PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

دانشکده شیمی

گروه شیمی آلی و بیوشیمی

پایاننامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

عنوان

تهیه پلیمرهای عامل دار بر پایه پلی اتیلن گلیکول به روش عاری از حلال

با استفاده از امواج مایکروویو

استادان راهنما

دکتر ناصر ارسلانی

دکتر حسن نمازی

استادان مشاور

دکتر علی اکبر انتظامی

دکتر عزیز شهریسا

پژوهشگر

پروین زارع

بهمن 86

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

نام خانوادگی دانشجو: زارع **نام**: پروین

عنوان پایان نامه: تهیه پلیمرهای عامل دار بر پایه پلی اتیلن گلیکول به روش عاری از حلال با استفاده از از امواج مایکروویو

استادان راهنما: دکتر ناصر ارسلانی – دکتر حسن نمازی

استادان مشاور: دکتر علی اکبر انتظامی - دکتر عزیز شهریسا

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته**: شیمی **گرایش**: آلی **دانشگاه**: تبریز

دانشکده: شیمی **تاریخ فارغ التحصیلی**: بهمن 86 **تعداد صفحه**: 85

واژه‌های کلیدی: تله چلیک، پلی اتیلن گلیکول،ایمیدازولیوم، مایع یونی، اکسازولین، مایکروویو، عاری از حلال

چکیده:

تله چلیک ها ترکیباتی هستند که دارای گروه های عاملی در دو انتهای مولکول می باشند. از جمله چنین ترکیباتی می توان به تله چلیک های بر پایه پلی اتیلن گلیکول اشاره کرد که به واسطه کاربرد های بسیاری که چه در زمینه های علمی- تحقیقاتی و چه در زمینه صنعت دارا هستند، از اهمیت به سزایی برخوردارند. اما اغلب این کاربردها نیازمند گروه های ویژه ای است. بنابراین اصلاح این تر کیبات مهمترین نیاز برای استفاده عملی از تله چلیک های بنیادی همچون پلی اتیلن گلیکول است.

در این کار پژوهشی گروه های انتهایی پلی اتیلن گلیکول های با جرم مولکولی مختلف، با استفاده از انرژی مایکروویو و در محیط عاری از حلال با واکنش گر های متیل ایمیدازول و αوαوα-تریس(هیدروکسی متیل) متیل آمین وارد واکنش شده است. به این ترتیب پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) که یک مایع یونی است و نیز پلی اتیلن گلیکول بیس (اکسازولین) در مدت زمان بسیار کوتاه، با بازده بالا و بدون نیاز به حلال تهیه شده است. ترکیب های مذکور با استفاده از روش های اسپکتروسکوپی همچون FT-IR و ^1H NMR شناسایی شده اند. همچنین تاثیر توان و زمان تابش مایکروویو بر روی بهره واکنش بررسی شده است.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

تقدیم به

پدر و مادرم

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

با تشکر از

اساتید راهنمای ارجمندم

جناب آقای دکتر ارسلانی

و

جناب آقای دکتر نمازی

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

با تقدیر و تشکر از:

- اساتید راهنمای گرامی ام:

جناب آقای دکتر ناصر ارسلانی که سرپرستی این پایان نامه را بر عهده داشتند و همواره از راهنمایی های ایشان بهره برده ام.

جناب آقای دکتر حسن نمازی که در طول دوران تحصیل همواره از راهنمایی های علمی و اخلاقی ایشان بهره مند شده ام.

- اساتید مشاور بزرگوارم:

جناب آقای دکتر علی اکبر انتظامی که در طول دوران تحصیل همواره مرا مورد لطف و راهنمایی های ارزنده خویش قرار داده اند.

جناب آقای دکتر عزیز شهریسا که در طول دوران تحصیل همواره از نصایح و راهنمایی های ایشان بهره مند گشته ام.

- استاد ارجمندم جناب آقای دکتر کاظم دیندار صفا، مدیریت محترم گروه شیمی آلی، که امر داوری این پایان نامه را برعهده داشتند و زحمات بسیاری را برای بنده متحمل شده اند.
- کلیه اساتید دانشکده شیمی به ویژه اساتید محترم گروه شیمی آلی که در دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد از محضر ایشان بهره برده ام.
- ریاست محترم دانشکده شیمی جناب آقای دکتر مجیدی، معاونت محترم پژوهشی جناب آقای دکتر نیائی و معاونت محترم آموزشی جناب آقای دکتر خاندار
- همکاران و دوستان عزیزم در آزمایشگاه، آقایان: کیانی، فتاحی، گوگانیان، ولی زاده و خانمها: راخ، صالحی، قاسمی، لک و حامدفر
- کادر آموزشی دانشکده، کتابخانه، آزمایشگاه خدماتی و NMR، دبیرخانه، زیراکس، انبار مواد، امور پژوهشی، نگهبانی و خدمات دانشکده شیمی

و تمامی کسانی که در طول دوران تحصیل به نحوی مرا مساعدت نموده اند.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول : بررسی منابع

1-1- مقدمه 1
2-1- شیمی سبز 2
3-1- شرایط عاری از حلال 4
1-3-1- تعریف 4
2-3-1- سنتز ترکیبات آلی تحت شرایط عاری از حلال 4
4-1- مایکروویو 6
1-4-1- تعریف 6
2-4-1- مکانیسم گرمایش توسط مایکروویو 6
3-4-1- مزایای استفاده از مایکروویو 8
4-4-1- رآکتورهای مایکروویو بکار رفته در سنتز ترکیبات آلی 9
5-4-1- کاربرد مایکروویو در سنتز ترکیبات آلی 10
1-5-4-1- تشکیل پیوند C-N؛ مایعات یونی، ویژگی ها و کابردها 11
2-5-4-1- تشکیل پیوند C-C؛ اکسازولین، ویژگی ها و کابردها 14
5-4-1- کاربرد مایکروویو در سنتز پلیمرها 17
5-1- پلیمرهای تله چلیک 18
1-5-1- پلی اتیلن گلیکول 18
2-5-1- حلالیت 19
3-5-1- فاکتورهای ایمنی 19
4-5-1- کاربردها 20
6-1- هدف از کار پژوهشی 21

فصل دوم : مواد و روشها

1-2- دستگاه های مورد استفاده 22
2-2- مواد و حلال های مصرفی 22

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

فهرست مطالب

عنوان صفحه

2-3- خشک کردن و خالص سازی مواد مصرفی 23
2-3-1- خشک کردن تولوئن 23
2-3-2- خشک کردن دی کلرومتان 23
2-3-3- خشک کردن دی اتیل اتر 23
2-3-2- خالص سازی تیونیل کلرید 23
2-4- تهیه دی کلرو پلی اتیلن گلیکول 1000 24
2-5- تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 1000 25
2-5-1- تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 1000 در توان های تابشی مختلف 26
2-5-2- تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 1000 در زمان های مختلف تحت توان تابشی 300 وات 26
2-5-3- تعیین بهره واکنش تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 1000 تحت توان تابشی بهینه 27
2-5-4- حلالیت 28
2-6- تهیه دی کلرو پلی اتیلن گلیکول با 600 29
2-7- تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 600 30
2-7-1- تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید)600 در توان های تابشی مختلف.....31
2-7-2- تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 600 در زمان های مختلف تحت توان تابشی 300 وات 31
2-7-3- تعیین بهره واکنش تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 600 تحت توان تابشی بهینه 31
2-7-4- حلالیت.....32
2-8- تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (اکسازولین) 600 33
2-8-1- تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (اکسازولین) 600 در توان های تابشی مختلف.....34
2-8-2- تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (اکسازولین) 600 در زمان های مختلف تحت توان تابشی 600 وات 34

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

2-8-3- تعیین بهره واکنش تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (اکسازولین) 600 تحت توان تابشی بهینه 35
2-8-4- حلالیت.....36

فصل سوم : نتایج و بحث

3-1- تهیه پلی اتیلن گلیکول 1000 بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 37
3-1-1- واکنش تهیه دی کلرو پلی اتیلن گلیکول 1000 37
3-1-1-1 - بررسی طیف سنجی FT-IR 37
3-1-2-1- بررسی طیف سنجی ^{1}H NMR 40
3-1-2- واکنش تهیه پلی اتیلن گلیکول 1000 بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 40
3-1-2-1 - بررسی طیف سنجی FT-IR 42
3-1-2-2- بررسی طیف سنجی ^{1}H NMR 45
3-1-2-3- بررسی حلالیت 48
3-1-2-4 بررسی اثر توان تابشی 49
3-1-2-5- بررسی اثر زمان 49
3-1-2-6- بررسی بهره واکنش در شرایط بهینه.....50
3-1-2-7- نتایج آنالیز عنصری 51
3-2- تهیه پلی اتیلن گلیکول 600 بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 53
3-2-1- واکنش تهیه دی کلرو پلی اتیلن گلیکول 600 53
3-2-1-1- بررسی طیف سنجی FT-IR 53
3-2-2- واکنش تهیه پلی اتیلن گلیکول 600 بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 55
3-2-2-1- بررسی طیف سنجی FT-IR 56
3-2-2-2- بررسی طیف سنجی ^{1}H NMR 56
3-2-2-3- بررسی حلالیت 60
3-2-2-4 بررسی اثر توان تابشی 61
3-2-2-5- بررسی اثر زمان 62

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

3-2-2-6- بررسی بهره واکنش در شرایط بهینه 62
3-2-2-7- نتایج آنالیز عنصری 63
3-3- تهیه پلی اتیلن گلیکول 600 بیس (اکسازولین) 65
3-3-1- واکنش تهیه پلی اتیلن گلیکول 600 بیس (اکسازولین) 65
3-3-2- بررسی طیف سنجی FT-IR 67
3-3-3- بررسی طیف سنجی ^{1}H NMR 71
3-3-4- بررسی حلالیت 75
3-3-5- بررسی اثر توان تابشی 76
3-3-6- بررسی اثر زمان 77
3-3-7- بررسی بهره واکنش در شرایط بهینه 77
3-3-8- نتایج آنالیز عنصری 78
نتیجه گیری 80
پیشنهادات 81
منابع 82

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

عنوان **صفحه**

شکلها

شکل 1-1- انواعی از مایعات یونی بر پایه متیل ایمیدازولیوم 11
شکل 1-2- انواع واکنش هایی که به تهیه اکسازولین می انجامند 14
شکل 1-3- شمای واکنش و انواع اکسازولین های تهیه شده با استفاده از مایکروویو 15
شکل 3-1- واکنش مربوط به تهیه دی کلرو پلی اتیلن گلیکول 37
شکل 3-2- طیف FT-IR ترکیب پلی اتیلن گلیکول 38
شکل 3-3- طیف FT-IR ترکیب دی کلرو پلی اتیلن گلیکول 39
شکل 3-4- طیف ^{1}H NMR ترکیب دی کلرو پلی اتیلن گلیکول 41
شکل 3-5- واکنش تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید).....42
شکل 3-6- طیف FT-IR ترکیب پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید).....43
شکل 3-7- مقایسه طیف های FT-IR 44
شکل 3-8- طیف ^{1}H NMR ترکیب پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 46
شکل 3-9- طیف ^{1}H NMR ترکیب متیل ایمیدازول 47
شکل 3-10- واکنش مربوط به تهیه دی کلرو پلی اتیلن گلیکول 53
شکل 3-11- طیف FT-IR ترکیب دی کلرو پلی اتیلن گلیکول 54
شکل 3-12- واکنش تهیه پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 55
شکل 3-12- طیف FT-IR ترکیب پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 57
شکل 3-13- مقایسه طیف های FT-IR 58
شکل3-15- طیف ^{1}H NMR ترکیب پلی اتیلن گلیکول بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید).....59
شکل 3-16- واکنش تهیه پلی اتیلن گلیکول با گروه های انتهایی حاوی اکسازولین 65
شکل 3-17- مکانیسم تشکیل حلقه اکسازولین 66
شکل 3-18- طیف FT-IR ترکیب پلی اتیلن گلیکول دی اسید 68
شکل 3-19- طیف FT-IR ترکیب پلی اتیلن گلیکول بیس (اکسازولین) 69
شکل 3-20- مقایسه طیف های FT-IR 70
شکل 3-21- طیف ^{1}H NMR ترکیب پلی اتیلن گلیکول بیس (اکسازولین).....72
شکل3-22- طیف ^{1}H NMR ترکیب پلی اتیلن گلیکول دی اسید 73
شکل 3-23- طیف ^{1}H NMR ترکیب از αوαوα- تریس(هیدروکسی متیل) متیل آمین 74

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

عنوان **صفحه**

جدولها

جدول 3-1- بررسی حلالیت MIM، $PEGCl_2$ و PEGBMIM 48
جدول 3-2- بهره تهیه پلی اتیلن گلیکول 1000 بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید).....50
جدول 3-3- نتایج آنالیز عنصری پلی اتیلن گلیکول 1000 بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 51
جدول 3-4- بررسی حلالیت MIM، $PEGCl_2$ و PEGBMIM 60
جدول 3-5- بهره تهیه پلی اتیلن گلیکول 600 بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید) 63
جدول 3-6- نتایج آنالیز عنصری پلی اتیلن گلیکول 600 بیس (متیل ایمیدازولیوم کلرید).....64
جدول 3-7- بررسی حلالیت THMMA، PEGDA و PEGBOX.....75
جدول 3-8- بهره تهیه پلی اتیلن گلیکول 600 بیس (اکسازولین).....78
جدول 3-9- نتایج آنالیز عنصری پلی اتیلن گلیکول 600 بیس (اکسازولین) 79

اختصارات

$PEGCl_2$: dichloro poly(ethylene glycol)

PEGBMIM: poly(ethylene glycol) bis(3-methylimidazolium chloride)

PEGBOX: poly(ethylene glycol) bis(2-oxazoline)

THMMA: α,α,α-tris(hydroxymethyl)methylamine

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

فصل اول

بررسی منابع

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

فصل دوم

مواد و روش ها

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

فصل سوم

نتایج و بحث

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

1-1- مقدمه

کشف و توسعه روش های سنتز پاک تر به منظور حفظ محیط زیست که عمده ترین نیاز دنیای امروزی است، مهمترین هدف «شیمی سبز» می باشد. از میان جنبه های مختلف شیمی سبز، کاهش یا جایگزینی حلال های آلی سمی در محیط واکنش از اهمیت بالایی برخوردار است. استفاده از مقادیر بالای این حلال ها در واکنش های شیمیایی هم از نظر اقتصادی و هم از نظر زیست محیطی نتایج زیان باری را به همراه می آورد. بنابراین سنتز ترکیبات آلی با استفاده از روش های عاری از حلال نه تنها منجر به سهولت انجام واکنش می شوند بلکه از هدر رفتن حلال ها و خطرات ناشی از سمیت آنها نیز جلوگیری می کنند [1].

از طرف دیگر سنتز ترکیبات با استفاده از روش های حرارتی، کند و زمان بر هستند و اغلب نیز در اثر حرارت زیاد منجر به تجزیه ماده اولیه و محصول می شوند. استفاده از انرژی امواج مایکروویو در سنتز ترکیبات آلی که از 1970 رواج یافت نه تنها زمان واکنش را از چندین ساعت به چندین دقیقه کاهش می دهد بلکه منجر به افزایش انتخابگری و بهره واکنش نیز می شود. بنابراین سنتز ترکیبات در محیط عاری از حلال و با استفاده از انرژی امواج مایکروویو منجر به تولید سریع، آسان و ارزان محصول تحت شرایط ایمن و کم خطر برای محیط زیست می شود [2].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

2-1- شیمی سبز

در دهه 1990 نگرشی علمی در ارتباط با مسایل زیست محیطی به تدریج جـایگزین روش هـای قدیمی نظارت بر اجرای اصول حفاظت از محیط زیست گردید. این نگرش نوین کـه "شـیمی سـبز" نامیده می شود خود بخشی از یک بحث کلی تر با نام صنعت سبز می باشد.

"شیمی سبز" عبارت است از کاربرد علم شیمی در کاهش یـا جلـوگیری از ایجـاد آلاینـده هـای زیست محیطی ناشی از فرآیندهای شیمیایی یا محصولات آنها. هدف شیمی سبز توسعه روشی اسـت که به کمک آن شیمیدانان می توانند با کاهش یا جلـوگیری از مـصرف و تولیـد مـواد سـمی در طـی فرآیندهای شیمیایی به حفظ سلامت بشر و استانداردهای زیست محیطی کمک کنند.

عبارت "شیمی سبز" که برای اولین بار توسط سازمان حفاظت از محیط زیـست ایـالات متحـده به کار گرفته شد، از یک دهه قبل با جدی تر شدن مسئله آلودگی هـوا در کـشورها ی صـنعتی مـورد توجه قرار گرفت. تعریف اولیه ای که از این عبارت صورت گرفته و حتی امروزه نیز به طور گـسترده ای مورد استفاده است، شیمی سبز را به صورت مجموعه ای از اصول اولیه در آورده است که استفاده یا تولید مواد مضر را در مرحله طراحی، تولید یا کاربرد، کاهش می دهد یا حذف می کند.

با این حال، امروزه شیمی سبز در عمل مسائل بسیار گسترده تری را در مقایسه بـا ایـن تعریـف کلاسیک تحت پوشش قرار داده است، یعنی، علاوه بر استفاده و تولید مـواد کـم خطـر بـا ضـایعات کمتر، کاهش سایر آثار مخرب زیست محیطی، به ویژه مقادیر انرژی مصرفی در فرآینـدهای شـیمیایی نیز متاثر از این نگرش است [3،4].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

با توجه به مطالب گفته شده، شیمی سبز از دوازده اصل کلی تشکیل یافته است [5]. این اصول علاوه بر اینکه پیش گیری از ایجاد آلودگی را مهمتر از رفع آن قلمداد می کند، راهکارهای مختلفی را در جهت عدم استفاده یا کاهش استفاده از ترکیبات مضر، استفاده از روش های سنتزی کم آلاینده و پر بازده، تولید ترکیبات موثر اما کم خطر، حذف یا کاهش استفاده از حلال های مضر در سنتز ترکیبات مختلف، به حداقل رساندن محصولات جانبی، استفاده از فرایندهایی که منجر به محصولات قابل تجزیه می شوند و... پیشنهاد کرده است. علاوه بر این در سال های اخیر، برای جلوگیری از مصرف بی رویه انرژی در انجام واکنش های شیمیایی و کاهش اثرات مخرب آن بر روی محیط زیست، استفاده از منابع انرژی موثر را که در مدت زمان کوتاه به تولید محصول با بهره بالاتری می انجامند توصیه کرده است.

با در نظر گرفتن اصول مذکور، از جمله کارهای انجام گرفته توسط شیمیدانان، در راستای دستیابی به اهداف شیمی سبز، بررسی انجام واکنش های سنتزی مختلف تحت شرایط "عاری از حلال" بوده است.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

1-3- شرایط عاری از حلال

1-3-1- تعریف

امروزه، مهمترین چالش شیمی سنتزی بررسی و توسعه تکنیک های مختلف برای بدست آوردن محصولات بهتر با اثرات مخرب کمتر بر روی محیط زیست می باشد. از جمله کارهای صورت گرفته در این زمینه که در اصل دربر دارنده اصل پنجم از اصول دوازده گانه شیمی سبز نیز می باشد، طراحی واکنش های انجام گرفته تحت شرایط عاری از حلال است.

مطابق نگرش موجود در اغلب منابع علمی، عبارت "عاری از حلال" در مواردی به کار می رود که مقادیر استوکیومتری از یک واکنش گر جامد یا مایع با یک واکنش گر مایع یا حل شدنی یا با یک کاتالیز گر مایع یا حل شدنی به میزان کمتر از 10% مازاد بر مقدار استوکیومتری آن مورد استفاده قرار گیرد. بر طبق اتفاق نظر موجود بین محققان، واکنش هایی که در آن ها حلال های مختلفی برای مراحل پیش جذب و بازجذب واکنش گرها روی یک تکیه گاه، خالص سازی و جداسازی محصولات در سنتزهای انجام گرفته به کار گرفته می شوند نیز جزو واکنش های عاری از حلال به شمار می آیند [1].

1-3-2- سنتز ترکیبات آلی تحت شرایط عاری از حلال

سنتزهای انجام گرفته در شرایط عاری از حلال تقریبا همه شاخه های شیمی آلی را تحت پوشش قرار می دهد. از آن جمله می توان به واکنش های جامد- جامد و گاز- جامد اشاره کرد که

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

بدون نیاز به مواد کمکی منجر به یک ترکیب واحد و خالص می گردد و دیگر نیاز به مصرف حلال جهت خالص سازی ندارد. این واکنش ها همچنین در بردارنده برخی واکنش های استوکیومتری ذوب هستند که به واسطه تبلور مستقیم محصول، بدون نیاز به ترکیبات کمکی، با بهره بالا به دست می آیند. لازم به ذکر است که این دسته واکنش ها بهترین نمونه های کاربردی از سنتزهای انجام گرفته تحت شرایط عاری از حلال هستند. در این شرایط معمولا غلظت بالای واکنش گر در غیاب حلال به سینتیک مطلوب تری می انجامد تا در حضور حلال. البته در برخی موارد استفاده از مواد کمکی نظیر کاتالیز گرها یا تکیه گاه های جامد اجتناب ناپذیر است. علاوه براین، در چنین واکنش هایی به جای روش های حرارتی کلاسیک گهگاه از "انرژی مایکروویو" نیز استفاده شده است. واکنش های بدون حلالی که با استفاده از انرژی مایکروویو انجام می شوند، علاوه بر اینکه منجر به تولید آسان و ارزان محصول در مدت زمان کوتاه تری می شوند، خطرات کمتری نیز برای محیط زیست ایجاد می کنند [1].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com