



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پلیمر شدن رشد- مرحله‌ای مونومر آروماتیک فعال نوری جدید، حاوی قطعات  
حجیم آنتراسنی و S-والین، با دی‌ال‌ها و دی‌آمین‌های آروماتیک تحت شرایط  
حلال سبز

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی- پلیمر

فاطمه میرکریمی

استاد راهنما

پروفسور شادپور ملک‌پور



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی - پلیمر خانم فاطمه میرکریمی

تحت عنوان

**پلیمر شدن رشد مرحله‌ای مونومر آروماتیک فعال نوری جدید، حاوی قطعات  
حجیم آنتراسنی و S-والین، با دی‌ال‌ها و دی‌آمین‌های آروماتیک تحت  
شرایط حلال سبز**

در تاریخ ۱۳۸۷/۱۱/۲۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- |                               |                         |
|-------------------------------|-------------------------|
| ۱- استاد راهنمای پایان نامه   | پروفسور شادپور ملک‌پور  |
| ۲- استاد مشاور                | پروفسور مهران غیاثی     |
| ۳- استاد داور                 | دکتر حمید جواهریان نقاش |
| ۴- استاد داور                 | دکتر امیر عبدالملکی     |
| سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده | پروفسور بیژن نجفی       |

**خدایا، داده هایت را، نداده هایت را و گرفته هایت را دوست می دارم که داده هایت نعمت، نداده هایت حکمت و گرفته هایت وسیله ای است برای امتحان.**

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت. اکنون در پایان مرحله ای دیگر از تحصیل، به پاس نعمات بی حد پروردگار بر خود لازم می دانم سپاسگزار تمام عزیزانی باشم که در برابر سختی ها و ناملایمات این راه، یاریم نمودند.

در آغاز از زحمات پدرم که بی نیازیم آموخت و مادرم که به من درس محبت داد، کمال تشکر را دارم. همچنین از زحمات بی دریغ، تلاش های بی وقفه و راهنمایی های ارزشمند استاد گرامی خود جناب آقای دکتر **شاد پور ملک پور** تشکر و قدردانی می نمایم.

از جناب آقای دکتر **مهران غیائی** که علاوه بر مشاوره پایان نامه، افتخار شاگردیشان را داشتم، متشکرم. از اساتید محترم آقایان دکتر **جواهریان** و دکتر **عبدالملکی** که زحمت داوری و بازخوانی پایان نامه را به عهده داشتند بسیار سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر **محمود تبریزی** ریاست محترم دانشکده شیمی و آقای دکتر **بیژن نجفی** سرپرست محترم تحصیلات تکمیلی نیز نهایت تشکر را دارم.

مراتب سپاس صمیمانه خود را از خواهران و برادران عزیزم به ویژه مهسا و حسین دارم که در تمام مراحل تحصیل همواره مشوق و پشتیبان برایم بوده و با رهنمودهای ارزنده خود راهگشای اینجانب بوده اند.

از تمام دوستانم در آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر به خاطر کمک و همفکری شان به خصوص خانم ها رفیعی، هاشمی، سپهری، اسدی، سلطانیان و آقایان تقوی، دیناری، نظری، تیرگیر، سیدجمالی و حاتمی بی نهایت سپاسگزارم.

از هم اتاقی هایم سرکار خانم مرجان روستا و الهام دهقان پیشه که خاطرات خوبی را با هم در خوابگاه داشتیم صمیمانه تشکر کرده و برای این عزیزان آرزوی موفقیت و خوشبختی دارم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

به پاس تعبیر عظیم و انسانی‌شان از کلمه ایثار  
به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است  
به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می‌گراید  
و به پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند

این مجموعه را به

## پدر و مادر عزیزم

تقدیم می‌کنم اگر چه از این اوراق بی‌بها مستغنیند.

## فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب.....
دوازده	فهرست اشکال.....
چهارده	فهرست جداول.....
۱	چکیده.....
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- تاریخچه.....
۳	۱-۲- تعریف پلیمر و انواع آن.....
۴	۱-۳- پیوند در پلیمرها.....
۴	۱-۴- جرم مولکولی و درجه پلیمرشدن.....
۵	۱-۵- تبدیل های گرمایی.....
۶	۱-۵-۱- عوامل مؤثر بر دماهای تبدیل.....
۷	۱-۶-۱- سنتز پلیمرها.....
۷	۱-۶-۱- واکنش های تراکمی.....
۹	۱-۶-۲- واکنش های افزایشی.....
۹	۱-۷-۱- پلی استرها.....
۹	۱-۷-۱- مقدمه.....
۱۰	۱-۷-۲- تهیه پلی استرها به وسیله واکنش های پلی تراکمی.....
۱۱	۱-۸-۱- پلی آمیدها.....
۱۱	۱-۸-۱- مقدمه.....
۱۲	۱-۸-۲- تهیه پلی آمیدها به وسیله واکنش های پلیمرشدن تراکمی (فسفردار نمودن).....
۱۴	۱-۸-۳- کاربرد پلی آمیدها.....
۱۴	۱-۹-۱- پایداری حرارتی پلیمرها.....
۱۷	۱-۱۰-۱- اشتعال پذیری و مقاومت در مقابل اشتعال.....
۱۷	۱-۱۰-۱- برآورد رفتار احتراق.....
۱۹	۱-۱۱-۱- تخریب بیولوژیکی پلیمرها.....
۲۰	۱-۱۲-۱- پلیمرهای قابل تخریب.....
۲۱	۱-۱۳-۱- تجزیه حرارتی.....
۲۱	۱-۱۳-۱- گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و تجزیه گرمایی تفکیکی (DTA).....
۲۲	۱-۱۳-۲- تجزیه وزن-سنجی حرارتی (TGA) یا ترموگراویمتری.....

۲۴	.....۱۴-۱- مقدمه‌ای بر آمینواسیدها.
۲۴	.....۱-۱۴-۱- ساختار و خواص آمینواسیدها.
۲۶	.....۱-۱۴-۲- پیکربندی آمینواسیدهای طبیعی.
۲۷	.....۱-۱۴-۳- سنتز آمینواسیدها.
۲۷	.....۱-۱۴-۴- سنتز آمینواسیدهای انانتیومری خالص.
۲۹	.....۱-۱۴-۵- کاربرد آمینواسیدها در صنعت.
۲۹	.....۱-۱۴-۵-الف- کاتالیزورهای کایرال.
۲۹	.....۱-۱۴-۵-ب- پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر.
۳۰	.....۱-۱۵- پلیمرهای فعال نوری.
۳۲	.....۱-۱۶- مایعات یونی.
	<b>فصل دوم: بخش تجربی</b>
۳۷	.....۱-۲- دستگاهها و تجهیزات.
۳۸	.....۲-۲- مواد اولیه (تهیه و خالص‌سازی).
	.....۲-۳- سنتز مونومر (۲S)-۵-]-(۹،۱۰-دی‌هیدرو-۹،۱۰-اتانوآنتراسن-۱۱،۱۲-دی‌کربوکسیمیدو)-۳-متیل بوتانوئیل آمینو[ایزوفتالیک اسید (۸).
۳۹	.....۲-۳-۱- سنتز ترکیب سیس-۹،۱۰-دی‌هیدرو-۹،۱۰-اتانوآنتراسن-۱۱،۱۲-دی‌کربوکسیلیک اسید انیدرید (۳).
	.....۲-۳-۲- سنتز ترکیب (۲S)-۹،۱۰-دی‌هیدرو-۹،۱۰-اتانوآنتراسن-۱۱،۱۲-دی‌کربوکسیمیدو)-۳-متیل بوتانوئیک اسید (۵).
۴۰	.....۲-۳-۲- الف- مشخصات طیفی ترکیب ۵.
	.....۲-۳-۳- سنتز ترکیب (۲S)-۹،۱۰-دی‌هیدرو-۹،۱۰-اتانوآنتراسن-۱۱،۱۲-دی‌کربوکسیمیدو)-۳-متیل بوتانوئیل کلراید (۶).
۴۱	.....۲-۳-۳- الف- مشخصات طیفی اسید کلراید ۶.
	.....۲-۳-۴- سنتز ترکیب (۲S)-۹،۱۰-دی‌هیدرو-۹،۱۰-اتانوآنتراسن-۱۱،۱۲-دی‌کربوکسیمیدو)-۳-متیل بوتانوئیل آمینو[ایزوفتالیک اسید (۸).
۴۱	.....۲-۳-۴- الف- مشخصات طیفی دی‌اسید ۸.
	.....۲-۴- سنتز و شناسایی پلی‌استرهای فعال نوری جدید مشتق شده از (۲S)-۵-]-(۹،۱۰-دی‌هیدرو-۹،۱۰-اتانوآنتراسن-۱۱،۱۲-دی‌کربوکسیمیدو)-۳-متیل بوتانوئیل آمینو[ایزوفتالیک اسید (۸) حاوی زنجیر جانبی کایرال و دی‌ال‌های آروماتیک مختلف (۹a-۹f) به روش ویلز-مایر.
۴۲	.....۲-۴-۱- مشخصات طیفی پلی‌استرهای سنتزی (PE)s.
۴۳	.....۲-۵- تهیه PAهای (PA۱۰aI- PA۱۰fI) بر پایه دی‌اسید ۸ با استفاده از دی‌آمین‌های آروماتیک (۱۰a-۱۰f) به روش



	پلیمر شدن تراکمی.....
۴۴	۲-۵-۱- واکنش پلیمر شدن مونومر (۸) با دی‌آمینهای آروماتیک (۱۰f-۱۰a) به روش گرمادهی متداول با استفاده از سیستم NMP/TPP/CaCl <sub>2</sub> /Py (روش I).....
۴۵	۲-۵-۲- مشخصات طیفی PA ها.....
۴۶	۲-۵-۳- واکنش پلیمر شدن مونومر (۸) با دی‌آمینهای آروماتیک (۱۰f-۱۰a) به روش گرمادهی متداول در محیط مایع یونی (روش II).....
	فصل سوم: نتایج و بحث
۴۸	۳-۱- سنتز مونومر (۲S)-۵-]۱۰،۹- دی‌هیدرو- ۱۰،۹- اتانوآنتراسن- ۱۱،۱۲- دی‌کربوکسیمیدو)-۳- متیل بوتانوئیل آمینو[ایزوفتالیک اسید (۸).....
۴۸	۳-۱-۱- سنتز ترکیب سیس- ۱۰،۹- دی‌هیدرو- ۱۰،۹- اتانوآنتراسن- ۱۲،۱۱- دی‌کربوکسیلیک اسید انیدرید (۳).....
۴۸	۳-۱-۲- سنتز ترکیب (۲S)-۵-]۱۰،۹- دی‌هیدرو- ۱۰،۹- اتانوآنتراسن- ۱۲،۱۱- دی‌کربوکسیمیدو)-۳- متیل بوتانوئیک اسید (۵).....
۵۰	۳-۱-۳- سنتز ترکیب (۲S)-۵-]۱۰،۹- دی‌هیدرو- ۱۰،۹- اتانوآنتراسن- ۱۲،۱۱- دی‌کربوکسیمیدو)-۳- متیل بوتانوئیل کلراید (۶).....
۵۰	۳-۱-۴- سنتز ترکیب (۲S)-۵-]۱۰،۹- دی‌هیدرو- ۱۰،۹- اتانوآنتراسن- ۱۲،۱۱- دی‌کربوکسیمیدو)-۳- متیل بوتانوئیل آمینو[ایزوفتالیک اسید (۸).....
۵۱	۳-۲- تهیه پلی‌استرهای بر پایه دی‌اسید ۸ با دی‌ال‌های آروماتیک (۹f-۹a) به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم (ویلز- مایر).....
۵۳	۳-۲-۱- شناسایی PAها.....
۵۵	۳-۲-۲- بررسی حلالیت PEها.....
۵۵	۳-۲-۳- بررسی خواص حرارتی پلی‌استرها.....
۵۶	۳-۳- تهیه پلی‌آمیدهای (PA۱۰aI- PA۱۰fII) بر پایه دی‌اسید ۸ با استفاده از دی‌آمینهای آروماتیک (۱۰f-۱۰a) به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم.....
۵۶	۳-۳-۱- واکنش پلیمر شدن مونومر (۸) با دی‌آمینهای آروماتیک (۱۰f-۱۰a) به روش گرمادهی متداول با استفاده از سیستم NMP/TPP/CaCl <sub>2</sub> /Py (روش I).....
۵۸	۳-۳-۲- واکنش پلیمر شدن مونومر (۸) با دی‌آمینهای آروماتیک (۱۰f-۱۰a) به روش گرمادهی متداول در محیط مایع یونی (روش II).....
۶۰	۳-۳-۳- شناسایی PAها.....
۶۱	۳-۳-۴- بررسی خواص انحلالی PAها.....
۶۲	۳-۳-۵- بررسی خواص حرارتی پلی‌آمیدها.....

۶۳	.....۳-۳-۶- مقایسه خواص پلی آمیدهای به دست آمده از روش های I و II
۶۴	.....۳-۴- نتیجه گیری
۱۲۴	.....مراجع

## فهرست اشکال

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>	<u>شکل</u>
۶۵	طیف FT-IR (KBr)، انیدرید (۳).....	۱-۳
۶۶	طیف FT-IR (KBr)، ایمیداسید (۵).....	۲-۳
۶۷	طیف $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz)، ایمیداسید (۵).....	۳-۳
۶۸	طیف بسط یافته $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz)، ایمیداسید (۵).....	۴-۳
۶۹	طیف بسط یافته $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz)، ایمیداسید (۵).....	۵-۳
۷۰	طیف بسط یافته $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz)، ایمیداسید (۵).....	۶-۳
۷۱	طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (۵۰۰ MHz)، ایمیداسید (۵).....	۷-۳
۷۲	طیف بسط یافته $^{13}\text{C-NMR}$ (۱۲۵ MHz)، ایمیداسید (۵).....	۸-۳
۷۳	طیف بسط یافته $^{13}\text{C-NMR}$ (۱۲۵ MHz)، ایمیداسید (۵).....	۹-۳
۷۴	طیف بسط یافته $^{13}\text{C-NMR}$ (۱۲۵ MHz)، ایمیداسید (۵).....	۱۰-۳
۷۵	طیف FT-IR (KBr)، آسید کلراید (۶).....	۱۱-۳
۷۶	طیف FT-IR (KBr)، دی‌اسید (۸).....	۱۲-۳
۷۷	طیف $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz)، دی‌اسید (۸).....	۱۳-۳
۷۸	طیف بسط یافته $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz)، دی‌اسید (۸).....	۱۴-۳
۷۹	طیف بسط یافته $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz)، دی‌اسید (۸).....	۱۵-۳
۸۰	طیف بسط یافته $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz)، دی‌اسید (۸).....	۱۶-۳
۸۱	طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (۱۲۵ MHz)، دی‌اسید (۸).....	۱۷-۳
۸۲	طیف بسط یافته $^{13}\text{C-NMR}$ (۱۲۵ MHz)، دی‌اسید (۸).....	۱۸-۳
۸۳	طیف بسط یافته $^{13}\text{C-NMR}$ (۱۲۵ MHz)، دی‌اسید (۸).....	۱۹-۳
۸۴	طیف بسط یافته $^{13}\text{C-NMR}$ (۱۲۵ MHz)، دی‌اسید (۸).....	۲۰-۳
۸۵	طیف بسط یافته $^{13}\text{C-NMR}$ (۱۲۵ MHz)، دی‌اسید (۸).....	۲۱-۳
۸۶	طیف بسط یافته $^{13}\text{C-NMR}$ (۱۲۵ MHz)، دی‌اسید (۸).....	۲۲-۳
۸۷	طیف PE۹a، FT-IR (KBr).....	۲۳-۳
۸۸	طیف PE۹b، FT-IR (KBr).....	۲۴-۳
۸۹	طیف PE۹c، FT-IR (KBr).....	۲۵-۳
۹۰	طیف PE۹d، FT-IR (KBr).....	۲۶-۳
۹۱	طیف PE۹e، FT-IR (KBr).....	۲۷-۳
۹۲	طیف PE۹f، FT-IR (KBr).....	۲۸-۳
۹۳	طیف PE۹a، $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz).....	۲۹-۳
۹۴	طیف بسط یافته PE۹a، $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz).....	۳۰-۳

۹۵	طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PE۹a	۳۱-۳
۹۶	طیف (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PE۹e	۳۲-۳
۹۷	طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PE۹e	۳۳-۳
۹۸	طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PE۹e	۳۴-۳
۹۹	طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PE۹e	۳۵-۳
۱۰۰	بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA/DTG) مربوط به PE۹a	۳۶-۳
۱۰۱	بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA/DTG) مربوط به PE۹b	۳۷-۳
۱۰۲	منحنی DSC مربوط به PE۹a	۳۸-۳
۱۰۳	منحنی DSC مربوط به PE۹b	۳۹-۳
۱۰۴	طیف PA۱۰a, FT-IR (KBr)	۴۰-۳
۱۰۵	طیف PA۱۰b, FT-IR (KBr)	۴۱-۳
۱۰۶	طیف PA۱۰c, FT-IR (KBr)	۴۲-۳
۱۰۷	طیف PA۱۰d, FT-IR (KBr)	۴۳-۳
۱۰۸	طیف PA۱۰e, FT-IR (KBr)	۴۴-۳
۱۰۹	طیف PA۱۰f, FT-IR (KBr)	۴۵-۳
۱۱۰	طیف (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PA۱۰a	۴۶-۳
۱۱۱	طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PA۱۰a	۴۷-۳
۱۱۲	طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PA۱۰a	۴۸-۳
۱۱۳	طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PA۱۰a	۴۹-۳
۱۱۴	طیف (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PA۱۰b	۵۰-۳
۱۱۵	طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PA۱۰b	۵۱-۳
۱۱۶	طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PA۱۰b	۵۲-۳
۱۱۷	طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) <sup>۱</sup> H-NMR PA۱۰b	۵۳-۳
۱۱۸	بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA/DTG) مربوط به PA۱۰cI	۵۴-۳
۱۱۹	بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA/DTG) مربوط به PA۱۰dI	۵۵-۳
۱۲۰	بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA/DTG) مربوط به PA۱۰cII	۵۶-۳
۱۲۱	بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA/DTG) مربوط به PA۱۰dII	۵۷-۳
۱۲۲	منحنی DSC مربوط به PA۱۰cI	۵۸-۳
۱۲۳	منحنی DSC مربوط به PA۱۰dI	۵۹-۳

## فهرست جداول

صفحه	عنوان	جدول
۶۵	.....دمای انتقال شیشه‌ای برخی از پلیمرها.....	۱-۱
۶۶	.....شاخص اکسیژن محدودکننده برای برخی پلیمرها.....	۲-۱
۶۷	.....آمینواسیدهای طبیعی.....	۳-۱
۶۸	.....آنالیز عنصری ترکیب ۵.....	۱-۲
۶۹	.....آنالیز عنصری دی‌اسید ۸.....	۲-۲
۷۰	.....نتایج آنالیز عنصری پلی‌استرهای سنتزی.....	۳-۲
۷۱	.....نتایج آنالیز عنصری پلی‌آمیدهای سنتزی.....	۴-۲
۷۲	.....آنالیز عنصری ترکیب ۵.....	۱-۳
۷۳	.....آنالیز عنصری دی‌اسید ۸.....	۲-۳
۷۴	.....شرایط واکنش سنتز PE۹a-PE۹f.....	۳-۳
۷۵	.....نتایج واکنش دی‌اسید ۸ با دی‌ال‌های آروماتیک از طریق پلیمرشدن تراکمی محلول و برخی ویژگی‌های PEها.....	۴-۳
۷۶	.....شناسایی PEها توسط طیف‌سنجی <sup>1</sup> H-NMR.....	۵-۳
۷۷	.....آنالیز عنصری PE۹a و PE۹e.....	۶-۳
۷۸	.....مشخصات گرمایی پلی‌استرها.....	۷-۳
۷۹	.....شرایط واکنش سنتز PA۱۰aI-PA۱۰fI.....	۸-۳
۸۰	.....نتایج واکنش دی‌اسید ۸ با دی‌آمین‌های آروماتیک و برخی ویژگی‌های پلی‌آمیدهای تهیه شده.....	۹-۳
۸۱	.....تأثیر عوامل TBAB و TPP به طور جداگانه روی واکنش.....	۱۰-۳
۸۲	.....بهینه‌سازی نسبت مولی TPP/diacid.....	۱۱-۳
۸۳	.....شرایط بهینه واکنش سنتز PA۱۰aII-PA۱۰fII.....	۱۲-۳
۸۴	.....نتایج واکنش مونومر ۸ با دی‌آمین‌های آروماتیک در محیط مایع یونی مذاب.....	۱۳-۳
۸۵	.....شناسایی PAها توسط طیف‌سنجی <sup>1</sup> H-NMR.....	۱۴-۳
۸۶	.....آنالیز عنصری PA۱۰a و PA۱۰b.....	۱۵-۳
۸۷	.....حلالیت پلی‌آمیدها.....	۱۶-۳
۸۸	.....مشخصات گرمایی PAها.....	۱۷-۳

## چکیده:

در طی این تحقیق، یک سری پلی استرها و پلی آمیدهای فعال نوری جدید به روش پلیمرشدن تراکمی مستقیم در حلال‌های آلی معمول و همچنین در محیط مایع یونی سنتز شدند. برای این منظور در ابتدا مونومر فعال نوری (۲S)-۵-[(۱۰،۹)-دی هیدرو-۱۰،۹-اتانوآنتراسن-۱۲،۱۱-دی کربوکسیمیدو]-۳-متیل بوتانوئیل آمینو ایزوفتالیک اسید حاوی قطعات سیس-۱۰،۹-دی هیدرو-۱۰،۹-اتانوآنتراسن-۱۲،۱۱-دی کربوکسیلیک اسید انیدرید، S-والین و ۵-آمینو ایزوفتالیک اسید برای اولین بار طی چهار مرحله سنتز گردید. ساختار شیمیایی و خلوص این ترکیب با روش‌های مختلف طیف‌سنجی مانند FT-IR، <sup>1</sup>H-NMR، <sup>13</sup>C-NMR، آنالیز عنصری و نیز چرخش ویژه مورد تأیید قرار گرفت. سپس با استفاده از معرف متراکم‌کننده TsCl/DMF/Py به روش گرمادهی متداول، پلی استرها سنتز گردیدند. گرانروی ذاتی این پلیمرها در محدوده ۰/۴۸-۰/۲۳ dL/g می‌باشد و پایداری حرارتی و راندمان نسبتاً خوبی را نشان می‌دهند. در مرحله بعد واکنش پلیمرشدن این مونومر با دی‌آمین‌های آروماتیک به دو روش مختلف، ابتدا در حضور TPP/CaCl<sub>2</sub>/Py/NMP و سپس با استفاده از مایع یونی TBAB در حضور TPP انجام گردید. استفاده از معرف TBAB/TPP یک روش کاملاً جدید برای سنتز پلی آمیدها می‌باشد که نتایج قابل قبولی هم به دست آمد. در ابتدا جهت تعیین نقش TBAB و TPP، دو واکنش در حضور تمامی عوامل در یکی با حذف TBAB و در دیگری در عدم حضور TPP انجام شد. مشخص گردید که حضور هر دو عامل TBAB و TPP جهت انجام واکنش ضروری است. سپس برای دستیابی به شرایط بهینه از نظر راندمان و گرانروی ذاتی، واکنش با یکی از دی‌آمین‌ها انجام شد و بهترین نسبت بین TPP و دی‌اسید به دست آمد. گرانروی ذاتی این پلی آمیدها به ترتیب در محدوده ۰/۴۶-۰/۳۱ و ۰/۵۶ dL/g-۰/۲۳ می‌باشد و دارای پایداری حرارتی خوبی هستند. تمام پلیمرها دارای خواص انحلالی بسیار خوبی می‌باشند که به نظر می‌رسد گروه‌های آویزان ایمیدی و آنتراسنی در زنجیره جانبی باعث این امر شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده شد که در حضور مایع یونی، پلی آمیدهای سنتز شده دارای پایداری حرارتی بهتری نسبت به محیط NMP/TPP/CaCl<sub>2</sub>/Py می‌باشند. ساختار شیمیایی برخی از پلیمرهای تهیه شده با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR و <sup>1</sup>H-NMR و آنالیز عنصری شناسایی گردید.

لغات کلیدی: پلیمرهای فعال نوری، پلیمرشدن تراکمی، پلیمرشدن تراکمی فسفریله شدن، آمینواسید، مایعات یونی، شیمی سبز.

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- تاریخچه

بدون شك دستاوردهای عظیم علم پلیمر را می‌توان از شگفت‌انگیزترین پدیده‌های قرن گذشته و حتی قرن آینده دانست. بدیهی است که ثبت دقیق و گام به گام تحولات و پیشرفت‌های اولیه از اهمیتی فوق العاده برای نسل حاضر و نیز آیندگان برخوردار است.

کلمه پلیمر اولین بار توسط شیمی‌دان سوئدی به نام برزیلیوس<sup>۱</sup> در سال ۱۸۳۳ به کار برده شد. شیمیدان‌ها در طول قرن نوزدهم با درشت مولکول‌ها بدون داشتن فهم درستی از ساختار آنها کار کردند. هرمان استادینگر<sup>۲</sup> همچنین اصطلاح ماکرومولکول را پیشنهاد کرد. استادینگر به دلیل همین مشارکت، در سال ۱۹۵۳ جایزه نوبل شیمی را دریافت کرد. در سال ۱۹۳۰ کار برجسته شیمیدان آمریکایی به نام والاس هیوم کاروترز<sup>۳</sup> نظریه‌های استادینگر را بر مبنای آزمایشگاهی بنا نهاد.

---

1- Berzelius

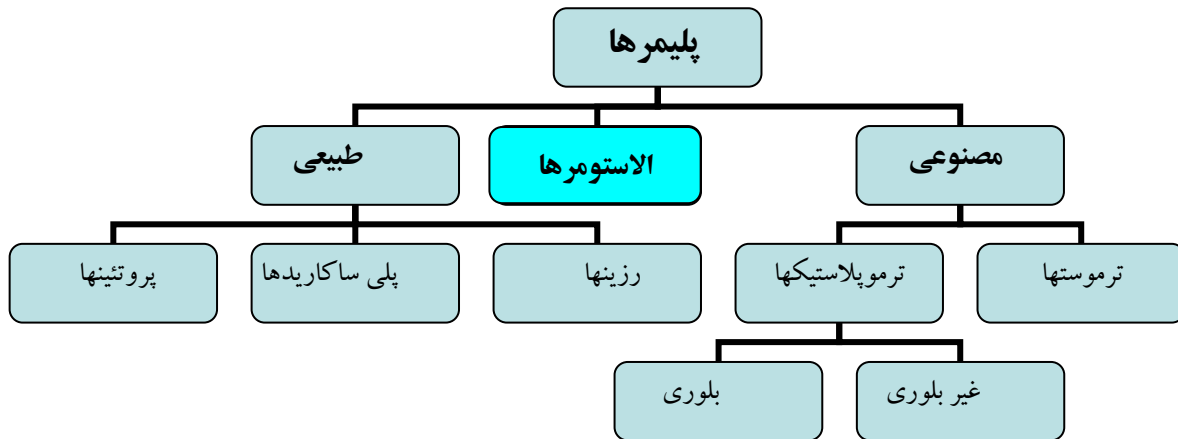
2- Hermann Staudinger

3- Wallace Hume Carothers

در سال‌های بعد بین پیشرفت‌های مهم می‌توان از کشف کارل زیگلر<sup>۱</sup> آلمانی در مورد کاتالیست‌های جدید کوئوردیناسیون برای شروع واکنش پلیمر شدن و کاربرد این کاتالیست‌ها توسط دانشمند ایتالیایی به نام گلیوناتا<sup>۲</sup> که موجب توسعه پلیمرها با شیمی فضایی کنترل شده گردید، نام برد [۱].

## ۲-۱- تعریف پلیمر و انواع آن

پلیمرها مولکول‌های بزرگی هستند که از واحدهای تکراری ساده تشکیل شده‌اند. این نام از یک نام یونانی به نام پلی<sup>۳</sup> که به معنی «زیاد» و مر<sup>۴</sup> که به معنی «قسمت» می‌باشد مشتق شده است. ماکرومولکول مترادف با پلیمر می‌باشد، به عبارت دیگر واژه پلیمر برای مولکول‌های درشت به کار می‌رود، ماکرومولکولی که ساختار آن به مونومر یا مونومرهایی که در تهیه آنها به کار می‌روند، وابسته می‌باشد. اگر تعداد کمی از مونومرها به هم متصل شوند پلیمری با وزن مولکولی کم حاصل شده که الیگومر<sup>۵</sup> نامیده می‌شود [۱]. پلیمرها را به دلیل تنوع در کاربرد و ساختمان می‌توان به صورت شمای زیر تقسیم‌بندی نمود:



طرح (۱-۱): طبقه‌بندی پلیمرها [۲]

یکی از روش‌های طبقه‌بندی پلیمرهای مصنوعی در نمودار بالا نشان داده شده است که برحسب خواص آنها می‌باشد. گرمانرم‌ها<sup>۶</sup> را «پلاستیک» هم می‌گویند و در اثر حرارت ذوب می‌شوند. این نوع پلیمرها در حال حاضر بیشترین مصرف را دارند. گرمانرم‌شونده‌ها را می‌توان به دو گروه تقسیم کرد. آنهایی که در هنگام سرد نمودن متبلور می‌شوند و آنهایی که تشکیل بلور نمی‌دهند و معمولاً به صورت پلیمرهای شیشه‌ای مصرف می‌شوند. گرماسخت‌ها<sup>۷</sup>

1- Karl Ziegler  
2- Giulio Natta  
3- Poly  
4- Mer  
5- Oligomer  
6- Thermoplastics  
7- Thermosets



پلیمرهایی هستند با پیوندهای عرضی خیلی زیاد که معمولاً غیرانعطاف پذیر می‌باشند. این پلیمرها مرکب از شبکه مولکولی سه بعدی هستند و شبیه لاستیک‌ها در اثر حرارت ذوب نمی‌شوند.

### ۱-۳- پیوند در پلیمرها

مونومرها معمولاً به وسیله پیوندهای کووالانسی به هم متصل می‌شوند و مولکول‌های بزرگ را تشکیل می‌دهند، در حالی که هریک از این مولکول‌ها یا اجزایی از آنها تنها به وسیله «نیروهای بین مولکولی» به نام «نیروهای ثانویه» یا نیروهای واندروالس<sup>۱</sup> به یکدیگر نگه داشته می‌شوند. اگرچه پیوندهای یونی و انواع دیگر پیوندها هم در سیستم‌های پلیمری می‌توانند وجود داشته باشند، ولی در اینجا مورد بررسی قرار نمی‌گیرند. از خصوصیات پیوندهای کووالانسی انرژی زیاد، فواصل بین اتمی کوتاه و زوایای نسبتاً ثابت بین پیوندهای متوالی می‌باشد. شناسایی نیروهای ثانویه مشکل‌تر می‌باشد چون این نیروها، بین مولکول‌ها یا اجزاء یک مولکول پلیمری عمل می‌کنند و بین یک جفت اتم در ساختار مولکول ایجاد نمی‌شوند. میزان این نیروها در حضور گروه‌های قطبی زیاد می‌شود و با زیاد شدن فاصله بین مولکول‌ها کاهش می‌یابد. به طور کلی پیوندهای کووالانسی سبب پایداری پلیمرها در مقابل حرارت و نور می‌گردند.

از طرف دیگر، اکثر خواص فیزیکی مربوط به ترکیبات پلیمری به وسیله نیروهای ثانویه کنترل می‌شود. خواص فیزیکی نظیر ذوب شدن، حل شدن، تبخیر، جذب، انتشار، تغییر شکل و جاری شدن، ناشی از ایجاد و یا شکستن پیوندهای بین مولکولی می‌باشد، به طوری که مولکول‌ها بتوانند از یکدیگر عبور کنند یا از هم دور شوند [۲].

### ۱-۴- جرم مولکولی و درجه پلیمر شدن

از آنجایی که ویژگی‌های پلیمرها به اندازه درشت مولکول‌های موجود در نمونه بستگی دارند، لذا ضروری است تا روشی جهت تشریح ابعاد آنها داشته باشیم. این کار را معمولاً به وسیله جرم مولکولی پلیمر انجام می‌دهند که عبارت از جرم مولکولی یک مول پلیمر است که دارای واحد گرم بر مول یا کیلوگرم بر مول می‌باشد.

یکی از مهم‌ترین خصوصیات پلیمرهای مصنوعی، که آنها را از مولکول‌های کوچک و ساده متمایز می‌سازد، این است که نمی‌توان برای یک پلیمر جرم مولی دقیق تعیین کرد. واقعیت این است که طول زنجیر در یک واکنش پلیمر شدن به وسیله عوامل کاملاً شانسی یا تصادفی تعیین می‌شود. طول زنجیر در یک واکنش تراکمی به فراهم بودن یک گروه فعال بستگی دارد، در حالی که در یک واکنش افزایشی به طول عمر حامل‌کننده زنجیر وابسته است. لذا محصول به دلیل تصادفی بودن فرایند رشد، مخلوطی از زنجیرها با طول‌های متفاوت خواهد بود.

پارامتری که اغلب برای توصیف اندازه یک مولکول پلیمری به کار می‌رود عبارت است از درجه پلیمر شدن<sup>۲</sup>، که تعداد واحدهای شیمیایی تکرارشونده در زنجیره پلیمر را بیان می‌کند،  $X = M/m$  که در اینجا،  $X$ ، درجه پلیمر شدن،  $m$ ، جرم مولی واحدهای ساختمانی پلیمر (معمولاً جرم مولی مونومر) و  $M$ ، جرم مولی پلیمر می‌باشد [۲].

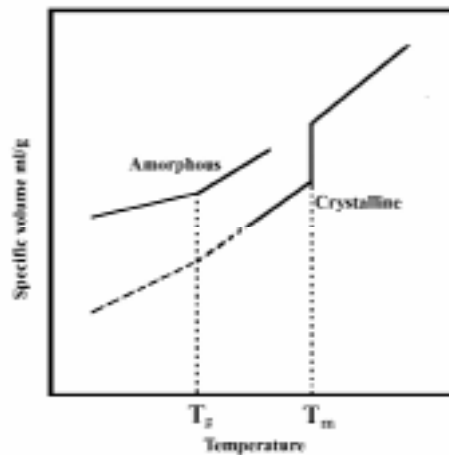
1- Van der waal

2- Degree of Polymerization = DP

### ۵-۱- تبدیل‌های گرمایی

پلیمرها را با دو نوع عمده از دماهای تبدیل می‌توان مشخص کرد: دمای ذوب بلورین ( $T_m$ )<sup>۱</sup> و دمای تبدیل شیشه‌ای ( $T_g$ )<sup>۲</sup>. دمای ذوب بلورین، دمای ذوب دامنه‌های بلورین از یک نمونه پلیمر می‌باشد. دمای تبدیل شیشه‌ای، دمایی است که طی آن دامنه‌های بی‌شکل از یک پلیمر، خواص مشخص حالت شیشه‌ای یعنی شکنندگی، سرسختی و صلیبیت را به خود می‌گیرند. تفاوت بین این دو تبدیل گرمایی را می‌توان به وضوح با در نظر گرفتن تغییراتی که به هنگام سرد کردن یک پلیمر مایع به وجود می‌آید فهمید. به هنگام سرد شدن انرژی انتقالی<sup>۳</sup>، چرخشی<sup>۴</sup> و ارتعاشی<sup>۵</sup> مولکول‌های پلیمر کاهش می‌یابد. هنگامی که انرژی کل مولکول‌ها به مقداری برسد که انرژی‌های انتقالی و چرخشی صفر شوند تبلور ممکن می‌شود. اگر تقارن خاص مورد نیاز برآورده شود مولکول‌ها قابلیت تراکم در یک آرایه شبکه‌ای منظم را خواهند داشت و تبلور در این هنگام اتفاق می‌افتد. دمایی که این فرایند در آن انجام می‌گیرد،  $T_m$  است. با این وجود تقارن مورد نیاز جهت تبلور برآورده نخواهد شد. اگر تقارن لازم برآورده نشود، امکان تبلور وجود نخواهد داشت، اما کاهش انرژی مولکول‌ها با کاهش دما ادامه می‌یابد. دمایی که نهایتاً بدان خواهیم رسید،  $T_g$  است. در این دما، حرکات موجی زنجیرهای پلیمر به علت قطع چرخش‌های پیوندی متوقف می‌شوند.

پلیمرهای کاملاً بی‌شکل<sup>۶</sup> فقط  $T_g$  را نشان می‌دهند، و یک پلیمر کاملاً بلورین<sup>۷</sup>، در صورت وجود داشتن، فقط  $T_m$  را نشان خواهد داد. در پلیمرهای نیم‌بلورین هر دو دمای ذوب بلورین و تبدیل شیشه‌ای دیده می‌شوند. به راحتی می‌توان با تغییر در خواصی چون حجم ویژه و ظرفیت حرارتی، این دو تبدیل گرمایی را اندازه‌گیری کرد. در شکل ۱-۱ تغییرات حجم ویژه با دما برای دو پلیمر کاملاً بی‌شکل و کاملاً بلورین نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: تعیین دماهای تبدیل شیشه‌ای و ذوب بلورین توسط تغییرات در حجم ویژه [۳]

- 1- Crystalline Melting temperature
- 2- Glass Transition temperature
- 3- Transition
- 4- Rotation
- 5- Vibration
- 6- Amorphous
- 7- Crystalline

### ۱-۵-۱- عوامل مؤثر بر دماهای تبدیل

عموماً این دو تبدیل به طور یکسان، توسط تقارن مولکولی، صلیبیت ساختار و نیروهای جانبی زنجیرهای پلیمر تحت تاثیر قرار می‌گیرند. هر چه نیروهای جانبی قوی‌تر باشند (به علت قطبیت زیاد و پیوند هیدروژنی) نیروهای بلورین هم قوی‌تر می‌شوند و این اعمال موجب نیاز به دماهای بالا جهت ذوب می‌گردد. همچنین هر چه نیروهای جانبی قوی‌تر باشد، باعث کاهش در تحرک زنجیرهای پلیمر بی‌شکل می‌شود که این خود منجر به مقادیر بالای  $T_g$  خواهد شد. کاهش تحرک زنجیرهای پلیمر، افزایش صلیبیت زنجیر را به دنبال دارد و وقتی زنجیر شامل چندین استخلاف مانند پلی (متیل متاکریلات)، پلی تترافلورواتیلن و یا استخلاف‌های حجیم نظیر پلی استایرن باشد، مقادیر بالای  $T_g$  را شاهد خواهیم بود. پلیمرهای بلورین که از چنین زنجیرهای صلبی حاصل شوند، دارای مقادیر  $T_m$  بالایی خواهند بود. وجود ساختار آروماتیکی در زنجیر اصلی یک پلیمر خصوصاً باعث افزایش بسیار زیاد صلیبیت زنجیر می‌شود. تقارن مولکولی زنجیرهای پلیمر نیز نقش مهمی در تعیین مقدار  $T_g$  و  $T_m$  ایفا می‌کند. پلیمرهایی با ساختار نامتقارن مثل پلی وینیل کلراید (PVC) و پلی پروپیلن در مقایسه با مورد متقارن خود که پلی وینیلیدن کلراید و ایزوبوتیلن هستند، از  $T_m$  و  $T_g$  بالاتری برخوردارند [۳].

به طور خلاصه عوامل زیر بر دمای انتقال شیشه مؤثرند:

- ۱- حضور گروه‌های متصل به شاخه اصلی پلیمر
  - ۲- حضور ساختارهای صلب در شاخه اصلی مولکول مانند گروه‌های فیلن
  - ۳- اتصالات عرضی
  - ۴- پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمر
  - ۵- جرم مولی نسبی که بر  $T_g$  مؤثر است (چون هر چه جرم مولی بالاتر باشد، تحرک مولکولی مشکل‌تر شده و محدودیت بیشتری در مقایسه با پلیمرهای دارای جرم مولی کم وجود خواهد داشت).
- اثر این عوامل مختلف می‌تواند در مقدار  $T_g$  برخی از پلیمرها مشاهده شود. تعدادی از این مقادیر در جدول ۱-۱ همراه با توضیح مختصر موارد مؤثر بر مقدار نسبی دمای انتقال، ارائه شده‌اند [۴].

جدول ۱-۱: دمای انتقال شیشه‌ای برخی از پلیمرها

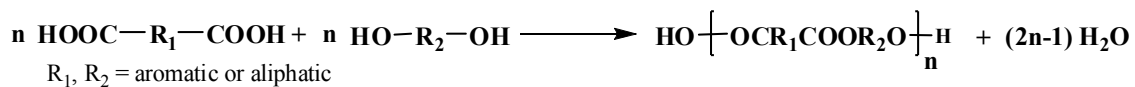
موارد مؤثر	$T_g(^{\circ}\text{C})$	پلیمر
زنجیر اصلی انعطاف پذیر	-۲۰	پلی (اتیلن)
جلوگیری گروه‌های $\text{CH}_3$ از چرخش آزاد	+۵	پلی (پروپیلن)
جاذبه قوی قطبی بین مولکولها	+۸۰	پلی وینیل کلراید
زنجیر اصلی بسیار سخت	+۱۱۵	پلی تترافلورواتیلن

### ۱-۶-۱- سنتز پلیمرها

معمولاً سنتز پلیمرها را به دو قسمت تقسیم می‌کنند. یکی پلیمر شدن رشد- مرحله‌ای که اغلب آن را پلیمر شدن تراکمی می‌گویند و معمولاً از طریق واکنش‌های تراکمی<sup>۱</sup> بین مولکول‌های چندعاملی انجام می‌گیرد. دسته دیگر پلیمر شدن افزایشی<sup>۲</sup> می‌باشد که در آن مولکول‌های مونومر با گذشت زمان به زنجیر در حال رشد اضافه می‌شوند و واکنش، محصول حذف نخواهد داشت.

#### ۱-۶-۱-۱- واکنش‌های تراکمی

برای تولید مولکول‌های پلیمر به وسیله پلیمر شدن رشد- مرحله‌ای به مولکول‌های مونومری نیاز است که از دو یا چند مکان قادر به انجام واکنش باشند واکنش بین یک دی‌اسید و یک دی‌ال تولید استری می‌نماید که هنوز دارای گروه‌های واکنش دهنده می‌باشد. این استر دارای یک گروه اسیدی در یک انتها و یک گروه هیدروکسیل در انتهای دیگر می‌باشد. به طوری که می‌تواند با مونومر دیگر یا مولکول‌های دیمر دیگر واکنش دهد و بدین صورت واکنش‌های تراکمی پیش می‌روند تا مولکول‌های طولیل پلیمر تشکیل شود. اگر مونومرها دارای گروه‌های عاملی بیشتر از دو باشند در این صورت ممکن است پلیمرهای شبکه‌ای تشکیل گردد. واکنش عمومی برای تولید یک پلی-استر از یک دی‌اسید و دی‌ال به صورت زیر است:



طرح (۱-۲): واکنش عمومی برای تولید یک پلی‌استر

در واکنش کلی اینطور تصور می‌شود که  $n$  مولکول دی‌اسید با  $n$  مولکول دی‌ال واکنش می‌دهند. در حقیقت ضروری است تا مخلوط مولی یکسان از دو واکنش دهنده به کار رود، در غیر این صورت پلیمری با جرم مولی پایین تولید می‌گردد. دستیابی به چنین شرایطی در آزمایشگاه و همچنین در صنعت خیلی مشکل است. یکی از راه‌های غلبه بر این مشکل، استفاده از هیدروکسی کربوکسیلیک اسید به عنوان مونومر می‌باشد. این مولکول  $\text{HOOC}-R-\text{OH}$ ، دارای یک گروه اسیدی در یک طرف و یک عامل هیدروکسی در انتهای دیگر می‌باشد. مزیت استفاده از آن‌ها این است که در صورتی که خالص باشند، تساوی تعداد گروه‌های عاملی تضمین می‌شود. عامل دیگری که می‌تواند بازدهی مولکول‌های طولیل پلیمر را کاهش دهد، حتی وقتی که تعداد گروه‌های عاملی برابر می‌باشند، تعادلی است که بین واکنش‌گرها و محصولات در ضمن واکنش‌های تراکمی به وجود می‌آید.

اگر غلظت محصولات تراکمی مانند آب زیاد شود، واکنش ممکن است متوقف شده و یا در جهت عکس پیش رود. معمولاً این مشکل را با خارج نمودن محصول حاصل از تراکم، برطرف می‌نمایند. همچنین سرعت واکنش‌های

1- Condensation Polymerization  
2- Addition Polymerization