





دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران مرکز

دانشگاه علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)

گرایش: شیمی آلی

عنوان:

سنتز کوپلیمر مشتقات متاکریلوئیل با مشتقات آمینه زنجیری آکریلوئیل کلراید

استاد راهنما:

سرکار خانم دکتر مهشید نیکپور

استاد مشاور:

جناب آقای دکتر همایون احمد پناهی

پژوهشگر:

محمد حسین محرابیان

تابستان 1389



ISLAMIC AZAD UNIVERSITY
Central Tehran Branch

Faculty of Science-Department of Chemistry
“M.Sc”

*Synthesis of the co-polymer obtain from methacryloyl and the acryloyl
chloride chain amino derivatives*

Adviser:

Dr. Mahshid Nikpour

Reader:

Dr.Homayon Ahmad Panahi

By:

Mohammad Hossein Mehrabian

Summer 2010

سپاسگذاری:

حمد و سپاس الهی که به من توانایی عطا نمود تا به این مرحله نائل شوم و بتوانم در راه علم و دانش کام بردارم

از استاد گرامی سرکار خانم دکتر مهشید نیکپور که به عنوان استاد راهنما مراد و پیشبر داهداف و این پروژه یاری نمود کمال

مشکر رادارم و همچنین از استاد مشاورم جناب آقای دکتر همایون احمدپناهی به خاطر راهنمایی های ارزنده شان

سپاسگذارم.

همچنین از گروه پژوهش شیمی دانشکده علوم پایه نیرکمال مشکر رادارم و در نهایت از دوستان خوبم که در این مدت به

من یاری رسانده اند سپاسگذارم.

تقدیم به:

مادر و پدر مهربان و دلسوزم که محظات زندگیشان را با فداکاری و عشق

واقعی در تمام طول عمر به من ارزانی داشته اند در اینجا جا دارد با تمام

احساسم بگویم که هر موفقیتی که داشته‌ام مرهون این دو الگوی پر

احساس و فداکار بوده و خواهم بود.

فصل اول : مقدمه

1-1 مقدمه 1

فصل دوم : مطالعات نظری

1-2 پلیمر 5

2-2 انواع پلیمریزاسیون 5

2-2-1 پلیمریزاسیون تراکمی 5

2-2-2 پلیمریزاسیون رادیکالی 6

2-2-2-1 مرحله آغاز پلیمریزاسیون 6

2-2-2-2 واکنش رشد 11

2-2-2-3 واکنش پایان 12

2-2-3 پلیمریزاسیون افزایشی 13

2-2-4 پلیمریزاسیون اشتراکی (کوپلیمریزاسیون) 14

2-2-4-1 خواص کوپلیمرها 17

2-2-4-2 نقش تاخیر دهنده ها و ممانعت کننده ها 18

2-3 ساختار پلیمرها 18

2-3-1 آشنایی با برخی تعاریف و اصطلاحات پلیمر 21

2-3-2 توسعه ی کاربرد مواد کامپوزیتی در خودرو کامپوزیت ها 23

2-3-3 پلیمرهای رسانای جریان الکتریسیته 26

2-3-4 قوی ترین الیاف موجود در جهان 28

- 29..... 2-3-5 تاریخچه مواد پلیمری
- 30..... 2-3-6 کاربردهای متنوع چسب
- 30..... 2-3-7 مواد پلیمری
- 31..... 2-3-8 انواع چسبها
- 39..... 2-4-4 شاخه های پلیمر :
- 40..... 2-4-1 رزین :
- 41..... 2-4-2 پلیمر های بلوری مایع (PCL):
- 42..... 2-4-3 پلیمر مصنوعی:
- 42..... 2-4-4 پلیمر های زیست تخریب پذیر :
- 43..... 2-4-4-1 پلیمر های زیست تخریب پذیر با خاستگاه طبیعی
- 43..... 2-4-4-2 پلیمر های زیست تخریب پذیر با خواستگاه سنتزی
- 44..... 2-4-5 لاستیک اورتان:
- 44..... 2-4-6 لاستیکهای سیکلون
- 45..... 2-4-7 پلی استایرن
- 45..... 2-5-5 اسیدهای آمینه
- 47..... 2-5-1 انواع اسیدهای آمینه
- 50..... 2-5-2 علت انتخاب اسید های آمینه به عنوان ماده اولیه
- 51..... 2-5-1-1 : آسپارتیک اسید
- 51..... 2-5-2-2 گلیسین
- 52..... 2-6 شیمی متاکریلوییل کلراید
- 52..... 2-7 فلزات سنگین، آلاینده های زیست محیطی
- 54..... 2-7-1 تاریخچه سرب:
- 54..... 2-7-2 کاربردهای سرب:
- 56..... 2-7-3 ایزتوپها

578-2 روش شناسایی:
589-2 اثرات زیست محیطی سرب:
59۲-9-1 مسمومیت با سرب
6210-2 سرب و سلامت
62۲-11-1 استخراج فاز جامد
632-11-1 مزایای استخراج فاز جامد
65۲-11-2 مراحل چهار گانه استخراج فاز جامد
66۲-۲-12-1 ایجاد شرایط
66۲-۲-12-2 جذب سطحی
67۲-۲-12-3 شستشو
67۲-۲-12-4 شویش

فصل سوم: بررسی روشهای موجود

693-1 روش ها و کاربردهای اتصال پلیمر به سطح
69۲-3 بررسی روشهای مختلف گرفتینگ
71۲-3-1 دلایل ارجح بودن روش (پیوند زنی از) به روش (پیوند زنی به)
71۲-۲-3 مزایا و معایب دو روش (پیوند زنی از) و (پیوند زنی به)
723-3 فرم های مختلف ترکیب زنجیرهای پلیمری
753-4 شبیهی ایجاد شده و گرادیانهای تهیه شده از تکنیک های پیوند زنی
753-5 روشهای پلیمریزاسیون کنترل شده [111].

فصل چهارم:

774-1 مقدمه
78مشخصات مواد و دستگاههای استفاده شده

- 78..... 4-2 آسپارتیک اسید
- 78..... 1-4-2 استریفیکاسیون آسپارتیک اسید:
- 80..... 2-4-2 واکنش متاکریلونیل کلراید با استر آسپارتیک به دست آمده
- 83..... 3-4-2 پلیمریزاسیون با هیپروکسی اتیل متاکریلات
- 86..... 3-4 گلیسین
- 86..... 1-3-4 استریفیکاسیون گلیسین:
- 88..... 2-3-4 واکنش متاکریلونیل کلراید با استر گلیسین به دست آمده:
- 90..... 3-3-4 پلیمریزاسیون با هیپروکسی اتیل متاکریلات
- 92..... 4-4 بررسی توانایی جذب یونها توسط رزینهای سنتز شده
- 95..... 2-4-4 بررسی زمان جذب یون سرب توسط رزین های سنتز شده
- 96..... 3-4-4 تعیین ظرفیت رزین سنتز شده در دمای مشخص
- 98..... فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

بسمه تعالی دانشکده علوم پایه (این چکیده به منظور چاپ در پژوهش نامه دانشگاه تهیه شده است)	
کد واحد: 101	نام واحد دانشگاهی: تهران مرکزی
کد شناسایی	
عنوان پایان نامه: سنتز کوپلیمر مشتقات متاکریلونیل با مشتقات آمینه زنجیری آکریلونیل کلراید	
نام و نلم خانوادگی: محمد حسین محرابیان شماره دانشجویی: 860018584 رشته تحصیلی: شیمی آلی	تاریخ شروع پایان نامه: تاریخ اتمام پایان نامه:
استاد/استادان راهنما: مهشید نیکپور نزهتی استاد/استادان مشاور: همایون احمد پناهی	
آدرس و شماره تلفن:	
<p>ما برای داشتن ظرفیت جذب فلزی بالا روشی را ابداع کردیم که در آن از متاکریلونیل امید و دو اسید آمینه متفاوت مشتق شده از لیگاند کمپلکس فلزی استفاده می شود. این محصولات با استفاده از متاکریلونیل کلراید و دو استر گلايسين و استر اسپارتیک اسید سنتز شدند. پلیمریزاسیون این دو محصول با ترکیب 2- هیدروکسی اتیل متاکریلات در یک محلول آبی انجام شد و در نتیجه برای جذب فلزی محلولیاز محلول آبی موجود به دست آمد که شامل Pb^{+2} بود. شایان ذکر است تمامی این مراحل در یک سیستم بسته انجام پذیرفت و پارامترهای مختلف مثل زمان و Ph برای آنها بررسی شد در نتیجه و در شرایط اپتیم و $Ph=6$ برای رزین اسپارتیک در صد بازگشت 98% و ظرفیت جذب 53 mg/L بود. در خصوص رزین گلايسين در شرایط اپتیم و همان $Ph=6$ برای سرب درصد بازگشت 98.7% و ظرفیت جذب 52.5 mg/L بود.</p> <p>در پایان یادآور میشود در هر مرحله ساختار جدید مشخص شده و با طیف سنجی های CHN و HNMR و FT-IR تایید شده است.</p>	

تاریخ و امضاء : نظر استاد راهنما برای چاپ در پژوهش نامه دانشگاه مناسب است

فصل اول

1-1 مقدمه:

با استفاده از اسید های آمینه که سازنده اصلی پلیمر ها است به عنوان لیگاندی که حاوی مراکز فعال می باشند مانند N,S,O هستند و بستر های پلیمری مانند هیدروکسی اتیل متا کریلات می توان نوع جدیدی از پلیمر را سنتز کرد که به دلیل وجود این مراکز فعال می توانند به عنوان یک کیلیت برای جذب کردن یونهای فلزی عمل کنند.

از طرفی نشان دادن این اسید های آمینه روی بسترهای تثبیت کننده با عث می شود با توجه به سرهای اسیدی و بازی که دارند قابلیت کار کردن در سیستمهای زنده و مولکولهایی که نسبت به سرهای اسیدی و بازی حساسیت دارند در محدوده وسیع تری ایجاد شود.

کوپل لیگاندهای حاوی مراکز فعال (گروههای عاملی) حاوی نیتروژن و اکسیژن با بسترهای پلیمری امکان سنتز پلیمرهای جدیدی را فراهم میکند که به دلیل وجود مراکز فعال میتوانند بعنوان انواع کی لیت کننده انواع یونهای فلزی عمل کنند.

البته باید در نظر داشت که کوپل شدن اسید های آمینه روی این بستر ها دارای مراحل مختلف می باشد. با توجه به اینکه در این تحقیق از هیدروکسی اتیل متا کریلات به عنوان بستر استفاده شد که دارای باند دو گانه می باشد باید در نظر داشت که برای کوپل کردن اسید آمینه روی این بستر نیاز است که اسیدهای آمینه مورد نظر نیز دارای باند دو گانه باشند . برای حل این مشکل اسید آمینه مورد نظر با متا کریلوئیل کلراید کوپل شد تا دارای باند دو گانه شوند و در نهایت مشکلی برای کوپل شدن با HEMA نداشته باشد. نتیجه این تحقیق منجر به سنتز انواع پلیمر هایی می شود که جاذب یون ها هستند. در این طراحی قابلیت کوپل شدن یونهای مورد نظر با پلیمر سنتز شده به شکل پیوند کووالانسی و همچنین گزینش پذیری انواع یونها مورد بررسی قرار می گیرد. در این فرایند سعی بر آن است که پاکسازی محیط از انواع آلاینده ها چه از طریق ION CHELATING و یا از طریق تثبیت روی سطح پلیمر عمل شود. تا در آینده گام موثری در صنعت کشور برداشته شود.

بنابر این در مرحله اول برای خدمت به کشور عزیزمان و در مرحله بعد برای عملی شدن این طرح با هدف نو بودن و کاربردی بودن برای نخستین بار پلیمر های جدیدی سنتز شد.

عوامل زیادی باعث انتخاب این پروژه شد که در زیر خلاصه بخشی از آن داده می شود.

فلزات سنگین مثل سرب، قلع و ... در محیط زیست باعث ایجاد مشکلات زیستی برای موجودات زنده می شوند این فلزات به اشکال مختلف سلامتی موجودات زنده را در معرض مخاطره قرار می ده ند. وجود این مواد در آب آشامیدنی و مواد خوراکی باعث بروز انواع بیماریها و ناهنجاری های عصبی می شود. در این تحقیق بر روی عنصر سرب کار شد و اثر عوامل مختلف مثل pH، زمان و دما بر جذب آن توسط رزین نیز مورد بررسی قرار گرفت. دلیل انتخاب سرب اهمیت آن و در واقع میزان خطراتی است که در زندگی موجودات زنده توسط سرب به وجود می آید.

سرب از جمله عناصری است که در آبهای طبیعی یافت می شود و از این طریق می تواند وارد بدن موجودات زنده شود و تجمع یابد. مقدار زیاد سرب در بدن سمی است بنابراین پاکسازی محیط زیست و فاضلابهای صنعتی از این عنصر اهمیت خاصی دارد. فاضلابهای صنعتی یکی از منابع اصلی تولید فلزاتی مانند سرب هستند که می تواند تهدیدی جدی برای زندگی موجودات زنده باشد.

با رشد و گسترش سریع با یو تکنولوژی (تکنولوژی زیستی) و زیست دارویی مسلما نیاز به تکنیکهای جداسازی مفید و کارآمد برای جداسازی و خالص سازی مولکولهای زیستی نظیر پروتئین ها، آنزیم ها، پپتیدها، اسیدهای نوکلئیک و هورمونها داریم. [1,5,8]

از روشهای مناسب برای جداسازی مولکولهای زیستی می توان به ستون کروماتوگرافی اشاره کرد، اما مشکلاتی نیز بر سر استفاده آن وجود دارد، مثل قابلیت تراکم برای پر کردن ستون از ماده که امری نامساعد است و مخصوصا سرعت جریان بسیار کم ماده در طول ستون. [2-12]

اخیرا کروماتوگرافی با غشای جذبی به عنوان راهکاری به جای روشهای قدیمی معرفی شده است. استفاده از این روش دارای مزایایی است که در زیر به آنها می پردازیم:

1) محدوده ی ورودی بزرگ (2 هیدروفیلسیتی 3)تخلخل زیاد4)حضور گروه های عاملی برای مشتق سازی

5)جذب غیر اختصاصی پایین (6) پایداری شیمیایی،بیولوژیکی و مکانیکی بالا

. انعطاف پذیری ساختار غشاء و تخلخل ها سرعت جریان بالایی را بدون نیاز بهابزار آلات خاص فراهم کرده است.

طرز کار غشاهای زیستی بر اساس جریان های همرفتی می باشد و بنابراین غشاهایی که دارای سوراخهای میکرو می باشند کارآیی بالاتر و بهتری خواهند داشت.[13-20]

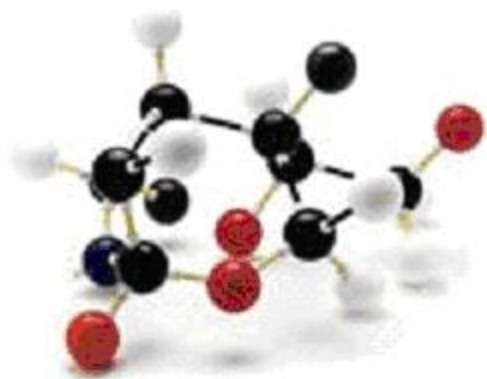
در سالهای اخیر در ماتریکس استفاده از ترکیب های آمینو اسید به عنوان یکی از این موارد نشان داده شده است.و این تئوری وجود دارد که آمینو اسیدهای مختلف با مواد شیمیایی که شامل یونهای فلزی هستند واکنش پذیری بالایی دارند.

لیگاندهای آمینو اسیدی دارای سختی و پایداری بالایی هستند اما در عین حال از موادی که خیلی معمولی و با هزینه کم تولید می شود که این مساله از مزیت های این روش می باشد.[21-24]

مادر این طرح از سیستم غشاء متخلخل که شامل متاکریلوییل میباشد و با هیدروکسی اتیل متاکریلات (AMEH) کوپلیمر شده است را بررسی کرده ایم.

در مرحله نخست پلیمریزاسیون و انواع آن ، کوپلیمریزاسیون و پس از آن به مطالعه ای کتابخانه ای در مورد اسید های آمینه سپس دلایل انتخاب اسید های آمینه و در نهایت در مورد اسید های آمینه ای که در این طرح بررسی شد بحث می کنیم.

فصل دوم



2-1 انواع پلیمرها:

به طور کلی پلیمرها را به سه گروه عمده تقسیم می کنند:

- پلیمرهای طبیعی مانند سلولز ، نشاسته ، پرتئینها و ..

- پلیمرهای معدنی مانند الماس ، گرانیت ، اکثر اکسیدهای فلزی و ..

- پلیمرهای سنتزی: پلیمرهایی هستند که منشا آنها عموماً مونومرهایی از نفت خام و قطران زغال سنگ است و ما با انجام فرآیندهایی ، پلیمرهای بسیار مفید می سازیم که امروزه زندگی بدون آنها ممکن نیست.

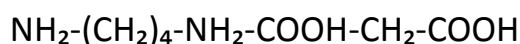
2-2 انواع پلیمریزاسیون

2-2-1 پلیمریزاسیون تراکمی:

شکلی از پلیمریزاسیون ، که در اثر واکنش مونومرها با هم مولکولهای کوچکی م مانند H_2O ، HN و... خارج شوند را پلیمریزاسیون تراکمی می نامند. [55,56]

به طورمطلق وجود آمدن نایلون که مانند مواد پروتئینی یک پلی آمید است و از پلیمره شدن یک آمین دو ظرفیتی به نام هگزامتیلن دی آمین به فرمول $\text{HN}_2-(\text{HC}_2)_6-\text{NH}_2$ با یک اسید دو ظرفیتی به نام اسید آد پیک $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_4-\text{HOOC}$ به وجود می آید.

در این عمل ، عامل HO^- اسید از دو طرف با هیدروژن گروه آمین HN_2^- تشکیل آب داده و خارج می شوند و باقی مانده های مولکولهای آنها با هم ، زنجیر پلیمر را به وجود می آورند.



۲-۲-۲ پلیمریزاسیون رادیکالی:

پلیمریزاسیون رادیکال آزاد از فرضیه واکنش زنجیر نشات گرفت و توسط ، zluhcS ، nnameSuH ، w.srebmaHC ، letsoD ، kraM ، yrolf منتشر شده است. بیشتر نتایج آن از بررسی روی پلی استایرن حاصل شد. مراحل اصلی این نوع پلیمریزاسیون شامل واکنش های (1) آغاز ، (2) انتشار و (3) پایان می یابد.

۲-۲-۲-۱ مرحله آغاز:

اولین مرحله از پلیمریزاسیون زنجیری رادیکالی که از دو واکنش تشکیل می شود .واکنش اول تولید رادیکال آزاد است و ممکن است به دو صورت انجام شود الف) تفکیک آغازگر I ب) شکستن پیوندهای کوالان مونومر به رادیکالهای آزاد یا فرایندهای انتقال می باشد.

دومین بخش از واکنش آغاز اضافه شدن این رادیکال به اولین مولکول مونومر جهت تولید

که iK ثابت سرعت مرحله آغازی و iM مولکول میباشد. مرحله بعدی پلیمریزاسیون به طریق زیر انجام میگردد .

به طور کلی مرحله آغاز در پلیمریزاسیون رادیکالی به شش طریق قابل انجام است :

الف) شروع شیمیایی ب) شروع الکتریکی ج) شروع حرارتی د) شروع از طریق پلازما ه) شروع فتوشیمیایی
و) شروع رادیو شیمیایی

الف) شروع حرارتی:

اگر مرحله آغاز در پلیمریزاسیون رادیکالی حرارتی باشد مدت زمان طولانی خواهد بود مکانیسم های زیادی برای این مرحله شناخته شده و به کار می رود اما مکانیزم دقیق آن هنوز مورد بحث است. بعضی از محققین آغاز دو مولکولی که سبب به وجود آمدن دو رادیکال شده و میتواند از دو طرف رشد کند و بعضی دیگر فرایند شروع سه مولکولی که شامل تشکیل دایمر و رادیکالی میتواند رشد کند را فرض کرده اند.

ب) شروع رادیو شیمیایی:-

تابش اشعات به طور مستقیم یا غیر مستقیم در محیطی که ترکیبی از عناصر عادی مانند آب و هوا وجود دارد باعث یون سازی می شود. که نشان دهنده بیشتر بودن انرژی تشعشعات نسبت به پتانسل یونیزه شدن O_2 ، N_2 یا H_2O است. برخی از این تشعشعات عبارتند از

الف - اشعه ایکس و اشعه گاما ب - اشعه بتا و الکترون های شتابدار پر انرژی ج - نوترونهای کند و سریع

د - یونهای سنگین شتابدار و ذرات آلفا

تابش این اشعات به مونومر ، باعث تولید یون و رادیکال می شود که تمام این گونه ها می توانند پلیمریزاسیون را شروع نمایند. [6].

ج) شروع شیمیایی:

برای مرحله آغاز اکثر پلیمریزاسیون رادیکالی از یک شروع کننده شیمیایی استفاده می شود که در اثر تجربه به رادیکالی تبدیل می شود که قابلیت شروع پلیمریزاسیون را دارد، این شروع کننده های ، در چندین گروه طبقه بندی می شوند که مهمترین آنها عبارتند از:

1-پراسترها مانند ترشری بوتیل پربنزوات $C_6H_5COO\cdot TUB$

2-ترکیبات ارگانومتالیک $gA - C_2H_5$

3-پراکسید های آلی و معدنی ، دی بنزویل پراکسید که در حقیقت پرانیدرید هستند پراکسیدها و ترکیبات آزو معمولا با تجزیه دو رادیکال مشابه تولید می کنند که با یک نوع مونومر فعالیت یکسانی ندارند

4-انتقال الکترون به طریقه الکترولیتیکی Electrolytic electron Transfer

5-هیدرو پراکسید ها نظیر ترشری بوتیل هیدروپراکسید - $(CH_3)_3\text{-----COOH}$

6-ترکیبات آزو خطی نظیر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل

د) شروع فتوشیمیایی:

اگر منومرها را با مواد حساس نوری مخلوط کنیم در اثر تابش اشعه ماوراء بنفش یا مرئی به این مخلوط رادیکال ها تولید میشوند و پلیمریزاسیون فتوشیمیایی را آغاز می کنند . تابش دهی بدون مواد حساس ، مولکولهای مونومر را به شکل مولومرهای بی رادیکالی تبدیل می کند