تحضير بولي امايدات تحتوي على مركبات الاوكسادايازول والثايادايازول وقياس التوصيلية الكهربائية لها

ملاذ خلف رشيد

قسم الكيمياء ، كلية التربية للبنات ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام: 5 / 6 / 2012 ---- تاريخ القبول: 16 / 9 / 2012)

الملخص

يتضمن البحث تحضير بعض بوليمرات الأمايد الحاوية على مشتقات (الاوكسادايازول والثايادايازول) وذلك من خلال تفاعل المركبات الامينية لمشتقات الاوكسادايازول والثايادايازول المحضرة في دراسة سابقة مع كل من حامض التيرفثاليك وحامض الادبيك وعن طريق تحويل كل من هذه الحوامض إلى كلوريداتها من خلال تفاعلها مع كلوريد الثايونيل، وتم قياس التوصيلية الكهربائية لهذه البوليمرات المحضرة باستخدام وحدة خلية التوصيل الكهربائي المصنعة محليا.

تم تشخيص البوليمرات المحضر ة بالطرق الفيزيائية والطيفية (مطيافية U.V و IR و ^{1}H-NMR) بالإضافة إلى استخدام جهاز استولد لقياس لزوجة البوليمرات.

المقدمة

تعتبر البولي أمايدلت الأروماتية مركبات بوليمرية عالية الأداء ولها بعض الخواص المفيدة مثل الاستقرار الحراري ومقاومة المواد الكيميائية وخواص ميكانيكية ممتازة [2,1] ،بالإضافة إلى ذوبانيتها الواطئة ودرجات التلين العالية [4,3].

إن التصادم بين جزيئات البولي أمايدات تكون صعبة بسبب الذوبانية المحدودة في المذيبات العضوية كما إن لها درجات انتقال زجاجية عالية ناتجة عن صلادة السلسلة البوليمرية والارتباط الهيدروجيني البيني بين مجاميع الامايد[5].

إن البولي أمايدات الاروماتية يمكن أن تحضر من خلال التكاثف المتعدد للأمينات الثنائية مع كلوريدات الحوامض الثنائية وعند درجات حرارة واطئة وبواسطة البلمرة بالمحلول حيث يمكن الحصول على بوليمرات ذات وزن جزيئي عالي، وهذه البلمرة تتضمن استعمال كلوريد الثايونيل، اما البلمرة التكثيفية المباشرة فهي تتضمن استعمال الأمينات الثنائية مع الحوامض الثنائية بوجود ثلاثي فنيل فوسفين وكلوريد الليثيوم والبريدين وعند 100م° وبوجود مذيب N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)[7,6].

كما تم تحضير بعض بوليمرات الأمايد المشتقة من 4,4- اوكسي ثنائي الأنلين (4,4-ODA) والحوامض الثنائية الأروماتية والتي أظهرت عدم ذوبانيتها في المذيبات العضوية العامة وذات ألوان صفراء غامقة وبواسطة البلمرة التكثيفية وبخطوة واحدة ، كما ان لهذه البوليمرات استقرارية حرارية ممتازة وشفافية ضوئية عالية[8].

ان وجود الحلقات غير المتجانسة الأروماتية في سلسلة الجزيئة الكبيرة سوف تحسن وتزيد من مقاومة البوليمر مثل البولي إيميد (Polyimides) والبولي بنزا يميدازول (Polybenzimidazoles) والبولي كوينوزالين (Polyquinoxalines)، وهي بوليمرات حلقية غير متجانسة مستقرة حراريا" ووجد بأن لها تطبيقات واسعة في مجال الفضاء[9].

كما تم تحضير بولي أمايدات جديدة من تفاعل 3,2-بس[4-(أمينو فينوكسي)-4-فنلين] كوينوزابلين (APQ) مع حوامض ثنائية أليفاتية وأروماتية متعددة وبطريقة الفسفرة (Phosphorylation) وباستعمال (Triphenyl phosphite)[10].

الجزء العملي

تم إجراء القياسات الفيزيائية والطيفية باستخدام الأجهزة الآتية:-

قياس درجة الانصهار للمركبات المحضرة باستخدام جهاز الكهروحراري Electrothermal Engineering (LTD S-N 10853) ا ن جميع درجات الانصهار غير مصححة، سجلت أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمركبات المحضرة بمطياف نوع SHIMADZU, UVPROBE, VERSION 1.11 ، وقد سُجلت الأطياف عند درجة حرارة (25م°) ولجميع القياسات و باستخدام مذيب الايثانول المطلق (**EtOH**) وبخلايا من الكوارتز طول مسارها (1سم)، وسجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز Perkin-Elmer FT-IR Spectrophotometer, KBr disk scale 400-4000 cm^{-1} .سجلت أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون باستخدام جهاز Bruker 400MHz، الشركة الألمانية – السويسرية وباستخدام مذيب DMSO-d_6.

تم قياس اللزوجة للبوليمرات المحضرة باستخدام جهاز استولد (Ostwald Viscometer)

وفي درجة حرارة (25 م°) وباستخدام مذيب ثنائي مثيل سلفوكساید (DMSO) وبتركيز 1 غم /100 مل وتم قياس التوصيلية الكهربائية للبوليمرات باستعمال جهاز الخلية الكهربائية المصنعة محليا لتلائم قياس التوصيلية الكهربائية للمواد الصلبة ".

تحضير كلوريدات الحوامض الثنائية[11]

Preparation of acid chloride

يضاف (0.02 مول) من كلوريد الثايونيل ($SOCl_2$) تدريجيا إلى (0.01 مول) من الحامض الثنائي مع التحريك المستمر، يصعد المزيج إلى درجة ما بين (50-120) م° ويستمر التصعيد لفترة (1-4) ساعة ، حسب الحامض المستخدم إلى أن° ينقطع خروج غاز كلوريد الهيدروجين ويترك المزيج ليبرد ثم يقطر كلوريد الثايونيل الزائد تحت الضغط المنخفض.

تحضير بوليمرات الأمايد [1-10] Preparation of poly amides

يضاف (0.01 مول) من معلق كلوريد الحامض الثنائي إلى (0.01 مول) من معلق المشتقات الأمينية للحلقات غير المتجانسة في مزيج (البيريدين الجاف البارد والأسيتون) تدريجيا مع التحريك المستمر ويترك المزيج إلى اليوم التالي ، ويقطر البيريدين الزائد تحت ضغط منخفض ويبرد المتبقي ويضاف إليه (200 مل) من ماء بارد (ثلج مجروش) فيترسب البوليمر، يرشح ويغسل بالماء ويجفف.[11] الجدولان(1 و2) يبينان بعض الخصائص الفيزيائية لهذه البوليمرات.

الجدول(1) بعض الخصائص الفيزيائية للبوليمرات المحضرة من المشتقات الامينية للحلقات غير المتجانسة مع كلوريد الادبيل.

Comp. No.	Color	Softening point °C	Yield %
1	Light green	Dec 300	76
2	Brown	260-269	80
3	Dark brown	161-170	77
4	Light brown	295-303	90
5	White	Dec>200	60

الجدول(2) بعض الخصائص الفيزيائية للبوليمرات المحضرة من المشتقات الامينية للحلقات غير المتجانسة مع كلوريد التيرفثاليل.

No. Comp	Color	Softening point °C	Yield %
6	Dark yellow	Dec>300	83
7	Yellow	235-245	85
8	Light yellow	Dec>320	70
9	Milky white	228-239	63
10	Light orrange	Dec 250	75

قياس اللزوجة للبوليمرات المحضرة [1-10]

Viscosity Measurement of Prepared Polymers

تم قياس لزوجة البوليمرات المحضرة عند درجة حرارة المختبر التي كانت (20)م° وضع (10 مل) من ثنائي مثيل سلفوكسايد في الجهاز من أحد طرفيه، ثم سحبت كمية مناسبة من المذيب بواسطة البصلة المطاطية المثبتة في الطرف الآخر من الجهاز إلى حد العلامة العليا فوق الانتفاخ، سُمح للمذيب بالنزول من خلال الأنبوب الشعري، وتم قياس الزمن اللازم لنزول السائل بين العلامتين المثبتتين على الجهاز وأُعيدت العملية عدة مرات للحصول على معدل نتائج متشابهة .أُعيدت العملية نفسها على محلول البوليمر الذائب في ثنائي مثيل سلفوكسايد، وتم قياس الزمن المستغرق للنزول لكل محلول[12,11].

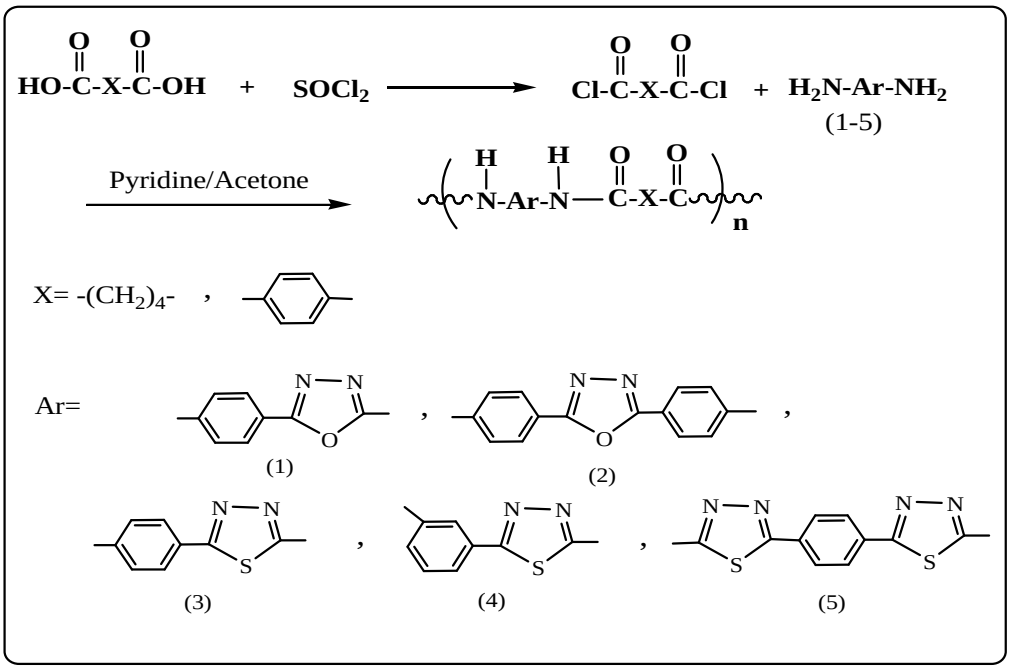
الجدول(3): اللزوجة النسبية واللزوجة النوعية واللزوجة المختزلة للبوليمرات المحضرة

Comp. NO.	$\eta_{re} = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_{re}-1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/C$
1	1.278	0.278	0.278
2	1.160	0.160	0.160
3	1.220	0.220	0.220
4	1.298	0.298	0.298
5	1.311	0.311	0.311
6	1.123	0.123	0.123
7	1.215	0.215	0.215
8	1.399	0.399	0.399
9	1.380	0.380	0.380
10	1.625	0.625	0.625

t = زمن نزول المذيب مع البوليمر t_0 = زمن نزول المذيب C = (1 غرام / 100 مل) η_{re} =اللزوجة النسبية η_{sp} = اللزوجة النوعية = η_{red} اللزوجة المختزلة.

النتائج والمناقشة

حضرت بوليمرات الأمايدات بطريقة التكاثف المتعدد، حيث تعد مجموعتي الأمين في المركبات الحلقية غير المتجانسة ذات صفات قاعدية لذلك يمكن أن تتفاعل مع كلوريدات الحوامض الثنائية وتضمنت الطريقة تحضير كلوريد الحامض وذلك بتفاعل الحامض الثنائي مع كلوريد الثايونيل ثم مفاعلة كلويد الحامض الناتج مع المركبات الأمينية للحلقات غير المتجانسة والمحضرة بدراسة سابقة[13] وبوسط جاف من مزيج (البيريدين والأسيتون) وبدرجة حرارة منخفضة مع التحريك المستمر، وقد استخدم البيريدين الجاف لأن أية كمية من الماء مذابة فيه تؤدي إلى تحلل كلوريد الحامض المتكون إلى الحامض الأصلي فضلا عن ذلك فإن البيريدين يعد مذيبا" وقاعدة جيدة حيث يتحد مع كلوريد الهيدروجين المتحرر لتكوين ملح البيريدينيوم وهذا يؤدي إلى تعجيل التفاعل وزيادة الناتج. ويتم التفاعل حسب المعادلة العامة الآتية:



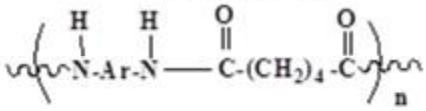
وعند دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للبوليمرات المحضرة نلاحظ ظهور حزمتي امتصاص الحزمة الأولى ذات الشدة الأكبر والطول ألموجي الأعلى تعزى إلى الانتقالات الالكترونية (n ← π^*) والتي تسببها الأزواج الالكترونية غير المشاركة على ذرات الأوكسجين والنتروجين والكبريت عند المدى (318–347) نانوميتر، أما الحزمة الثانية ذات الطول ألموجي الأقصر والشدة الأقل فتعزى إلى الانتقالات الالكترونية (π^* ← π) وتسببها الأواصر المزدوجة (C=C)،(C=O) الموجودة في هذه البوليمرات وضمن المدى (275-219) نانوميتر وهذه موضحة بالجدولين (4 و5).

تمت دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء لهذه البوليمرات إذ لوحظ اختفاء حزم مط مجموعة (C=O) الموجودة في الحوامض وكذلك اختفاء حزمتي مط مجموعة (NH_2) العائدة للمركبات الحلقية غير المتجانسة مع ملاحظة حزم مط جديدة تعود إلى مجموعة (C=O) الأميدية في المنطقة (1670–1791) سم$^{-1}$ وهي حزمة مميزة تظهر في الأطياف ويلاحظ أيضا ظهور حزمة مط (N-H) الأميدية في المنطقة (3120–3382) سم$^{-1}$، أما حزم مط مجموعة (CH_2) العائدة للبوليمرات الحاوية على هذه المجاميع فتظهر بشكل حزمتين وهي حزمة المط المتناظر وحزمة المط غير المتناظر وتظهر في المنطقة (2852–2878) و(2941–2957) سم$^{-1}$ على التوالي فضلا" عن ظهور الحزم الثابتة في التراكيب الحلقية وهي حزم مط كل من مجموعة (C=N) و (C-N) و (=CH)ونتائج هذه الامتصاصات موضحة بالجدولين (4 و5).

و الأشكال (1 و2) توضح أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبان (1 و6) على التوالي.

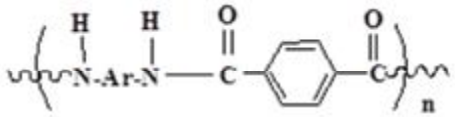
أما عند إجراء تحليل الرنين النووي المغناطيسي للبوليمر [8] والمبين بالشكل (3) لوحظ وجود حزمة منفردة في الموقع (8.00 δ) جزء من المليون تعود إلى بروتونات مجموعة (NH) في الامايدات، أما بروتونات حلقة البنزين فقد ظهرت كحزمتين مزدوجة في المدى (7.82-6.32 δ) جزء من المليون.

الجدول (4) نتائج امتصاص أطياف الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء لبوليمرات الأمايد(مشتقات الحلقات غير المتجانسة الأمينية مع كلوريد الأدبيل).

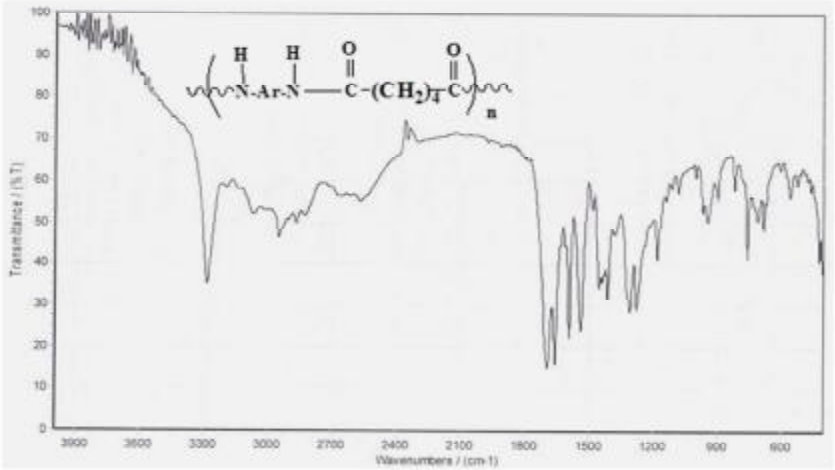


Comp. No.	UV\Vis (nm),EtOH	IR, (KBr) cm^{-1}			
	λmax.1 λmax,2	ν(C O) ν(N-H)	ν(C N) ν(C-N)	ν(CH)	ν(CH_2) as.sy
1	268 330	1680 3184	1596 1312	3060	2948 2872
2	279 345	1675 3150	1594 1310	3103	2951 2876
3	269 343	1693 3309	1604 1357	3028	2957 2878
4	250 320	1692 3287	1657 1308	3075	2950 2852
5	260 318	1688 3382	1632 1364	3063	2941 2870

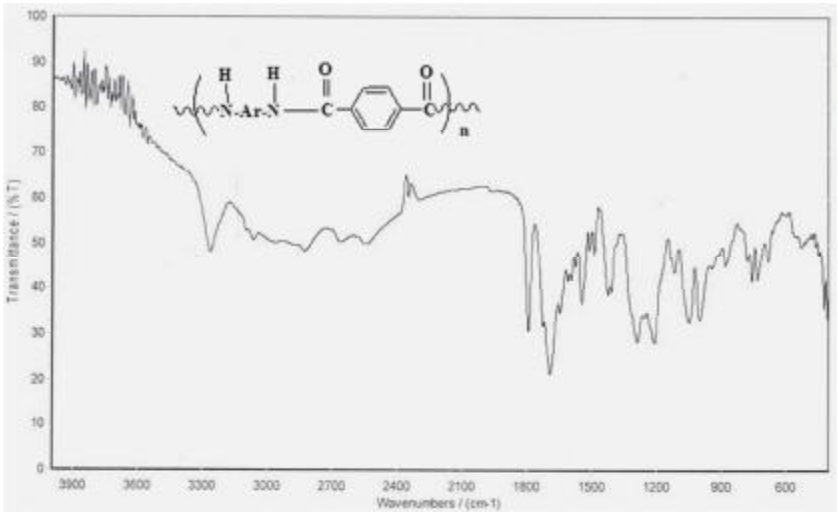
الجدول (5) نتائج امتصاص أطياف الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء لبوليمرات الأمايد(مشتقات الحلقات غير المتجانسة الأمينية مع كلوريد التيرفثالويل).



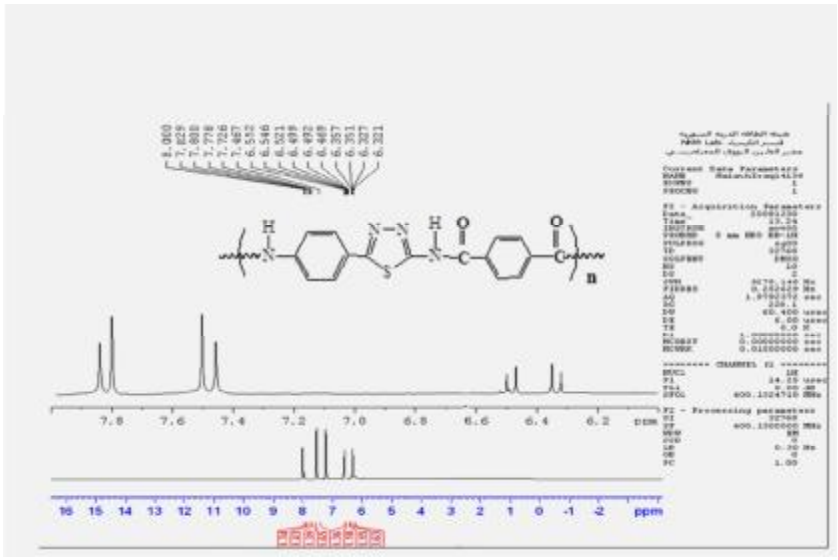
Comp. No.	UV\Vis (nm),EtOH	IR, (KBr) cm^{-1}			
	λmax.1 λmax.2	ν(C=O)	ν(N-H)	ν(C=N) ν(C-N)	ν(=CH)
6	220 334	1686	3210	1611 1300	3065
7	275 339	1681	3120	1607 1312	3063
8	263 335	1670	3212	1620 1335	3070
9	219 337	1791	3300	1690 1315	3056
10	261 347	1681	3210	1572 1423	3061



الشكل(1) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب 1



لشكل(2) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب 6



الشكل(3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 8

قياس اللزوجة للبوليمرات المحضرة

تـم قيـاس اللزوجـة بأنواعهـا المختلفـة النسـبية والنوعيـة والمختزلـة للبوليمرات المحضرة وذلك بإذابة البوليمرات في مذيب مناسب وبتركيز معلوم ومن ثم قياس زمن انسياب المحاليل البوليمرية من خلال مقياس اللزوجـة (Viscometer) وتعتبـر القيمـة النسـبية للفـرق بـين لزوجـة المحلول ولزوجة المذيب هي دالة للوزن الجزيئي، إذ تم إيجاد اللزوجة بأنواعها للبوليمرات المحضرة باستخدام جهاز اللزوجة نوع Ostwald Viscometer وكما موضحة بالجدول(3).

قياس التوصيلية الكهربائية للبوليمرات المحضرة

تم اختبار لتوصيلية الكهربائية للبوليمرات المحضرة باستعمال أقراص مضـغوطة مـن البـوليمرات الصـلبة، إذ تكبس البـوليمرات تحـت ضـغط (3-6) طن/سم^2 باستخدام قالب طيف الأشعة تحت الحمراء وبسمك معين وقيست التوصيلية الكهربائية للبوليمرات في خلية كهربائية جرى تصنيعها محليا إذ صممت لتلاءم قياس التوصيلية الكهربائية للمواد الصلبة وعند درجة حرارة (25 م^o) وتم حساب قيم التوصيلية من خلال المعادلة الآتية:-[14]

$$\sigma = Id / AE$$

σ = التوصيلية الكهربائية ($S.cm^{-1}$) ، I = التيار المار (Am) ، d = سمك القرص (cm)

A = المساحة الفعالة لقطب القياس (0.63) cm^2 ، E = فرق الجهد (V)

وكانت قيم التوصيلية قد تراوحت بين ($5X10^{-10} - 3.5X10^{-11}$) S/cm ولجميع البوليمرات ونستنتج إن البوليمرات المحضرة هي شبه موصلة (Semiconductors) للكهربائية وذلك بسبب وجود التعاقب فـي البـوليمرات الاروماتيـة الـذي يزيـد مـن التوصـيلية فـالبوليمرات المتعاقبة تكون حركة الالكترونات على طول السلسلة البوليمرية جيدة لوجود مناطق ذات كثافة الكترونية عالية تستطيع إعطاء الالكترونات وبجوارها مناطق واطئة الكثافة الالكترونية تكون متقبلة للالكترونات

فينخفض جهد تأين الالكترونات فيتولد عدم تمركز لالكترونات π وهذا يؤدي إلى حركتها على طول السلسلة البوليمرية[15] .

أما بالنسبة للبوليمرات الحاوية على مجاميع المثلين (CH_2) سوف تزيد من مرونة البوليمر وتزداد هذه المرونة كلما ازدادت مجاميع (CH_2) مما يجعل البوليمر شبه موصل أو موصل للكهربائية، إذ بزيادة مرونة السلاسل البوليمرية يزداد التقارب بينها فيسهل انتقال الالكترونات من سلسلة إلى أُخرى فتزداد التوصيلية [14] .

المصادر

1- Zulfiqar S, Ishaq M , Ahmad Z, Sarwar M ;Polym Adv Technol: 19:1250(2008).

2- Wenjeng Guo, Wen- Tsuen Leu, Sheng- Huei Hsiao; J Polym Res;14:359- 372(2007).

3- Ghaemy M, Barghamadi M; J Appl Polym Sci:110:1730(2008).

4- Sanchez C.O, Dlaz F.R, Gatica N, Bustos C, Espineira K, Huaquimilla D;Polym.Bull:67:29-43 (2011).

5- Imai Y; React Funct Polym; 30:3-15(1996).

6- Yamazaki N, Higashi F, Kawabata J; J Polym Sci Polym Chem Ed;12:2149-2154(1974).

7- Sava I, Bruma M; Macromol Symp;239:36-42 (2006).

8- Jyh-Chien Chen, Kuppachari Rajendran, Sheng-Wen Huang, Hui-Wen Chang; J Polym Res;18:1693-1703 (2011).

9- Joshi MD, Lonikar SV, Maldar NN, Wadgaonkar PP; J Macromol Sci Pure and Appl Chem; A34: 1077 (1997).

10- Vidyadhar B.Patil, Maheboob M. Sayyed, Prakash A. Mahanwar, Prakash P. Wadgaonkar, Noormahmad N. Maldar; J Polym Res;18:549-557(2011).

11- Gassan B.Y; ***Ph.D.Thesis***, University of Tikrit, Tikrit- Iraq (2004).

12- Alfrey T.J.and Goldfinger G; ***J.Chem. Phy***. 12, 205 (1944).

13-Malath Kh.R; ***Ph.D.Thesis***, University of Tikrit,Tikrit-Iraq(2009).

14- Ali Y.H.Malla-Allo; ***M.Sc.Thesis***, University of Mosul, Mosul -Iraq (2005).

15- Huda A.Y.Al-Bakry; ***Ph.D. Thesis***, University of Mosul, Mosul-Iraq (2002).

Synthesis of polyamides containing Oxadiazole and Thiadiazole compounds and their electrical conductivity measurement

Malath Khalaf Rasheed

Chemistry Department , College of Education for women , Tikrit University , Tikrit , Iraq

(Received: 5 / 6 / 2012 ---- Accepted: 16 / 9 / 2012)

Abstract

Several polyamides containing Oxadiazole and Thiadiazole derivatives were synthesized by the reaction of amino compounds of Oxadiazole and Thiadiazole derivatives which were prepared in previous study with terephthalic acid and adpic acid after converting to acid chloride by the reaction with thionyl chloride, and then electrical conductivity were determined by using electrical conductivity cell unit.

Polymers were characterized by physical and spectroscopic methods(U.V-Vis , FT-IR and ^{1}H-NMR in DMSO-d_6.),in addition their viscosity were determined.

Keywords: polyamides, Synthesis, Electrical Conductivity ,Oxadiazole and Thiadiazole polymers.