



۲۹۹۱۱

۱۳۷۹ / ۲ / ۳۰



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

**سنتز پلیمرهای فعال نوری از طریق پلیمر شدن  
تراکمی مستقیم**

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

رضوان روحی پور فرد

استاد راهنما

دکتر شادپور ملک پور

6425

۱۳۷۸

۲۹۹۸۸



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی خانم رضوان روحی پور فرد

تحت عنوان

**سنتز پلیمرهای فعال نوری از طریق پلیمر شدن تراکمی مستقیم**

در تاریخ ۱۳۷۸/۱۱/۴ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهائی قرار گرفت.

دکتر شادپور ملک پور

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر عبدالرضا حاجی پور

۲- استاد مشاور پایان نامه

دکتر ایرج محمدپور

۳- استاد داور

دکتر عبدالحسین دباغ

۴- استاد داور

دکتر غلامعباس پارسافر

سرپرست تحصیلات تکمیلی

## تشکر و قدردانی

پس از سپاس خدا که آنرا بهای نعمتهایش کرده است و همواره و همیشه ایام لطف بی نهایت و دست هدایتگرش را شامل حال این حقیر نموده است، لازم می دانم از زحمات بی دریغ استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر شادپور ملک پور که در کلیه مراحل تکمیل پایان نامه مرا راهنمایی و یاری نمودند، صمیمانه تشکر و قدردانی کنم.

همچنین لازم می دانم از زحمات استاد مشاور جناب آقای دکتر عبدالرضا حاجی پور و استاد داور جناب آقای دکتر ایرج محمدپور که در تنظیم و مطالعه این پایان نامه مرا راهنمایی نمودند، تقدیر و تشکر نمایم.

از زحمات کلیه اساتید گرامی و کارکنان با وفای دانشکده شیمی که در انجام این پروژه مرا یاری نمودند، بسیار سپاسگزارم. و صمیمانه ترین سپاس ها را تقدیم کلیه دوستانی می نمایم که در تمامی مراحل با همکاری صمیمانه و محبتشان اینجانب را یاری کردند.

رضوان روحی پور فرد

بهمن ماه ۱۳۷۸

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

## تقدیم به

روان پاک پدرم،  
مادرم که با عشق

خواهرانم که با تشویق  
برادرانم که با رهنمود

مرا در این راه یاری دادند.

## فهرست

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- تاریخچه پلیمر ..... ۱
- ۲-۱- مروری بر انواع پلیمر ..... ۴
- ۳-۱- تکنیکهای سنتز پلیمرها ..... ۸
- ۱-۳-۱- روش ذوب ..... ۸
- ۲-۳-۱- روش محلول ..... ۹
- ۳-۳-۱- روش سطح میانی دو فاز ..... ۹
- ۴-۳-۱- پلیمر شدن تراکمی مستقیم ..... ۱۱
- ۴-۱- پلی (آمید-ایمید)ها ..... ۱۳
- ۵-۱- سنتز پلی (آمید-ایمید)ها ..... ۱۴
- ۱-۵-۱- تهیه پلی (آمید-ایمید) بر اساس ۶و۲- ..... ۱۴
- ۴-۱- تری ملیتایمیدو فنوکسی (نفتالن و دی آمینهای آروماتیک ..... ۱۵
- ۲-۵-۱- تهیه پلی (آمید-ایمید) از ۴و۱- بیس ..... ۱۵
- ۴-۱- تری ملیتایمیدو فنوکسی)-۲- ترسیو بوتیل بنزن با دی آمینهای گوناگون ..... ۱۹
- ۳-۵-۱- تهیه پلی (آمید-ایمید)ها از ۵و۲- بیس ..... ۱۹
- ۴-۱- تری ملیتایمیدو فنیل)-۳و۴- دی فنیل تیوفن و دی آمینهای آروماتیک گوناگون ..... ۲۲
- ۴-۵-۱- تهیه پلی (آمید-ایمید)ها بر مبنای انیدریدهای تری کربوکسیلیک ..... ۲۲
- اسید شامل گروههای آریلوکسی ..... ۲۵
- ۵-۵-۱- تهیه پلی (آمید-ایمید)های ناشی از ۷و۲- بیس (۴- آمینو فنوکسی) ..... ۲۵
- نفتالن و بیس (تری ملیتایمید) های گوناگون ..... ۲۸
- ۶-۱- پلیمرهای فعال نوری ..... ۳۰
- ۷-۱- هدف ..... ۳۴

## فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳۵-۱-۲- تهیه ۱، ۲، ۴- بنزن تری کربوگسیلیک انیدرید .....  
۳۷-۲-۲- سنتز N- تری ملیتایمیدو L- لوسین .....  
۴۱-۳-۲- سنتز N- تری ملیتایمیدو L- لوسین کلراید .....  
۴۳-۲-۴- تهیه پلی (آمید-ایمید)ها از واکنش بین دی اسید کلراید با دی آمینهای گوناگون .....  
۵۰-۲-۵- تهیه پلی (آمید-ایمید) با استفاده از امواج ریز موج .....  
۵۲-۲-۶- تهیه پلی (آمید-ایمید) با استفاده از پلیمر شدن تراکمی مستقیم .....  
۵۴-۲-۶-۱- شناسایی پلیمر .....  
۶۳-۲-۶-۲- خواص گرمایی

### فصل سوم: بخش تجربی

- ۶۷-۱-۳- دستگاهها .....  
۶۸-۲-۳- مواد .....  
۶۸-۳-۳- خالص سازی مواد و حلالها .....  
۶۸-۱-۳-۳- خالص سازی دی آمینها .....  
۶۸-۲-۳-۳- خشک کردن DMAc (N,N- دی متیل استامید) .....  
۶۹-۳-۳-۳- خشک کردن NMP (N-متیل ۲- پیرولیدون) .....  
۶۹-۲-۴-۳- تهیه ۱، ۲، ۴- بنزن تری کربوکسیلیک انیدرید .....  
۷۰-۳-۵- سنتز مونومر .....  
۷۰-۱-۵-۳- تهیه N- تری ملیتیل ایمیدو L- لوسین .....  
۷۱-۲-۵-۳- تهیه N- تری ملیتیل ایمیدو L- لوسین کلراید .....  
۷۲-۳-۶- سنتز پلیمرها با استفاده از سه روش .....  
۷۲-۱-۶-۳- روش محلول .....  
۷۴-۲-۶-۳- روش تابش امواج ریز موج .....  
۷۴-۳-۶-۳- روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم .....  
۷۹- نتیجه گیری .....  
۸۰- مراجع



## چکیده:

ترکیب N- تری ملیتیایمیدو - L- لوسین (۴) از واکنش بین تری ملیتیک انیدرید (۲) با L- لوسین (۳) ، در حلال تولوئن و در حضور تری اتیل آمین در شرایط رفلکس تهیه شد. این ترکیب بعنوان یک مونومر جدید فعال نوری برای ساخت پلی (آمید-ایمید) های جدید ، توسط سه روش محلول ، امواج ریز موج و پلیمر شدن تراکمی مستقیم استفاده شد. شرایط واکنش (بعنوان مثال : زمان واکنش، دما و اثر چندین کاتالیزور) برای هر سه روش بهینه شده است. در روش محلول و امواج ریز موج ، پلی (آمید-ایمید) ها ، از واکنش مونومر فعال نوری ایمید - دی اسید کلراید (۵) با دی آمینهای گوناگون (۶a-b) به ترتیب در حلالهای N-متیل ۲-پیرولیدون و ارتوکرزول تهیه شدند. پلی (آمید - ایمید) های حاصل با راندمان متوسط، دارای ویسکوزیته ذاتی ۰/۱۸ - ۰/۱۰ دسی لیتر بر گرم می باشند. در روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم ، مونومر فعال نوری ایمید - دی اسید (۴) با دی آمینهای مختلف (۹a-b) در محیط شامل تری فنیل فسفیت ، N- متیل پیرولیدون ، پیریدین و کلسیم کلراید، در دمای ۱۱۰-۱۳۰ درجه سانتی گراد واکنش داده شد. پلی (آمید-ایمید) های جدید با راندمان بالا و ویسکوزیته ذاتی ۰/۲۰-۰/۵۰ دسی لیتر بر گرم بدست آمد. این پلیمرها مقاوم در برابر حرارت و فعال نوری هستند. همه ترکیبهای فوق بوسیله اسپکتروسکوپی IR، آنالیز عنصری شناسائی شده اند.

## فصل اول

### مقدمه:

#### ۱-۱ تاریخچه پلیمر

تا زمانیکه وهلر<sup>۱</sup>، در سال ۱۸۲۸، اوره را از ترکیبهای معدنی سنتز کرد، پیشرفت کمی در شیمی آلی صورت گرفته بود، از آن موقع کیمیا گران تبدیل فلزات بازی به طلا را تأیید کردند. علیرغم این کشف مهم، تا سال ۱۸۵۰ پیشرفت کمی در شیمی آلی صورت گرفته بود، تا وقتی که ککوله<sup>۲</sup>، روشی برای ساختارهای ملکولی ارائه داد.

دانشمندان پلیمر همیشه قبل از پیشرفت علم، علاقه قابل توجهی برای کشفهای تجربی نشان داده اند. بنابراین چارلز<sup>۳</sup> ونلسون گودیر<sup>۴</sup> لاستیک طبیعی را از یک ترمو پلاستیک<sup>۵</sup> چسبنده به الاستومر<sup>۶</sup> مفید و پلاستیک ترموست<sup>۷</sup>، به ترتیب با حرارت دادن آن با مقادیر کم و زیاد سولفور تغییر شکل دادند، همچنین، اسکونبین<sup>۸</sup>، سلولز را با نیتریک اسید واکنش داد، و منارد<sup>۹</sup>، در سال ۱۸۴۶،

1. Wohler
3. Charles
5. Thermoplastic
7. Thermoset
9. Menard

2. Kekule
4. Nelson Goodyear
6. Elastomer
8. Schonbein

کلودیون<sup>۱</sup> را به وسیله حل کردن سلولز نیترات در مخلوطی از اتانول و دی اتیل اتر تهیه کرد. کلودیون بعنوان، مایع گچ ساختمان استفاده می شد.

در حالیکه ، بیشتر کشفهای اولیه تجربی بودند، ممکن است برای توضیح دادن تعدادی از واژه های علمی و تئوری در علم پلیمر جدید استفاده شوند. این موضوع قابل توجه است که همه مخترعین، از جمله انسانهای اولیه، یک پلیمر طبیعی بوجود آمده، را به یک محصول مفید تر تبدیل می کردند. بنابراین چارلز گودیر<sup>۲</sup>، لاستیک طبیعی ترمو پلاستیک، که به آسانی در برابر حرارت نرم می شد، را به محصول مقاومتر در برابر حرارت تبدیل کرد، این عمل با استفاده از سولفور صورت گرفت، بدین صورت که سولفور یک سری اتصالات عرضی در بین زنجیرهای طویل پلی ایزوپرن بوجود می آورد.

نلسون گودیر ، با استفاده از سولفور به منظور ایجاد اتصالات عرضی در بین زنجیرهای پلی ایزوپرن، محصولی تولید کرد، که بجای ترموپلاست، به ترمو ست دست یافت. ترمو پلاستیکها، ملکولهای دو بعدی هستند که با حرارت دادن نرم می شوند و با سرد کردن به حالت اولیه بر می گرداند، در حالیکه پلاستیکهای ترموست سه بعدی هستند و به وسیله حرارت تغییر شکل نمی دهند. در سال ۱۸۶۰، برای اولین بار الیگومر<sup>۳</sup> اتیلن گلیکول تهیه و ساختار آن شناسایی شد. هرمن اشتادینگر<sup>۴</sup> در سال ۱۹۲۰، اساس علم پلیمر جدید را، با ثابت کردن این موضوع که پلیمرهای طبیعی و سنتزی بصورت انباشته، همانند کلونیدها و یا ترکیبهای حلقوی شبیه سیکلوهگزان نبوده، بلکه زنجیر طویلی از مولکولها ، با گروههای انتهایی هستند، پایه گذاری کرد.

1. Collodion  
3. Oligomer

2. Charles Goodyear  
4. Hermann Schtaudinger

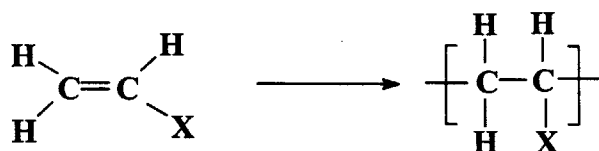
در سال ۱۹۲۸، میرا<sup>۱</sup> و مارک<sup>۲</sup> با استفاده از روش X-ray، ابعاد کریستالها را در سلولز و لاستیک طبیعی اندازه گیری کردند. در همان سال کاروترز<sup>۳</sup> پلی استر و پلی آمیدها را سنتز و شناسایی کرد. دانشمندان پلیمر در سال ۱۹۳۰ به این نتیجه رسیدند که پلیمرها، زنجیرهائی از ملکولها می باشند، و ویسکوز شدن محلول ماکرو مولکولها وابسته به شکل و اندازه مولکولها در محلول هست. با توجه به این واقعیت که تولید پلیمرها در مقیاس بالا با آغاز جنگ جهانی دوم شدت گرفت، می توان به این موضوع پی برد که تولید این محصولات ضروری وابسته به مفاهیمی می باشد که توسط اشتادینگر، کاروترز، مارک و سایر دانشمندان توسعه داده شده بود.

توسعه تکنولوژی پلیمر از سال ۱۹۴۰ به شدت رو به رشد بوده است، بطوریکه امروزه از لحاظ تئوری نیز پیشرفت خوبی داشته است و صرفاً بصورت تجربی نیست [۱].

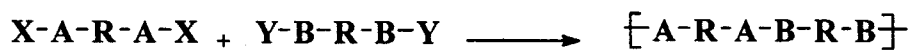
پلیمرهای مصنوعی از ترکیبهای با وزن ملکولی پایین، در اثر واکنشهای پلیمر شدن افزایشی و پلیمر شدن تراکمی مستقیم و همچنین در اثر تبدیل شیمیایی سایر پلیمرهای مصنوعی و طبیعی تهیه می شوند.

### ۲-۱ مروری بر انواع پلیمرها

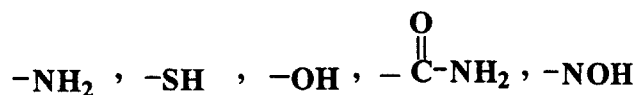
واژه های پلیمر شدن تراکمی و افزایشی اولین بار توسط کاروترز، بر مبنای شباهتها و تفاوتهای واحدهای تکرار شونده پیشنهاد شد. یک پلیمر افزایشی دارای اتمهای مشابهی در واحد تکرار شونده است، بطوریکه اتمها در ساختار اصلی پلیمر اصولاً کربن است.

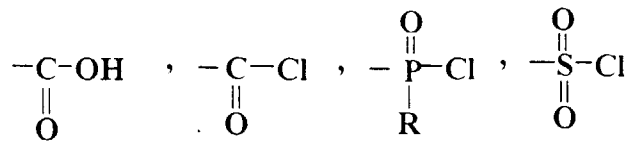


پلیمرهای تراکمی بعلت تشکیل محصولات جانبی در طی فرایند پلیمر شدن، شامل مجموعه ای از اتمها در واحد تکرار شونده پلیمر می باشد، که اصولاً ساختار اصلی پلیمر شامل اتمهای با بیشتر از یک نوع عنصر است.

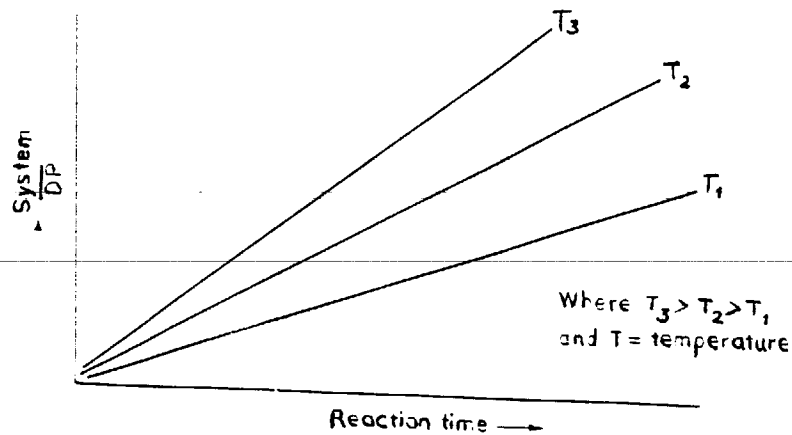


جائیکه A-X می تواند

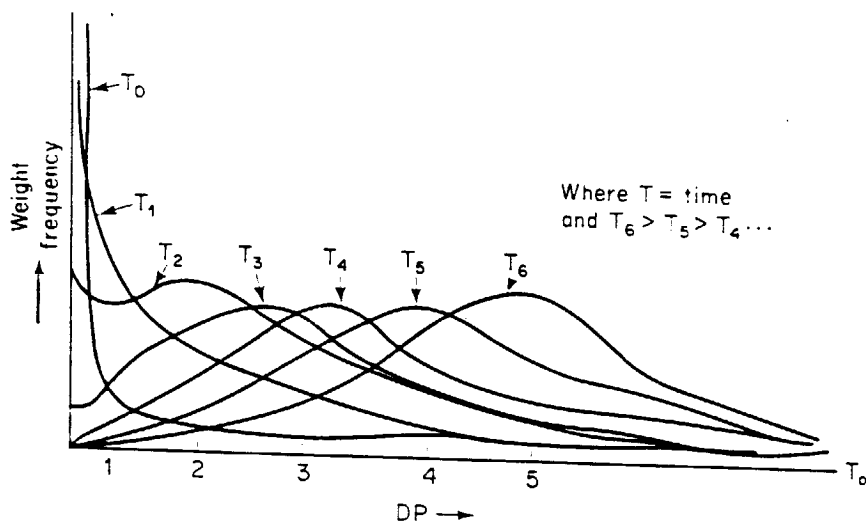




در پلیمر شدن مرحله ای که در برگیرنده پلیمر شدن تراکمی است، وزن ملکولی به آهستگی با گذشت زمان، افزایش می یابد. مصرف مونومرها، بدون هیچگونه افزایشی در طول زنجیر صورت می گیرد، تا مرحله ای که واکنش به سمت واکنش کل زنجیرها با یکدیگر پیشرفت کند. وزن مولکولی کل سیستم به آهستگی در هر مرحله افزایش می یابد. شکل های (۱-۱) و (۲-۱)، رشد مرحله ای را بعنوان تابعی از زمان واکنش و در دمای واکنش نشان می دهد.



شکل (۱-۱) وزن ملکولی سیستم برای واکنش مرحله ای بعنوان تابعی از زمان و دمای واکنش



شکل (۲-۱) توزیع وزن مولکولی برای واکنش مرحله ای بعنوان تابعی از مقدار واکنش

در پلیمر شدن زنجیری یا عبارتی همان پلیمر شدن افزایشی، برای شروع رشد زنجیر به یک آغازگر نیاز است. بعنوان مثال آغازگر مولکولهای استیرن یک رادیکال آزاد  $R$  می باشد. پیشرفت واکنش را به وسیله مراحل زیر می توان خلاصه کرد.