

سنترز و مطالعه خواص برخی از پلی سلها

نوشته ی :

سرتضی خسروی

دانشیار دانشکده علوم

خلاصه :

از کندانسسیون اسیدهای دیمرچرب (۳ و ۲ و ۱) یا ملح دی پتاسیم آنها با اکسید یا املاح فلزی دو ظرفیتی ، ترکیبات ماکرومولکولی خطی بنام پلی سل تهیه میگردد که درجه پلی کندانسسیون آنها کاملاً بستگی به شرائط عمل و استئوکیومتری بودن کامل مواد اولیه دارد.

مقدمه :

پلی سلها از ترکیب ملح پتاسیم اسیدهای آلی چند عاملی با رشته زنجیر هیدروکربنه بلند و برخی از نمکهای فلزی چند ظرفیتی یا از تأثیر اسیدهای آلی ذکر شده با اکسیدهای فلزی چند ظرفیتی بدست میآیند . هرگاه اسید آلی دو عاملی و فلز مورد نظر دو ظرفیتی باشد نتیجه عمل پلی کندانسسیون، پلی سل های خطی (۱) بفرمول کلی :



بوده که مقدار n در آن بستگی بنوع کاتیون M و همچنین شرائط عمل دارد . در صورتی که اگر اسید آلی چند عاملی و فلز مورد نظر چند ظرفیتی انتخاب گردد پلی سلهای حاصل سه بعدی بوده و فرمول پیچیده ای خواهند داشت .

اولین مطالعات توسط Perron و Paquot و همکارانش (۶ و ۷) بر روی برخی از دی اسیدهای آلیفاتیک و املاح فلزات دو ظرفیتی منیزیم - کادمیم - سرب انجام گرفته است و یادآور شده اند که هرچه طول رشته هیدروکربنه دی اسید بلندتر باشد پلی کندانسسیون بهتر و راحت تر صورت خواهد گرفت . مطالعات بعدی مربوط به Cowan et Teeter (۷) میباشد که مخلوطی از اسیدهای چربی را که از پلی مریزاسیون

حرارتی روغن کتان پس از ترتمانهای لازم بدست میآید و تقریباً دارای ۷۵ درصد اسیددیمر است را بعنوان اسیددیمر انتخاب و برخی از پلیسلهای خطی مربوطه را تهیه نموده‌اند.

در این مقاله به مطالعه پلیسلهای خطی حاصله از ترکیب اسیدهای دیمر (بدست آمده از پلیمریزاسیون حرارتی روغن کتان پس از ترتمانهای لازم) با املاح یا اکسیدهای فلزات: کلسیم، باریوم، منیزیم، روی، و سرب میپردازیم (۱۹۸).

قسمت تجربی:

اسیددیمری که جهت تهیه پلیسلها مصرف گردیده است، اسیدی است که عاری از اسیدهای مونومر، اسیدهای تریمر، و مواد خارجی بوده و بعنوان اسیددیمر خالص انتخاب گردیده است. لازم بتذکر است که این اسید معمولاً مخلوطی از سه اسید بفرمولهای $C_{36}H_{78}O_4$ ، $C_{36}H_{76}O_4$ و $C_{36}H_{74}O_4$ بوده و جهت سادگی محاسبات آنرا اسید دی‌لینولئیک بفرمول $C_{36}H_{76}O_4$ فرض مینمائیم (۱۹۳).

روشهاییکه جهت تهیه پلیسلها انتخاب گردیده است بدینقرار میباشد:

- بروش مرطوب «Par Voie humide».

در این روش محلول دی‌پتاسیم اسید دیمر بتدریج بمحلول مائی نمک فلز دو ظرفیتی به نسبت استئوکیومتری، درحالیکه مخلوط تحت آتمسفر ازت کاملاً به‌همزده میشود، اضافه میگردد. مخلوط بتدریج گرم میشود و ماکزیمم درجه حرارت نباید از $80^{\circ}C$ تجاوز نماید. پلیسل حاصله را بروشهای کلاسیک تخلیص و خشک مینمایند.

- بروش خشک «Par Voie Sèche».

الف - مخلوطی از اسید دیمر و اکسید فلز دو ظرفیتی را که به نسبت استئوکیومتری انتخاب گردیده‌اند، تحت آتمسفرات، حرارت $100^{\circ}C$ الی $230^{\circ}C$ ، بمدت لازم بوسیله آژیتاتور کاملاً بهم میزنند.

ب - روش عمل مانند حالت الف بوده با این تفاوت که عمل در خلاء انجام میگردد.

جدول (۱) نشان دهنده برخی از پلیسلهای تهیه شده بروشهای فوق الذکر میباشد.

اعداد ذکر شده (در جدول ۱) مربوط به بهترین نتایجی است که در شرائط مختلف از نظر درجه

حرارت و زمان آنالیز بدست آمده است. باوجود این برای مقادیر کربن انحرافات مشاهده میشود که میتوان آن را به عدم سوختن کامل نمونه نسبت داد یا تصور نمود که وجود فلز در ماکرومولکول موجب گردیده است که مقداری از کربن در خاکستر باقی بماند. این فرضیه با توجه به نسبت درصد فلز بدست آمده با نسبت درصد فلز محاسبه شده که همیشه برابر میباشد تأیید میگردد (اختلافات مشاهده شده در مورد نسبت درصد فلز در حدود اشتباهات آزمایش میباشد). ضمناً چون اندازه گیری وزن مولکولی پلیسلها بعلت عدم قابلیت انحلال در حلالهای معمولی به روشهای ویسکوزیمتری، نزول نقطه انجماد و... امکان ندارد واز طرفی مطالعه و مقایسه اسپکتر جذبی انفراروژ اسیدهای دیمر اولیه و پلیسلهای حاصله وجود عوامل

روش خشک				روش متوسط				نوع نمک یا اکسید		فلز
«ذوب»				«تراسب»						
در خلاء		در فشار اتمسفر								
نقطه ذوب °C	نقطه خمیری شدن °C	وزن مولکولی M _{tr}	نقطه ذوب °C	نقطه خمیری شدن °C	وزن مولکولی M _{tr}	نقطه ذوب °C	نقطه خمیری شدن °C	وزن مولکولی M _{tr}		
—	—	—	—	—	—	۱۴۰	۱۲۰	۱۵۷۶۰	MgSO _۴	Mg
۱۶۰—۱۷۰	۱۲۰	۲۶۴۰۰	۱۳۰—۱۴۰	۱۲۰	۱۴۱۰۰	—	—	—	MgO	Mg
—	—	—	—	—	—	۱۳۰—۱۵۰	۱۱۰	۱۰۲۵۰	Ca(O _r C _r CH _r) _r	Ca
۱۴۵—۱۵۰	۱۲۰	۱۶۱۰۰	۱۲۰—۱۴۰	۱۱۰	۷۷۶۰	—	—	—	CaO	Ca
۱۰۰—۱۲۰	۹۵	۴۳۳۴۰	—	—	—	۹۵—۱۱۰	۸۵	۱۴۱۷۰	Zn(O _r C _r CH _r) _r	Zn
—	—	—	۹۵—۱۰۰	۸۵	۱۴۳۶۰	۱۱۵	۸۵	۱۰۵۰۰	ZnSO _۴	Zn
—	—	—	—	—	—	—	—	—	ZnO	Zn
—	—	—	—	—	—	۱۲۰—۱۳۰	۱۱۰	۶۴۴۰	BaCl _r	Ba
—	—	—	—	—	—	۸۰—۹۰	۷۵	۲۳۲۸۰	Pb(NO _r) _r	Pb

جدول ۲

کربوکسیلیک آزادانتهائی را در پلی سلها تأیید مینماید لذا تعیین اوزان مولکولی پلی سلها بتوسط اندازه گیری عوامل اسیدی انتهای باقیمانده در آنها انجام گرفته است. بررسی جدول ۱ نشان میدهد که اوزان مولکولی بالاتر مربوط به پلی سلهایی هستند که در حلاء و بروش خشک تهیه گردیده اند بعنوان مثال پلی سلهای منیزیم و روی را میتوان ذکر نمود که به ترتیب تعداد موئیفهای اسید دیمر در آنها برابر ۳ و ۷ میباشد.

این پلی سلها تماماً نسبت بمحلول اسیدهای قوی حتی خیلی رقیق حساس بوده و تجزیه حاصل مینمایند. بعنوان مثال شستشوی پلی سل روی با محلول رقیق اسید کلریدریک (یک قطره اسید کلریدریک ۱۲ نرمال در لیتر) منجر به دگراداسیونی گردید که وزن مولکولی از ۱۴۳۶۰ به ۶۷۹۷ یا تعداد موئیف اسید دیمر در آن از ۳ به ۱ کاهش یافت.

پلی سلهای حاصله دارای نقاط ذوب نسبتاً پائین بوده (جدول ۲)، پس از ذوب قابلیت کشش داشته و میتوان از آنها نخهای ظریف تهیه نمود اما بعلت شکنندگی که دارند نمیتوان از این پلی سلها در تهیه الیاف برای صنعت نساجی و غیره استفاده نمود این مطلب خود سوزهای جهت مطالعات بعدی است که بتوان با افزودن مواد مختلف به این پلی سلها قابلیت انعطاف و خم شدن بیشتری داد. ضمناً با توجه بجدول ۲ میتوان نتیجه گرفت که افزایش وزن مولکولی تأثیر چندانی بر روی نقطه ذوب پلی سلها ندارد.

مطالعه کریستالوگرافی دیالگرامهای اشعه ایکس Debye et Scherrer پلی سلها بحالت پودر یا بحالت نخ منتج به این گردید که این پلی سلها بصورت آرف مینباشند.

جهت شناسائی بیشتر ساختمان مولکولی این پلی سلها و همچنین اسید دیمر مورد استفاده، مطالعاتی از نظرفتود گراداسیون (۹) و پیرولیز این مواد با استفاده از دستگاههای کاز کروماتوگراف «C.G.L» و «N.M.R» در دست اقدام است که بموقع نتایج حاصله از آنها منتشر خواهد گردید.

بالاخره قبل از این که به این مقاله پایان دهیم یادآور میشویم، بی شک پلی استرها و پلی آمیدهای از این سری که از پلی کندانسیون اسید دیمر بادی اولها و دی آمینها تهیه گردند خواص جالب و باارزشی دربر خواهند داشت (۱۳ و ۱۲ و ۱۱ و ۱۰ و ۹).

نتیجه :

پلی سلهای منیزیم، کلسیم، روی، باریم، و سرب را میتوان از تأثیر اسید دیمر (حاصله از پلیمریزاسیون حرارتی روغن کتان پس از ترتمانهای لازم) یا ملح دی پتاسیم آن بر روی اکسید یا ملح عناصر دوظرفیتی نامبرده بروشهای مختلف (روش مرطوب یا روش خشک) تهیه نمود. پلی سلهایی که به روش مرطوب تهیه گردیده اند ساختمان مولکولیشان از ۲ الی ۲۷ موئیف اسید دیمر تشکیل گردیده است در صورتیکه پلی سلهای تهیه شده بروش خشک در حلاء تعداد موئیف بیشتری داشته، یعنی درجه پلی کندانسیون آنها بالاتر میباشد بعنوان مثال پلی سلهای منیزیم و روی تهیه شده بدین روش به ترتیب دارای درجه پلی کندانسیون (DP) ۳ و ۷ مینباشند.

نقطه ذوب و نقطه خمیری شدن «Point de ramolissement» پلی‌سلهای مورد بحث بطور کلی بستگی بنوع فلز بکار رفته و درجه پلی‌کندانساسیون آنها دارد و به ترتیب از ۱۰۰ تا ۱۷۰ درجه سانتیگراد و از ۸۰ تا ۱۲۰ درجه سانتیگراد تغییر مینماید. ضمناً پلی‌سلهائی که از یک سری هستند و دارای DP مختلف میباشند مشاهده شده است که تغییرات DP تأثیر چندانی بر روی نقطه ذوب آنها ندارد.

بیبلیوگرافی

- 1—M. Khosrovi , Thèse Présenté à la Faculté des Sciences de Paris , Mars 1965
- 2—M. Khosrovi , Double —liaison , Paris ; 1965 , N° 118 , P : 45—59
- 3—M. Khosrovi , Memoire of the Faculty of Engineering , Tehran University, 1971 , N° 18 , P: 179 —184
- 4—C. Paquot , R. Perron , C. Vassilières , Bull. Soc. chim ; 1959 , N° 1 , 317
- 5—C. Paquot , R. Perron , A. Mathieu , Bull. Soc. Chim ; 1960 , N° 1 , 92
- 6—R. Perron , A. Mathieu , C. Legrand , Bull. Soc. Chim ; 1964 , N° 2 , 393
- 7—J.C. Cowan , H. Teeter , Ind. Eng. Chem. , 1944 , 36 , 148
- 8—M. Khosrovi , Double —liaison , Paris ; 1965 , N° 116 , P : 59—71
- 9—I. partchamazad et M. Khosrovi , Quarterly Bulletin of the Faculty of Science , Tehran University , 1971 , Vol. 3 , N° 1
- 10—J. Remond , La Chimie des Peintures , 1962 , 25 , N°11 , 317
- 11—J. C. Cowan et Donald. H. Wheeler , J. Amer. Chem. Soc. , 1944 , 66 , 34
- 12—L. B. Falkenburg , H. M. Teeter , P. S. Skell et J. C. Cowan ; Oil & Soap , J. Amer. Oil. Chem. Soc. , 1945 , 22 , N° 6 , 143
- 13—J. C. Cowan ; J. Amer. Oil. Chem. Soc. , 1962 , 39 , N° 12 , 534