

## تأثير زيادة ذوبانية بولي(5.2- فوريلن فينيلن) المترافق، في تحسين خصائصه الحرارية والرقائقية، باستعمال الملدنات الداخلية

سحر نزال الحريري

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2008/04/21

قبل للنشر في 2008/08/25

### الملخص

حسنت الخصائص الحرارية والرقائقية لبولي(5.2- فوريلن فينيلن) المترافق (PFV) بزيادة ذوبانه في بعض المذيبات باستعمال الملدنات الداخلية. دُرس مركبان أنموذجان قبل البدء بتفاعلات اصطناع البوليمرات التشاركية القالبية (التلدن الداخلي) للإحاطة بشروط التفاعل. سار تفاعل تكاثف زمرة الألدريد الطرفية للبوليمر PFV مع زمرة الأمين الأولي لمركبات أنموذجية أحادية وثنائية الأمين بنجاح ودون صعوبات معطياً أساس شيف. وأدى اصطناع بوليمرات تشاركية أحادية وثنائية القالب، انطلاقاً من البوليمر PFV، وباستعمال سلاسل بولي أوكسيد البروبيلن كملدنات داخلية، إلى مواد مرنة تتمتع بدرجات انتقال زجاجي منخفضة. حوّل البوليمر PFV الهش والجسيء، إلى مادة تتمتع بخصائص حرارية جيدة. وأدى التلدن الداخلي للبوليمر PFV الجسيء، الذوّاب جزئياً في المذيبات المعروفة، إلى بوليمرات ذوابة في تلك المذيبات. افتقرت الطبقة الرقيقة من البوليمرات المصنعة لخصائص ميكانيكية جيدة، وعزي ذلك إلى الوزن الجزيئي المنخفض للبوليمرات الناتجة.

الكلمات المفتاحية: بولي 5.2- فوريلن فينيلن، الملدنات الداخلية، الملدنات الخارجية

# **Solubility Increasing of Conjugated Poly (2,5-furylene vinylene)s, Improvement of their Thermal and Film Forming Properties by using Internal Plasticizers**

**Sahar Nazzal Al Hariri**

Department of Chemistry – Faculty of Sciences – Damascus University – Syria

Received 21/04/2008

Accepted 25/08/2008

## **ABSTRACT**

This paper describes the improvement of thermal and film forming properties of poly (2,5-furylene vinylene)s PFV, and increasing their solubility in common solvents, by using internal plasticizers. Before studying the actual block copolymerization, we used two model compounds to optimize the synthetic conditions. The condensation reaction between the aldehyde end group of PFV and the primary amino groups of model compound occurred without difficulty giving Schiff base. The synthesis of di- and tri-block copolymers by condensation of its aldehyde end group with oligo(propylene oxide)s bearing one or two primary amino groups gave products with low glass transition temperatures. So, we transformed a rigid brittle material into a new material with a good thermal property. The internal plasticization gave soluble products in several common solvents. The films obtained lack good mechanical properties because polymers obtained have a low molecular weight.

**Key words:** Poly (2,5-furylene vinylene), Internal plasticizer, External plasticizer

## المقدمة

تدخل الملدنات (Plasticizers) [Hurnik H., 2001] في تحسين الخصائص الحرارية والرقائقية (film forming) لبوليمر عديم الشكل (amorphous) وجسيء (rigid)، وذلك بخفض درجة انتقاله الزجاجي (Tg) (glass transition) (وهي الدرجة التي تميز المناطق عديمة الشكل) إلى ما دون الدرجة العادية من الحرارة [Roe, R.J. 2005]، لكي يصبح، البوليمر، مرنا (elastic)، بزيادة الحجم الحر (free volume) داخل المادة البوليمرية، وقابلاً للتشكيل في المجال التطبيقي.

تقسم الملدنات إلى ملدنات خارجية (External Plasticizers) وإلى ملدنات داخلية (Internal Plasticizers).

الملدنات الخارجية اصطلاحياً، مركبات سائلة غير طيارة، لا تتبلور ومزوجة (miscibility) بالبوليمر المضافة إليه. يخفض الملدن الخارجي عند مزجه مع بوليمر جسيء درجة انتقاله الزجاجي Tg، بزيادة حركاته القطاعية (segmental movements) أو الدورانية، ويقلل من التبادلات ما بين الجزيئية (intermolecular interactions). تتميز الملدنات الخارجية بفعالية في تحويل (modifying) الخصائص الميكانيكية للمادة البوليمرية. وتزداد مرونة السلسلة البوليمرية، بالتلدن الخارجي، بطريقة فيزيائية [Gilleland, G. M. et al, 2003].

تتميز الملدنات الداخلية باحتوائها على سلسلة أوليغوميرية أو بوليميرية مرنة، ذات Tg منخفضة، وبقدرتها على الارتباط مع البوليمر جسيء بتفاعل كيميائي [Kang J.J, et al, 2004]. تزداد مرونة السلسلة البوليمرية، على سبيل المثال، بتحضير بوليمر تشاركي قالب (ثنائي أو ثلاثي القالب) بين بوليمر جسيء وبوليمر مرن أو تحضير بوليمر تشاركي مطعم باستعمال زمرة أو سلسلة جانبية ملينة (Softening) للسلسلة الرئيسية لبوليمر جسيء [Gandini A., et al., 2003].

تناولت بحوث قليلة دراسة زيادة مرونة السلسلة البوليمرية المترافقة الجسيئة. تضمنت إحدى هذه الدراسات إدخال مجموعات جانبية ملينة [Jen, K.Y. et al., 1986]، مؤلفة من سلاسل ألكيل أو أوكسي ألكيل، إلى السلسلة الرئيسية المترافقة الجسيئة. بينما اعتمدت أخرى [Heeger, A.G 1995] على خلط (blending) البوليمر المترافق في قالب مثلدن حراري (thermoplastic matrix).

بينت دراسة سابقة [Hariri S., 2008] تحضير بولي (5.2- فوريلن فينيلين) PFV باستعمال مذيب الديوكسان الذي يتمتع بترافق عال في البنية ودرجة بلورة ضعيفة نسبياً وبشباتية عالية تجاه الهواء. يذوب، البوليمر المحضّر جزئياً في معظم المذيبات المعروفة ولكنه لا ينصهر ولا يتلدن لأنه يتصلب بالتسخين قبل أن يصل إلى درجة انتقاله

الزجاجي. ويعطي بعد ذوبانه طبقة رقيقة هشة (brittle film)، ذات شكل طيني متقطع، لا تتمتع بخصائص رقائقية ولا ميكانيكية.

وكانت دراسة [Mealares, C. et al., 1996] قد حاولت مزج بولي (5.2- فوريلن فينيلن) PFV مع الملدنات التقليدية والبوليمرات التي تتمتع بدرجة انتقال زجاجي منخفضة كبولي أوكسيد الإيتلن لتحسين خصائصه الرقائقية والحرارية. ووجدت صعوبة في تحقيق التلدن الخارجي لعدم إمكانية مزج البوليمر PFV مع الملدنات الخارجية. وقد بينت، الدراسة ذاتها، إمكانية حدوث تفاعل تكاثف الزمرة الألدهيدية لأحادي الحد 5- متيل الفورفورال وثنائي الحد المشتق منه مع زمرة أو زمرتي الأمين الطرفية، معطياً أساس شيف، لسلاسل بولي أوكسيد الإيتلن (POE).

يتبين، بحسب معلوماتنا، عدم إمكانية استعمال التلدن الخارجي لتحسين خصائص البوليمر PFV الرقائقية والحرارية، مع إمكانية تحضير اوليغومرات تشاركية قالبية بدءاً من أحادي الحد وثنائي الحد الفوراني، اللذين يحويان على زمرة ألدهيد، وسلاسل بولي أوكسيد البروبيلن (POP) أو بولي أوكسيد الإيتلن (POE)، أحادية أو ثنائية الأمين، التي تتمتع بدرجة انتقال زجاجي منخفضة. ونظراً لأن البوليمر PFV الجسيء يحتوي على زمرة ألدهيد طرفية فقد رأينا، من المناسب، تناول إمكانية تحسين ذوبانه في المذيبات المعروفة وتحسين خصائصه الحرارية والرقائقية باستعمال ملدنات الداخلية، هي بولي أوكسيد البروبيلن (POP) أحادية وثنائية الأمين.

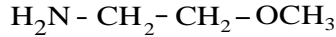
## مواد البحث وطرائقه

### الجزء العملي

#### المواد الأولية:

ورّدت المشتقات الأمينية المستعملة التالية من (Aldrich) :

• 2-ميتوكسي إيتيل الأمين (2-méthoxyethylamine)



• سداسي ميتيلن ثنائي الأمين (Hexamethylenediamine)

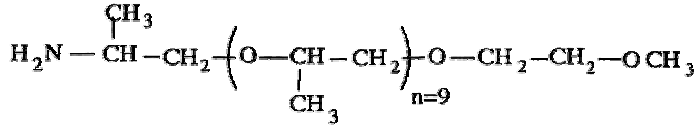


تنتمي البولي اترات المستعملة (POP) أحادية وثنائية الأمين إلى عائلة المركبات التجارية المعروفة باسم Jeffamines. وورّدت لهذا العمل من شركة (Fluka) :

• O-(2- أمينو بروبيل)-O-(ميتوكسي إيتيل) بولي بروبيلن

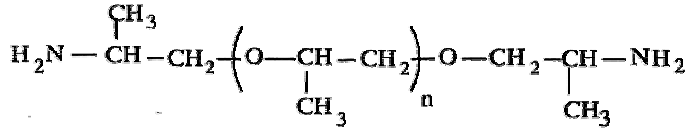
• O,O'-ثنائي (2- أمينو بروبيل) بولي بروبيلن غليكول

Jeffamine mono = O - (2 - aminopropyl) - O - (méthoxyéthyl) polypropylène glycol

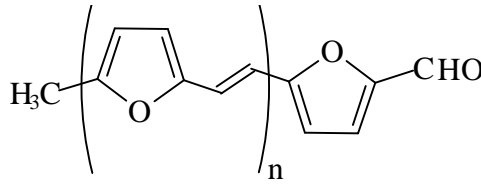


Jeffamine di = O, O' - bis(2 - aminopropyl)-polypropylène glycol

$$M_n = 230 (n=2) \text{ ou } 400 (n=5)$$



أما الألهيد الفوراني المترافق المستعمل في هذا العمل فهو نفسه الذي حضر بطريقة أشير إليها في عمل سابق [Hariri S., 2008] ويتمتع بالصيغة العامة الآتية:



PFV

### تحضير مركبات أمونجية (Model compounds)

وبوليمرات تشاركية قالبية (التلدن الداخلي بتشكيل أساس شيف)

يوضع 50 مل من الايتانول المطلق (أو من ثنائي كلور الميثان) في دورق ثلاثي العنق مجهز بمبرد، وتحت محرك، ويقمع إضافة تحت جو من النتروجين. يضاف إلى الدورق على دفعة واحدة 10<sup>-3</sup> مول من البوليمر PFV. ويسخن المزيج حتى الارتداد، ثم يضاف إليه مباشرة وعلى دفعات 1.2 X 10<sup>-3</sup> مول من محلول أحادي الأمين (أو 5.5 X 10<sup>-4</sup> من محلول ثنائي الأمين). يقطر المزيج تقطيراً مرتداً بجو النتروجين بين ساعة وخمس عشرة ساعة<sup>(1)</sup> في حالة الايتانول وبين ثلاث وثلاثين ساعة بوجود ثنائي كلور الميثان.

(1) يختلف زمن التفاعل وفقاً للأمين المستعمل. يتراوح الزمن بين ساعة وثلاث ساعات في حال استعمال الأمينات ذات الوزن الجزيئي الصغير، ويزداد زمن التفاعل في حال استعمال البولي اترات، ذات الوزن الجزيئي الكبير، أحادية أو ثنائية الأمين.

يمدّد المزيج التفاعلي (reaction mixture)، بعد التبريد، باستعمال حوالي 100 مل من ثنائي كلور الميثان ( $CH_2Cl_2$ ) ويغسل عدة مرات بالماء المقطر للتخلص من زيادة الأمين. يجفف الطور العضوي باستعمال كبريتات الصوديوم اللامائية، ثم يركّز بطرد المذيب باستعمال المبخر الدوّار. تراوح مردود تفاعل الحصول على المركبين الأنموذجيين بين 85-95%، بينما تراوح مردود تفاعل الحصول على البوليمرات التشاركية بين 70-80%.

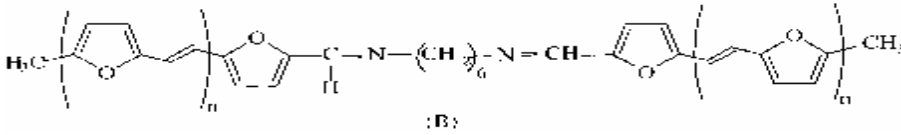
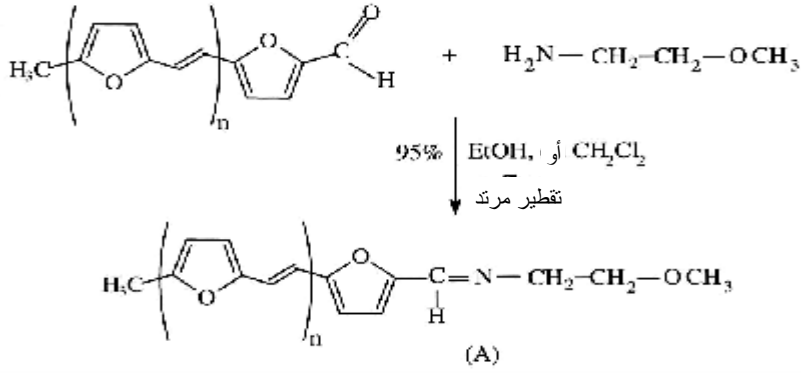
#### تحديد البنى (Characterizations):

حددت بنية المنتجات بالطرائق المطيافية العضوية: مطيافية ما تحت الأحمر بمتحولة فورييه (FTIR Spectroscopy) (جهاز نموذج Jasco-300E)، ومقياسية طيف الامتصاص في ما فوق البنفسجي والمرئي (UV-vis) (نموذج Jasco-7800) المتوفران في قسم الكيمياء بكلية العلوم من جامعة دمشق. أما أطياف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ( $^1H$  NMR) فقد سجلت في مدينة غرونوبل بفرنسا EFPG (نموذج BRUKER AC-300 MHz)، باستعمال المذيب  $CDCl_3$  أو المذيب  $CD_2Cl_2$ ، وحددت الانزياحات الكيميائية بوحدة ppm بالنسبة للمرجع المعياري TMS. كما أنجزت في المخبر نفسه قياسات DSC (Differential Scanning Calorimetry)، لتحديد الانتقالات الحرارية، (SETARAM DSC92) بالشروط الآتية: كتلة العينة بين 8 و 25مغ، سرعة ارتفاع درجة الحرارة 10 س/°دقيقة، مجال الحرارة المستعمل بين 140 س° إلى 200 س°.

### النتائج والمناقشة

#### 1. المركبات الأنموذجية (Model compounds)

حضر بدءاً من البوليمر PFV مركبان أنموذجيان A و B، بتفاعل تكاثف بسيط، بين زمرة الألدheid الطرفية للبوليمر PFV وزمرة الأمين لـ (2-ميتوكسي إيتيل أمين و سداسي ميتلن ثنائي أمين على التوالي) بوجود مذيب الايتانول (أو ثنائي كلور الميثان). يتشكل خلال تحضير هذين المركبين الأنموذجيين أساس شيف (Schiff base) البسيط قبل البدء بتحضير البوليمرات التشاركية القالبية (أسس شيف ضخمة). يتفاعل، على سبيل المثال، البوليمر PFV مع 2-ميتوكسي إيتيل أمين كما يأتي:



يتمتع المنتجان A و B بقوامين صلبين على شكل مسحوق (بودرة) أسود، يذوبان جزئياً في المذيبات الآتية: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>.

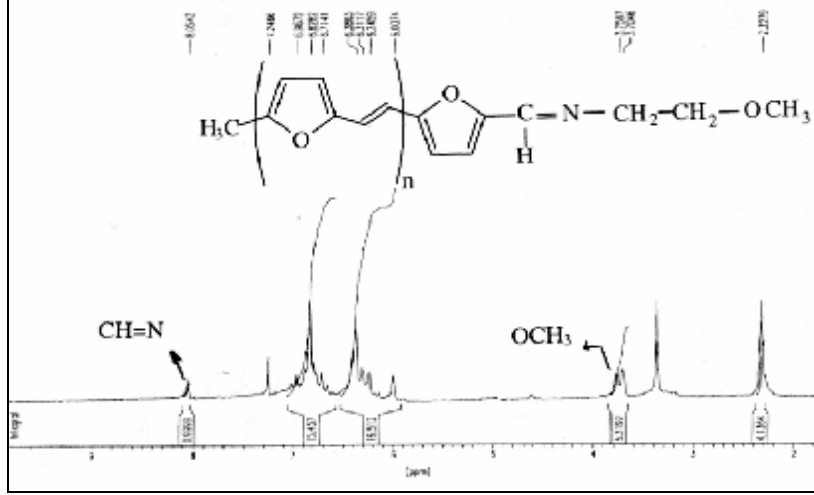
يلخص الجدول 1- المعطيات الطيفية الرئيسية للمنتجين A و B المتوافقين مع المرجع [Mealares, C. et al., 1996]. ويوضح الشكل (1) طيف NMR البروتوني للمنتج A، الذي يمكن من خلاله تأكيد تشكل أساس شيف، بظهور قمة الامتصاص العائدة للبروتون اليمينى CH=N (عند 8 ppm) واختفاء قمة الامتصاص العائدة للبروتون الألهيدي الطرفي CH=O (عند 9.55 ppm). الذي يمكن، أيضاً، استنتاج الانزياحات الكيميائية لقمة الامتصاص العائدة لكل من مجموعة الميثوكسي OCH<sub>3</sub> (عند 3.7 ppm) ومجموعة N-CH<sub>2</sub> (عند 3.2 ppm).

الجدول (1) المعطيات التشخيصية للمنتجين A و B

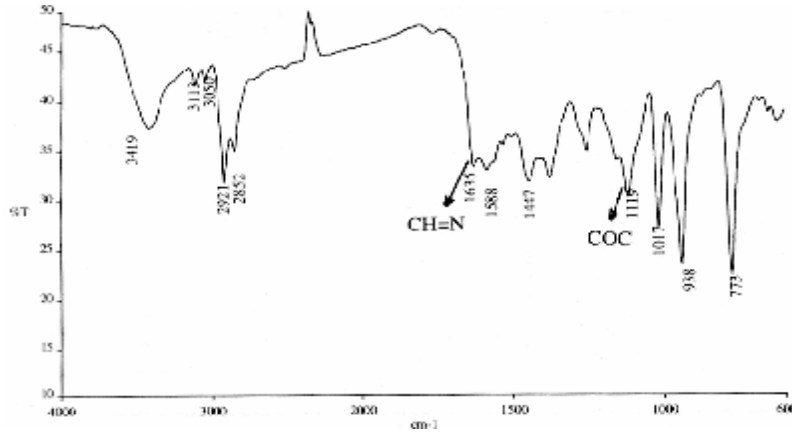
	المنتج A	المنتج B
<sup>1</sup> H NMR	$\delta$ (OCH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> ) = 3.7 ppm $\delta$ (=N-CH <sub>2</sub> ) = 3.2 ppm $\delta$ (H <sub>3</sub> , H <sub>4</sub> , CH=CH) = 6-7 ppm $\delta$ (CH=N) = 8.05 ppm	$\delta$ (=N-CH <sub>2</sub> ) = 3.2 ppm $\delta$ (H <sub>3</sub> , H <sub>4</sub> , CH=CH) = 6-7 ppm $\delta$ (CH=N) = 8.04 ppm
FTIR (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (fur <sup>1</sup> ) = 3113, 1017, 774 $\nu$ (CH=CH) = 1589, 938 (trans) $\nu$ (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ) = 2921, 2852, 1447 $\nu$ (CH=N) = 1637 $\nu$ (COC) = 1119	$\nu$ (fur) = 3115, 1018, 774 $\nu$ (CH=CH) = 1588 939 (trans) $\nu$ (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ) = 2922, 2852, 1457 $\nu$ (CH=N) = 1636
UV-Vis	$\lambda_{\max}$ = 495 nm	$\lambda_{\max}$ = 495 nm

الحلقة الفورانية = fur

يمثل الشكل (2) طيف ما تحت الأحمر IR للمنتج A مبيناً ظهور عصابة امتصاص زمرة الامين عند  $1635\text{cm}^{-1}$ ، واختفاء عصابة امتصاص زمرة الكربونيل الألهيدي عند  $1665\text{cm}^{-1}$ ، فضلاً عن عصابة امتصاص الزمرة الايتيرية C-O-C (عند  $1119\text{cm}^{-1}$ ). يلاحظ من قيمة طول موجة الامتصاص الأعظمي ( $\lambda_{\text{max}} = 495\text{nm}$ ) لطيف UV، الواردة في الجدول (1)، استمرار وجود المترافق في بنية البوليمر الأولي PFV.



الشكل (1) طيف  $^1\text{H}$  NMR للمنتج A ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)



الشكل (2) طيف ما تحت الأحمر للمنتج B (في الحالة الصلبة مع KBr)

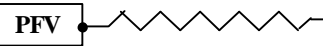
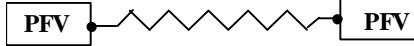




تبين قياسات DSC للمنتج A أن قيمة درجة الانتقال الزجاجي تساوي إلى  $T_g=50^{\circ}\text{C}$ . ولم تظهر قياسات DSC أي  $T_g$  للمنتج B. يستنتج من تلك القياسات أن إضافة مجموعة إيترية طرفية صغيرة الوزن الجزيئي  $=\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{O-CH}_3$  إلى البوليمر PFV أدى إلى امتلاك المنتج A لدرجة انتقال زجاجي  $T_g$  لا يمتلكها البوليمر الأولي PFV (إذ يتصلب قبل أن يصل إلى  $T_g$ ).

## 2. البوليمرات التشاركية القالبية (أسس شيف الضخمة)

حضرت بوليمرات تشاركية أحادية وثنائية القالب انطلاقاً من بولي أوكسيد البروبيلين المرن (POP) أحادي وثنائي الأمين، المعروف تجارياً باسم Jeffamines، والبوليمر PFV الجسيء. يوضح الجدول (2) التمثيل المبسط للبوليمرات التشاركية المحضرة:

الجدول (2) يمثل البوليمرات التشاركية القالبية

رمز المنتج	البوليمر التشاركي المحضر	السلسلة المرنة	السلسلة الجسيئة
C		Jeffamine mono 600	PFV
D		Jeffamine di 230	
E		Jeffamine di 400	
<p>(Jeffamine) السلسلة المرنة لبولي أوكسيد البروبيلين =  مع</p>			

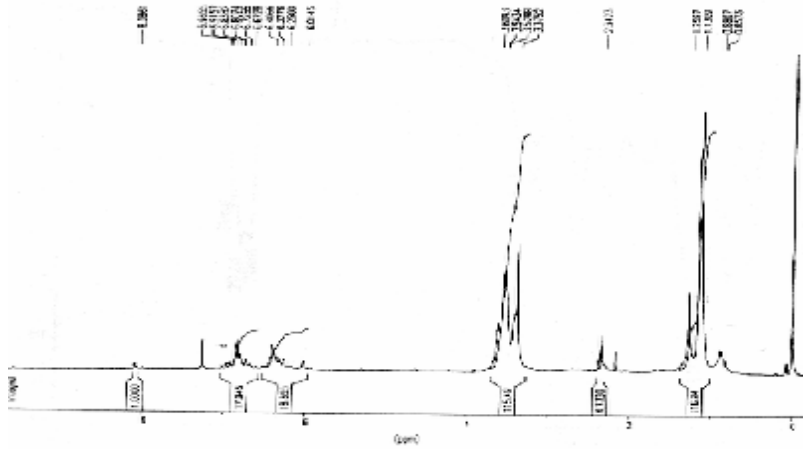
ويبقى التساؤل هل حصلنا في التحضير السابق على مزيج فيزيائي (تلدن خارجي) أو على تفاعل كيميائي (تلدن داخلي) بين السلاسل الجسيئة (PFV) والسلاسل المرنة (POP). وبأن الإجابة عن ذلك من خلال المعطيات الطيفية.

يلخص الجدول (3) المعطيات الطيفية الرئيسية والخصائص الحرارية للمنتجات البوليمرية C و D و E.

الجدول (3) المعطيات الطيفية وتحليل DSC للمنتجات البوليمرية التشاركية

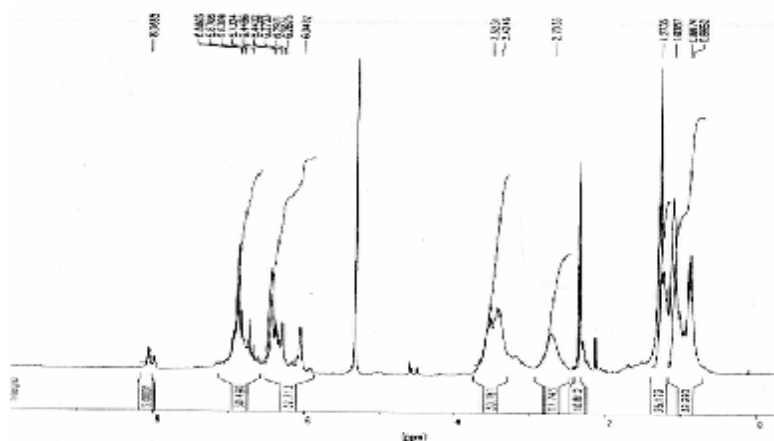
رمز المنتج	NMR (H) (ppm)	FTIR (cm <sup>-1</sup> )	Tg (°C)
C	$\delta(\text{CH}_3 \text{ Jeff})=1.2$ (d) $\delta(\text{CH}_3 \text{ fur})=2.34$ (s) $\delta(\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH})=3.3-3.6$ (m) $\delta(\text{H}_3, \text{H}_4, \text{CH}=\text{CH}) = 6-6.9$ $\delta(\text{CH}=\text{N}) = 8.07$ (s)	$\nu(\text{fur}) = 3114, 1017, 774$ $\nu(\text{CH}=\text{CH})=1589, 939$ (trans) $\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2) = 2969, 2926, 2868, 1456$ $\nu(\text{COC}) = 1109$ $\nu(\text{CH}=\text{N}) = 1637$	-50
D	$\delta(\text{CH}_3 \text{ Jeff})=1.1$ (d) $\delta(\text{CH}_3 \text{ fur})=2.34$ (s) $\delta(\text{OCH}_2 \text{ OCH}) = 3.1-3.5$ (m) $\delta(\text{H}_3, \text{H}_4, \text{CH}=\text{CH}) = 6-7$ (m) $\delta(\text{CH}=\text{N}) = 8.07$ (s)	$\nu(\text{fur}) = 3113, 1017, 774$ $\nu(\text{CH}=\text{CH}) = 1588, 938$ (trans) $\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2) = 2955, 2922, 2853, 1449$ $\nu(\text{COC}) = 1103$ $\nu(\text{CH}=\text{N}) = 1635$	0
E	$\delta(\text{CH}_3 \text{ Jeff})=1.1$ (d) $\delta(\text{CH}_3 \text{ fur})=2.3$ (s) $\delta(\text{OCH}_2 \text{ OCH}) = 3.1-3.5$ (m) $\delta(\text{H}_3, \text{H}_4, \text{CH}=\text{CH}) = 6-6.8$ (m) $\delta(\text{CH}=\text{N}) = 8.1$ (s)	$\nu(\text{fur}) = 3112, 1017, 774$ $\nu(\text{CH}=\text{CH}) = 1589, 938$ (trans) $\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2) = 2953, 2923, 2854, 1457$ $\nu(\text{COC}) = 1102$ $\nu(\text{CH}=\text{N}) = 1636$	-8

يوضح الشكلان (3 و 4) طيفي NMR(H) للبوليمرين C و D، ويمكن من خلالهما ملاحظة، واستنتاج، الانزياحات الكيميائية لقمة الامتصاص العائدة لكل من مجموعة أوكسي بروبيلن المتعددة (بين 3.3 و 3.6 ppm) وبروتوني الحلقة الفورانية وبروتوني مجموعة الفينيل (المتعددة) بين 6 و 7 ppm. يلاحظ في الطيفين غياب قمة الامتصاص العائدة للبروتون الألهيدي الطرفي (عند 9.5 ppm) وظهور قمة امتصاص عائدة لبروتون الزمرة الأيمينية (عند 8 ppm)، مما يدل على حدوث تفاعل كيميائي (تشكل أساس شيف) بين السلاسل الجسيئة (PFV) والسلاسل المرنة (POP).

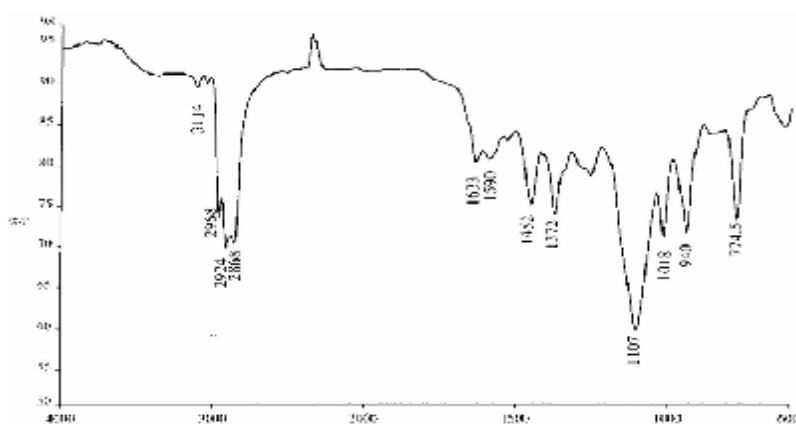


الشكل (3) طيف <sup>1</sup>H NMR للمنتج C (CDCl<sub>3</sub>, TMS)

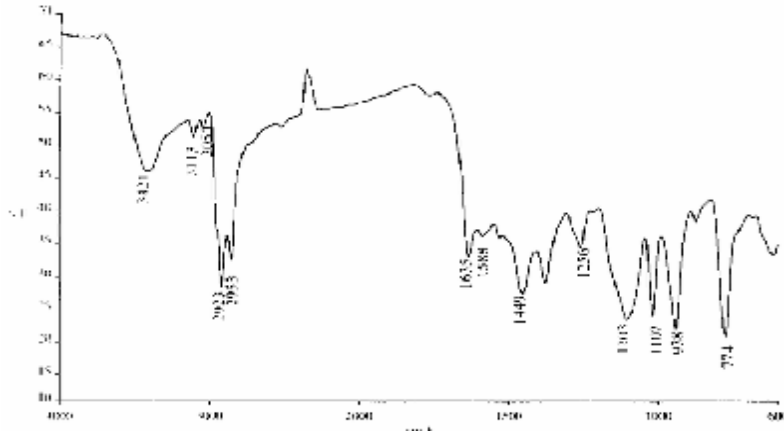
يمكن من خلال طيفي IR للمنتجين C و D (الشكلان 5 و 6) ملاحظة الوجود التشاركي لكل من الحلقة الفورانية (المتعددة) ومجموعة أوكسي بروبيلن المتعددة (جدول 3). يلاحظ في الطيفين عصابة امتصاص زمرة الايمين عند  $1635\text{cm}^{-1}$  التي حلت محل عصابة امتصاص زمرة الكربونيل الألهيدي .



الشكل (4) طيف  $^1\text{H}$  NMR للمنتج D (مع  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )



الشكل (5) طيف ما تحت الأحمر للمنتج C (مع KBr)



الشكل (6) طيف ما تحت الأحمر للمنتج D (مع KBr)

يستنتج من دراسة أطياف المتفاعلات والمنتجات حدوث تفاعل تكاثف (تلدن داخلي):  
 يتشكل أساس شيف الضخم، بين البوليمر PFV الجسيء والبوليمر POP المرن ليعطي بوليمرات تشاركية قلبية C و D و E. تتمتع البوليمرات المنتجة بذوبانية جيدة في المذيبات المعروفة على عكس البوليمر المتفاعل PFV الذي يذوب جزئياً في تلك المذيبات. أعطت المنتجات بعد ذوبانها في ثنائي كلور الميثان طبقة رقيقة (film) لا تتمتع بخصائص ميكانيكية جيدة، ويعزى ذلك إلى الوزن الجزيئي المنخفض للبوليمرات المنتجة.

يشكل المنتج C قواماً سائلاً لزجاً أسود، في حين يشكل المنتجان D و E قواماً صلباً أسود.

يلاحظ في أطياف UV-vis، لجميع البوليمرات المحضرة، طيف امتصاص يتمتع بطول موجة أعظمي  $\lambda_{max} = 495 \text{ nm}$  تدل على الترافق الموجود أصلاً في البوليمر PFV (المستعمل لتحضير هذه البوليمرات التشاركية).

### 3. الخصائص الحرارية باستعمال DSC

حددت الانتقالات الحرارية (الجدول 3)، للبوليمرات التشاركية المحضرة باستعمال قياسات DSC. يشكل الانتقال الزجاجي دلالة مهمة بالنسبة للمواد البوليمرية التي نستعملها لأنها تتميز ببنية عديمة الشكل (amorphous) ويعكس مدى مرونة السلسلة البوليمرية.

تتمتع سلاسل البولي اتر (Jeffamine) المستعملة بدرجة انتقال زجاجي تقترب من  $T_g = -85^\circ\text{C}$  كما هو متوقع لسلاسل بولي أوكسيد البروبيلان المرنة.

يمكن، في مجال البوليمرات التشاركية القالبية، ملاحظة درجتي انتقال زجاجي بحال الطول الكافي لكل سلسلة قالبية ( $DP < 100$ )، [Braun, D. *et al.*, 2005] وملاحظة درجة انتقال زجاجي واحدة إذا قصر طول القالبين المكونين. ويكون لـ  $T_g$  عندئذ قيمة وسطية بين السلسلتين.

تدل المعطيات أن السلاسل الجسيئة (PFV) والسلاسل المرنة (POP) تتمتعان بدرجة بلمرة  $DP$  قليلة نسبياً أي بوزن جزئي منخفض. لذلك يتوقع إيجاد درجة انتقال زجاجي واحدة ووسطية للبوليمرات التشاركية المحضرة.

يبين تحليل DSC لجميع البوليمرات التشاركية المحضرة C و D و E درجة انتقال زجاجي واحدة لكل بوليمر، كما هو متوقع، وتتوافق القيم الناتجة لـ  $T_g$ ، المثبتة في الجدول-3، مع تركيب القوالب. يلاحظ أن البوليمر التشاركي C أحادي القالب، الأغنى بسلاسل البولي اتر المرنة، يمتلك قيمة منخفضة لـ  $T_g$  تساوي  $50^\circ C$ - وتتوافق هذه القيمة مع نسبة سلاسل البولي اتر الذي يحتويها. بينما يلاحظ أن البوليمر التشاركي E ثنائي القالب، الأغنى بالبوليمر PFV الجسيء، يمتلك قيمة لـ  $T_g$  أكبر بشكل ملحوظ من  $T_g$  للبوليمر السابق.

يتبين من تحليل DSC، أننا استطعنا تحسين الخصائص الحرارية (وهي المدخل لتحسين الخصائص الرقائقية) للبوليمر PFV الهش والجسيء، الذي لايمك درجة انتقال زجاجي، باستعمال التلدن الداخلي، أي بتفاعله مع سلاسل مرنة من POP.

### الاستنتاجات

1. أمكن هذا العمل تحسين خصائص البوليمر داخلية PFV (الحرارية والرقائقية) بزيادة ذوبانه في المذيبات المعروفة باستعمال ملدنات داخلية (تفاعل تكاثف) وتبين ما يأتي:
1. سار تفاعل تكاثف زمرة الألدheid الطرفية للبوليمر PFV مع زمرة الأمين الأولي لمركبات أنموذجية أحادية وثنائية الأمين، بتشكيل أساس شيف، بنجاح ودون صعوبات.
2. يؤدي التلدن الداخلي للبوليمر PFV الجسيء والذوَاب جزئياً في المذيبات المعروفة، باستعمال سلاسل POP المرنة، إلى بوليمرات تشاركية قالبية (أسس شيف ضخمة) ذوابة بشكل جيد في تلك المذيبات.
3. يؤدي التلدن الداخلي للبوليمر PFV الهش والجسيء إلى تحسين خصائصه الحرارية لإعطاء أسس شيف ضخمة، تتمتع بدرجات انتقال زجاجي منخفضة.
4. لا تتمتع البوليمرات المنتجة بخصائص ميكانيكية جيدة ويعزى ذلك إلى وزنها الجزئي المنخفض.

## المراجع REFERENCES

- Braun, D., Cherdrone, H., Rehahn, M., Ritter, H., Voit, B. (2005). "Polymer Synthesis: Theory and Practice", 4<sup>th</sup> ed, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 146-151.
- Gandini A., Hariri S., Le Nest JF. (2003). Furan–Polyether-modified Chitosan as Photosensitive Polymer electrolytes, *Polymer*, 44, 7565-7572.
- Gilleland, G. M. (Madison, GA), Turner, J. L. (Decatur, IL), Patto, P.A. (Decatur, IL), Harrison, M. D. (Decatur, IL) 2003, Highly Flexible Starch-Based Films, *United States Patent* 6,528,088.
- Hariri, S. (2008). Effect of Dioxan and Toluene as Solvent on: Polycondensation leading to Poly(2,5-furylene vinylene)s, *Damascus University Journal for Basic Sciences*, 1, N 24.
- Heeger, A.G. (1995), Self-assembled Networks of Conducting Polyaniline: a New class of Conducting Polymer Blends *Trends in Polymer Science*, 3, 40.
- Hurnik, H., Zweifel, H. (2001). ed., *Plastics Additives Handbook*, 5<sup>th</sup> ed., Car Hanser Verlag, Munich, 699.
- Jen, K.Y., Miller, G. G. and Elsenbaumer, R. L. (1986). Highly conducting, Soluble, and Environmentally-stable poly(3-alkylthiophenes), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1346.
- Kang, J. J, Fang, S. B. (2004). Synthesis and Ionic Conductivity of Network Polymer Electrolytes with Internal Plasticizer, *Chin. Chemical Letters*, 15, 87-89.
- Mealares, C. and Gandini, A. (1996). Conjugated Polymers Bearing Furan Rings-Improvement of the Processability of Poly(2,5-furylene vinylene) by Physical Means, *Eur. Polym. J*, 32, 1269-1272.
- Roe, R. J. (2005). "Glass transition" In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* 1<sup>st</sup>, ed., 7, 461.