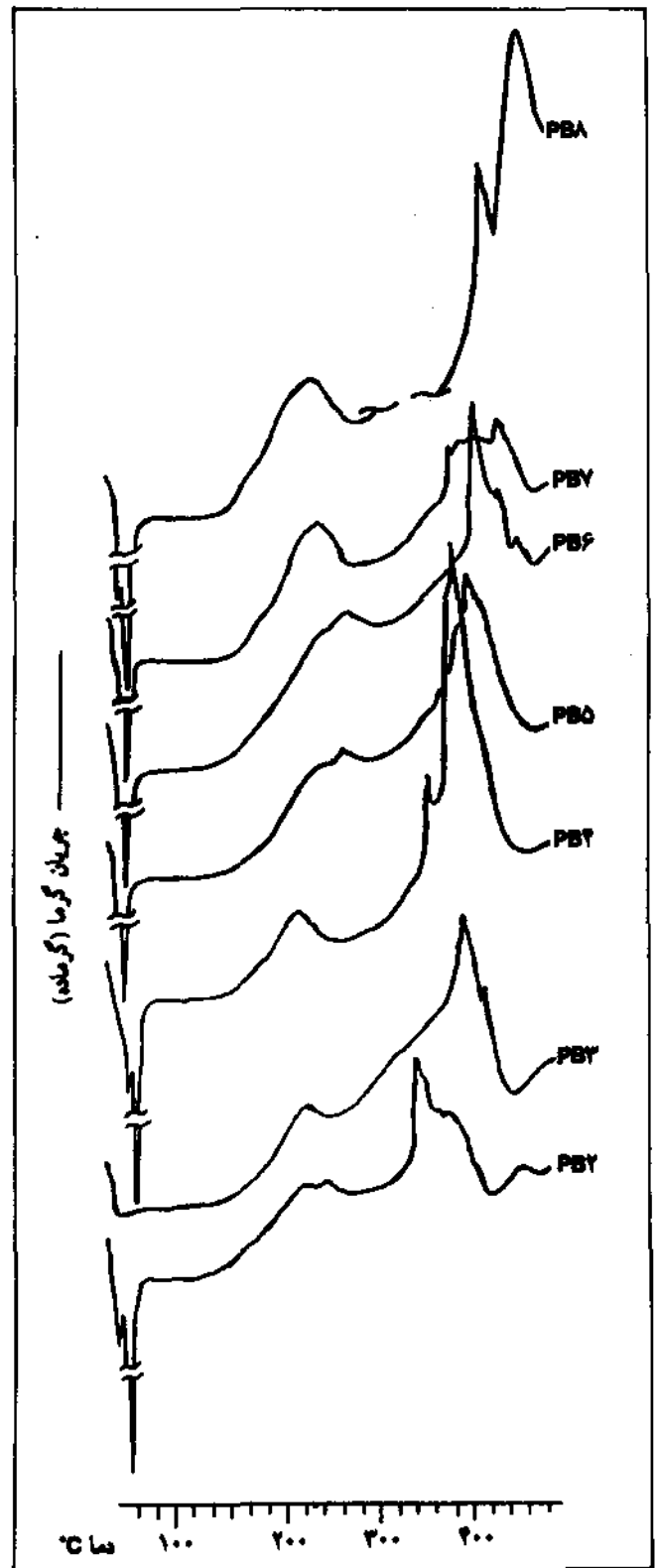
جدول ۷ - خواص گرمایی پلی استرها

| DSC                       |                          | TGA             |      | TGA             |     | TGA                |     | TGA      |  |
|---------------------------|--------------------------|-----------------|------|-----------------|-----|--------------------|-----|----------|--|
| $\Delta S_p, \Delta J/gK$ | $\Delta H_p, \Delta J/g$ | $T_m, ^\circ C$ | MPDT | $T_g, ^\circ C$ | TDT | $T_{10}, ^\circ C$ | BDT | پلی استر |  |
| ۰/۲۵                      | ۸۷/۹۸                    | ۵۱/۸            | ۲۲۸  | ۲۰۰             | ۲۰۰ | ۲۹۵                | ۱۹۰ | PBT      |  |
| -                         | -                        | -               | ۲۲۲  | ۲۹۵             | ۱۹۵ | ۲۹۵                | ۱۹۰ | PBT      |  |
| ۰/۲۶                      | ۸۵/۲۲                    | ۵۵/۱            | ۲۵۸  | ۲۲۰             | ۲۲۰ | ۲۹۵                | ۱۹۰ | PBT      |  |
| ۰/۲۲                      | ۹۸/۹۷                    | ۲۹/۰            | ۲۲۶  | ۲۹۰             | ۱۶۵ | ۲۸۰                | ۱۷۰ | PBD      |  |
| ۰/۲۵                      | ۱۱۱/۰۹                   | ۲۲/۰            | ۲۲۲  | ۲۰۰             | ۱۹۰ | ۲۸۵                | ۱۶۰ | PBF      |  |
| ۰/۲۶                      | ۱۰۰/۲۲                   | ۲۵/۲            | ۲۲۸  | ۲۲۰             | ۱۹۵ | ۲۰۵                | ۱۸۰ | PBY      |  |
| ۰/۲۵                      | ۱۱۲/۲۲                   | ۲۸/۶            | ۲۲۷  | ۲۲۵             | ۲۲۰ | ۲۲۰                | ۱۹۵ | PBA      |  |

بلورینگی پلی استرها - الگوهای پراش پرتو X با زاویه باز، WAXS، پلی استرها نشان می دهند که بجز PBT بقیه به شدت بلورین هستند (شکل ۴). الگوی پراش PBA نسبت به آنچه مارول گزارش کرده است [5]، یک پیک تیز و شدید اضافی در زاویه  $2\theta = 22/5^\circ$  دارد که می تواند دال بر تشکیل نوع جدیدی از مناطق بلورین در PBA در شرایط تهیه ما باشد. مقایسه الگوهای پراش با یکدیگر نشان می دهد که شدیدترین پراش در پلی استرهای با تعداد زوجی گروه متیلن در یک زاویه تقریباً ثابت ( $2\theta = 21^\circ$ ) و از آن سایر پلی استرها در زاویه حدود  $2\theta = 19/6^\circ$  رخ می دهد (جدول ۸). این واقعیت نشان می دهد که ساختار مناطق بلورین در پلی استرهای PBT، PBZ، PBF و PBA با هم و در PBD و PBY با هم مشابه

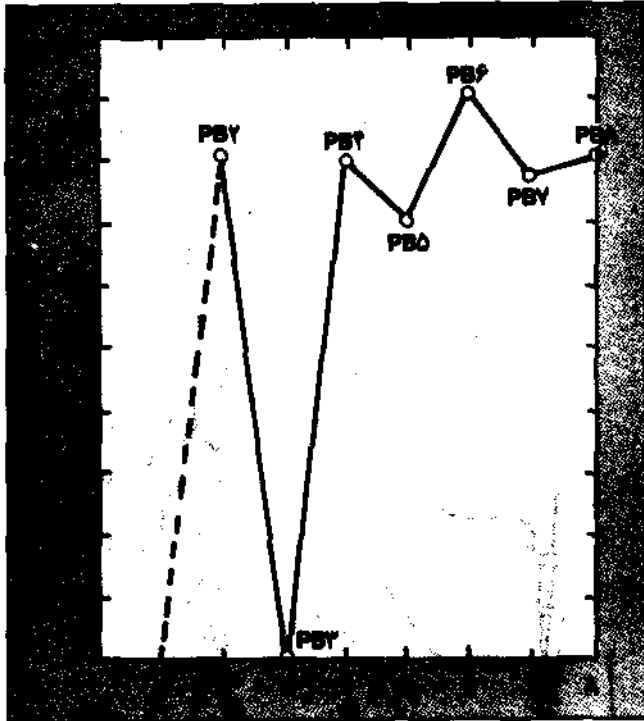


شکل ۳ - تغییرات دمای ذوب PBT نسبت به m



شکل ۲ - نمودار DSC پلی استرها (سرعت گرمایی  $10^\circ C/min$ )

پلی استرهای PBT نیز رفتاری مشابه با پلی استرهای اخیر نشان می دهند (شکل ۳). با آنکه تعداد کربنها در جزء گلیکول پلی استرهای PBT



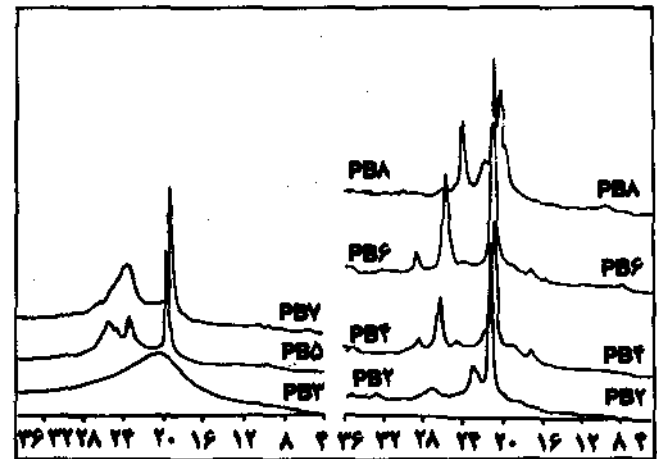
شکل ۵ - تغییرات درجه بلورینگی پلی استرهای PBm بر حسب تغییرات m

| پلی استر | ۲۰   | ۲۲   | ۲۴   | ۲۶   | ۲۸   | ۳۰   | ۳۲   | ۳۴   | ۳۶   | ۳۸   | ۴۰   | ۴۲   | ۴۴   | ۴۶   | ۴۸   | ۵۰   |      |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| PBY      | ۲۱۷۰ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ |
| PBT      | ۲۱۵۸ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ |
| PBO      | ۲۱۵۸ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ |
| PBF      | ۲۱۵۸ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ |
| PBA      | ۲۱۵۸ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ | ۲۱۸۲ |

این پلی استرهای مایع و کاملاً بی شکل است. بنابراین کمیت X برای آن بی معنی است.

### REFERENCES

- [1] Boenig H. V., Encyclopedia of Polymer Science and Technology Vol. 11, John Wiley and Sons, Inc., New York, P. 129, 1965.
- [2] Doyle E. N., The Development and Use of Polyester Products, McGraw - Hill, Inc., New York, 1969.
- [3] Gumlich W. and Schafer G., Ger. 1, 012, 457 (1957); Chemical Abstracts., 53, 23072 H.
- [4] Malayapier K.; Mulloth V., Yoginder N. S. and Ramankrishnan T. T., Indian 107, 439 (1969); Chemical Abstracts. 71, 22975 Q.
- [5] Marvel C. S. and Young C. H., Journal of the American Chemical Society., 73, 1066. (1951).
- [6] Sladkov A. M.; Korshak and Makhsumov A. G., Vysokomolekul. Soedin. 6(8), 1398 (1964).
- [7] Shokal E. C., U. S. 3, 284, 375 (1966); Chemical Abstracts. 66, 19199f.
- [8] Muller A., Organic Synthesis, Collection. Vol. 2, 535 (1967).
- [9] Collins E. A.; Bares J. and Billmeyer F. W. Jr., experiments in Polymer Science, Wiley - Interscience, New York, P. 364, 1973.
- [10] Baddar F. G.; Nosseir M. H.; Measaha N. N. and Ikladious N. E., European Polymer Journal; 12, 631 (1976).
- [11] Stother J. B., Carbon - 13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, P. 148, 295, 1972.
- [12] Doyle C. D., Analytical Chemistry, 33, 77 (1961).
- [13] Todoki M., International Polymer Science and Technology, 15 (10), 50 (1988).
- [14] Goodman I.; Rhys J. A., Polyesters, Vol. 1: Saturated Polymers, Iliffe Books Ltd. London, P. 84, 1965.
- [15] Parkyn B.; Lamb F. and Clifton B. V., Polyesters, Vol. 2. Unsaturated Polyesters and Polyester Plasticisers, Iliffe Books Ltd., London, P. 129, 1967.
- [16] Rabek J. F., Experimental Methods in Polymer Chemistry, Wiley - Interscience, New York, P. 507, 1980.



شکل ۲ - الگوهای WAXS پلی استرها

است. درجه بلورینگی که با شدت پیکها در الگوی پراش مستقیماً مربوط می شود با یک روش تخمینی محاسبه شده [16] و در جدول ۸ آمده است. مقایسه این مقادیر با یکدیگر نشان می دهد که درجه بلورینگی با تغییر تعداد گروههای متیلن در این پلی استرها به طور زیرگزاگ تغییر می کند. به طوری که پلی استرهای با تعداد زوجی گروه متیلن نسبت به پلی استرهای با تعداد فردی از این گروه، درجه بلورینگی بالاتری دارند (شکل ۵). این نظم با نظم مربوط به عامل زوجیت در دمای ذوب ارتباط دارد و می توان هر دو را به این قاعده ساده نسبت داد که ساختارهای با اجزای زوج، به لحاظ برخورداری از تقارن بالاتر، از ساختارهای با اجزای فرد پایدارترند.