



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

تهیه و شناسایی پلی‌آمیدهای جدید فعال نوری و مقاوم به حرارت حاوی  
آمینواسید L-لوسین در زنجیره‌ی جانبی به عنوان یک گروه زیست تخریب پذیر

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی - پلیمر

امین زاده نظری

استاد راهنما

پروفسور شادپور ملکپور



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی - پلیمر امین زاده نظری

تحت عنوان

تهیه و شناسایی پلی آمیدهای جدید فعال نوری و مقاوم به حرارت حاوی  
آمینواسید  $L$ -لوسین در زنجیره‌ی جانبی به عنوان یک گروه زیست  
تخریب پذیر

در تاریخ ۱۳۸۷/۱۰/۲۸ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

پروفسور شادپور ملک پور

۱- استاد راهنمای پایان نامه

پروفسور مهران غیاثی

۲- استاد مشاور پایان نامه

دکتر حمید جواهريان نقاش

۳- استاد داور

دکتر امیر عبدالملکی

۴- استاد داور

پروفسور بیژن نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

کلیه حقوق مادی مترقب بر نتایج مطالعات، ابتكارات و  
نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه  
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان می‌باشد.

تقدیم به:

پدر و مادرم، اسطوره‌های صبر، محبت، گذشت و  
شمع‌های فروزان زندگیم

و به برادر و خواهر عزیزم

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فهرست مطالب..... چکیده.....
۲	فصل اول: مقدمه ۱-۱- پلیمرها.....
۲	۱-۱-۱- تعریف و طبقه بندی پلیمرها.....
۴	۱-۱-۲- ساختار شیمیایی و خصوصیات پلیمرها.....
۴	۱-۲-۱- شیمی فضایی پلیمرها.....
۵	۱-۲-۲-۱- وزن مولکولی و نیروهای درون مولکولی.....
۶	۱-۲-۲-۲-۱- اندازه گیری میانگین وزن مولکولی.....
۷	۱-۲-۲-۳- شبکه‌ای شدن.....
۱۱	۱-۳- دماهای تبدیل.....
۱۱	۱-۳-۱- مقدمه.....
۱۲	۱-۳-۲- انواع دماهای تبدیل.....
۱۳	۱-۳-۳-۱- عوامل مؤثر بر دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ).....
۱۴	۱-۳-۴-۱- عوامل مؤثر بر دمای ذوب ( $T_m$ ).....
۱۵	۱-۳-۴-۵- ارتباط بین $T_g$ و $T_m$ .....
۱۶	۱-۴- آنالیز حرارتی.....
۱۶	۱-۴-۱- مقدمه.....
۱۸	۱-۴-۲- ترموگراویمتری (TG).....
۱۹	۱-۴-۳-۱- آنالیز گرمایی دیفرانسیلی (DTA).....
۱۹	۱-۴-۴-۱- کالریمتری روشی دیفرانسیلی (DSC).....
۲۰	۱-۴-۵- آنالیز ترمومپتومتری (آنالیز نوری - گرمایی) (TOA).....
۲۱	۱-۴-۶- ترمومکانومتری (آنالیز گرمایی مکانیکی) (TMA).....
۲۲	۱-۴-۷- آنالیز گرمایی دینامیکی (DMA).....
۲۲	۱-۵- پلیمرهای زیست تخریب پذیر.....

۲۲	..... ۱-۵-۱- مقدمه
۲۳	..... ۱-۵-۲- فاکتورهای مؤثر بر زیست تخریب پذیری
۲۴	..... ۱-۵-۳- روش‌های زیست تخریب پذیری
۲۵	..... ۱-۵-۴- آنالیز و شناسایی محصولات تخریب شده
۲۶	..... ۱-۵-۵- کاربرد پلیمرهای زیست تخریب پذیر
۲۷	..... ۱-۶-۱- پلیمرهای کایرال
۲۷	..... ۱-۶-۲- مقدمه
۲۸	..... ۱-۶-۳- طبقه بندی و سنتز پلیمرهای کایرال
۲۹	..... ۱-۶-۴- پلیمرشدن سنتزی نامتقارن
۳۰	..... ۱-۶-۵- پلیمرشدن انتخابی مارپیچی
۳۱	..... ۱-۶-۶- پلیمر شدن انانتیو انتخابی
۳۱	..... ۱-۶-۷- پلیمرهای تراکمی
۳۱	..... ۱-۷-۱- ژل‌های اتصال عرضی
۳۳	..... ۱-۷-۲- پلی آمیدها
۳۳	..... ۱-۷-۳- تاریخچه
۳۳	..... ۱-۷-۴- خواص و کاربرد پلی آمیدها
۳۵	..... ۱-۷-۵- نامگذاری پلی آمیدها
۳۵	..... ۱-۷-۶- روش‌های سنتز پلی آمیدها
۳۶	..... ۱-۷-۷-۱- پلیمرشدن تراکمی در دمای پایین
۳۶	..... ۱-۷-۷-۲- الف - پلیمرشدن تراکمی در سطح مشترک دو فاز
۳۶	..... ۱-۷-۷-۳- ب - پلیمرشدن تراکمی در محلول در دمای پایین
۳۶	..... ۱-۷-۷-۴- ۶- پلیمرشدن تراکمی مستقیم
۳۶	..... ۱-۷-۷-۵- روش‌های دیگر سنتز پلی آمیدها
۳۶	..... ۱-۷-۷-۶- الف - کوپلیمرشدن دی کربوکسیلیک اسیدها و دی ایزو سیاناتها
۳۷	..... ۱-۷-۷-۷- ۱- ب - کوپلیمرشدن دی استرها و دی آمینها
۳۷	..... ۱-۷-۷-۷- ۲- د - کوپلیمرشدن دی آمینها و N- فرمیل آمینها
۳۷	..... ۱-۷-۷-۷- ۳- ه - آمیدار شدن اسیدهای دو عاملی با دی آمینها

۳۸	..... ۱-۷-۷-و- تراکم لاکتام‌ها (پلیمرشدن حلقه گشا).....
۳۸	..... ۱-۷-۷-ز- افزایش آمین‌ها به پیوندهای دوگانه‌ی فعال شده.....
۳۸	..... ۱-۷-۷-ر- پلیمرشدن ایزوسیانات‌ها.....
۳۹	..... ۱-۷-۷-س- واکنش فرمالدهید با دی‌نیتریل‌ها.....
۳۹	..... ۱-۷-۷-ش- واکنش بین دیازولوکتون‌ها (۲، ۲-بیس اکسولون‌ها) و دی‌آمین‌ها.....
۳۹	..... ۱-۸- ایزوسیانات‌ها.....
۳۹	..... ۱-۸-۱- مقدمه.....
۴۰	..... ۱-۸-۲- واکنش‌های ایزوسیانات‌ها.....
۴۲	..... ۱-۸-۲-الف- واکنش با الکل‌ها و فنول‌ها.....
۴۲	..... ۱-۸-۲-ب- واکنش با آمیدها.....
۴۲	..... ۱-۸-۲-ج- واکنش با یورتان‌ها.....
۴۲	..... ۱-۸-۲-د- واکنش با آب.....
۴۳	..... ۱-۸-۲-۵- واکنش با کربوکسیلیک اسیدها.....
۴۳	..... ۱-۸-۲-۶- واکنش با اپوکسیدها.....
۴۳	..... ۱-۸-۲-۷- واکنش با آمین‌ها.....
۴۳	..... ۱-۹- نگرشی بر ریز موج.....
۴۵	..... ۱-۹-۱- پلیمرشدن تحت تابش ریز موج.....
۴۶	..... ۱-۱۰-۱- مایعات یونی.....
۴۶	..... ۱-۱۰-۱- تعریف.....
۴۷	..... ۱-۱۰-۱- ۲- خواص.....
۴۷	..... ۱-۱۰-۱- ۳- تهیه.....
۴۷	..... ۱-۱۰-۱- ۴- واکنش‌های تغییر آنیون.....
۴۸	..... ۱-۱۰-۱- ۵- کاربرد.....
۴۸	..... ۱-۱۱-۱- هدف.....
	فصل دوم: بخش تجربی
۵۰	..... ۲- ۱- دستگاه‌های شناسایی.....

۵۱	.....-۲-۲- تهیه و آماده سازی مواد شیمیایی اولیه.....
۵۳	.....-۳-۲- خالص سازی مواد و حلالها.....
۵۴	.....-۴-۲- سنتر مونومر (۲S)-۵-[۴-۴- متیل-۲- فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو]بزوئیل آمینو]ایزوفتالیک اسید (۴۳).....
۵۵	.....-۵-۲- تهیه PA های بر پایه دی اسید ۴۳ با استفاده از دی ایزوسیانات های آروماتیک و آلیفاتیک ۹۳-۹۶ به روش پلیمرشدن تراکمی مستقیم.....
۵۵	.....-۲-۱-۵- روش گرمادهی تدریجی.....
۵۵	.....-۲-۱-۵-الف- واکنش پلیمر شدن دی اسید (۴۳) با دی ایزوسیانات های مختلف در حلال N- متیل-۲- پیرولیدون (NMP) بدون کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL).....
۵۶	.....-۲-۱-۵-ب- واکنش پلیمر شدن دی اسید (۴۳) با دی ایزوسیانات های مختلف در حلال N- متیل-۲- پیرولیدون (NMP) در حضور کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL).....
۵۶	.....-۲-۱-۵-ج- واکنش پلیمر شدن دی اسید (۴۳) با دی ایزوسیانات های مختلف در حلال مایع یونی (ترابوتیل آمونیوم برمید) (TBAB) بدون کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL).....
۵۷	.....-۲-۱-۵-د- واکنش پلیمر شدن دی اسید (۴۳) با دی ایزوسیانات های مختلف در حلال مایع یونی (ترابوتیل آمونیوم برمید) (TBAB) در حضور کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL).....
۵۷	.....-۲-۱-۵-ه- مشخصات طیفی پلی آمیدهای سنتزی.....
۵۸	.....-۲-۲-۵-۲- روش تابش ریز موج.....
۵۸	.....-۲-۲-۵-۲-الف- روش تابش ریز موج در حلال N- متیل-۲- پیرولیدون (NMP) بدون کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL).....
۵۸	.....-۲-۲-۵-۲-ب- روش تابش ریز موج در حلال N- متیل-۲- پیرولیدون (NMP) در حضور کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL).....
۵۹	.....-۲-۲-۵-۲-ج- روش تابش ریز موج در مایع یونی (حلال ترابوتیل آمونیوم برمید) (TBAB) بدون کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL).....
۵۹	.....-۲-۲-۵-۲-د- روش تابش ریز موج در مایع یونی (حلال ترابوتیل آمونیوم برمید) (TBAB) در حضور کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL).....
۶۰	.....-۲-۲-۵-۲-مشخصات طیفی پلی آمیدهای سنتزی (PA <sub>۱</sub> - PA <sub>۴</sub> ).....
	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۶۲	.....-۳-۱- سنتر مونومر (۲S)-۵-[۴-۴- متیل-۲- فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو]بزوئیل آمینو]ایزوفتالیک اسید (۴۳).....
۶۵	.....-۳-۲- سنتر و شناسایی پلی آمیدهای فعال نوری جدید مشتق شده از دی اسید (۴۳) حاوی زنجیر جانبی کایرال و دی ایزوسیانات های مختلف آروماتیک و آلیفاتیک.....

۶۵	..... ۱-۲-۳- تحت شرایط حرارت دهی تدریجی.....
۶۵	..... ۱-۲-۳-الف- در حلال <i>N</i> -متیل-۲-پیرولیدون (NMP).....
۶۹	..... ۱-۲-۳-ب- در حلال مایع یونی (تترا بوتیل آمونیوم برمید مذاب) (TBAB).....
۷۰	..... ۱-۲-۳-ج- مقایسه واکنش تهیه پلی آمیدها در حلال های NMP و TBAB تحت شرایط حرارت دهی تدریجی.....
۷۱	..... ۱-۲-۳-د- بررسی خواص حرارتی PA ها.....
۷۲	..... ۱-۲-۳- خواص انحلالی پلیمرها.....
۷۲	..... ۲-۲-۳- تحت شرایط تابش ریز موج.....
۷۲	..... ۲-۲-۳-الف- در حلال <i>N</i> -متیل-۲-پیرولیدون (NMP).....
۷۵	..... ۲-۲-۳-ب- در حلال مایع یونی (تترا بوتیل آمونیوم برمید) (TBAB).....
۷۷	..... ۲-۲-۳-ج- مقایسه واکنش تهیه پلی آمیدها در حلال TBAB تحت شرایط تابش ریز موج.....
۷۷	..... ۲-۲-۳-د- مقایسه واکنش تهیه پلی آمیدها با استفاده از دو روش حرارت دهی تدریجی و تابش ریز موج.....
۷۷	..... ۲-۲-۳-ه- بررسی خواص حرارتی PA ها.....
۷۸	..... ۲-۲-۳-و- خواص انحلالی پلیمرها.....
۷۸	..... ۳-۲-۳- شناسایی پلی آمیدها (PA)s.....
۸۰	..... ۴-۳- جمع‌بندی کلی نتایج.....
۱۲۹	فهرست علائم اختصاری به کار رفته در متن پایان نامه.....
۱۳۲	مراجع.....
۱۳۹	چکیده انگلیسی.....

۸۷	شكل ۷-۳: طیف (FT-IR) KBr، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیک اسید (۶).....
۸۸	شكل ۸-۳: طیف ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیک اسید (۶) در حلال DMSO .....
۸۹	شكل ۹-۳: طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیک اسید (۶).....
۹۰	شكل ۱۰-۳: طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیک اسید (۶).....
۹۱	شكل ۱۱-۳: طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیک اسید (۶).....
۹۲	شكل ۱۲-۳: طیف ( $^{13}\text{C-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیک اسید (۴۱).....
۹۳	شكل ۱۳-۳: طیف بسط یافته ( $^{13}\text{C-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیک اسید (۶).....
۹۴	شكل ۱۴-۳: طیف بسط یافته ( $^{13}\text{C-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیک اسید (۶).....
۹۵	شكل ۱۵-۳: طیف بسط یافته ( $^{13}\text{C-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیک اسید (۶).....
۹۶	شكل ۱۶-۳: طیف (FT-IR) KBr، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیل کلرايد (۷).....
۹۷	شكل ۱۷-۳: طیف (FT-IR) KBr، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیل آمینو] ایزوفتالیک اسید (۹).....
۹۸	شكل ۱۸-۳: طیف ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیل آمینو] ایزوفتالیک اسید (۹) در حلال DMSO .....
۹۹	شكل ۱۹-۳: طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیل آمینو] ایزوفتالیک اسید (۹).....
۱۰۰	شكل ۲۰-۳: طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیل آمینو] ایزوفتالیک اسید (۹).....
۱۰۱	شكل ۲۱-۳: طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیل آمینو] ایزوفتالیک اسید (۹).....
۱۰۲	شكل ۲۲-۳: طیف ( $^{13}\text{C-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیل آمینو] ایزوفتالیک اسید (۹).....
۱۰۳	شكل ۲۳-۳: طیف ( $^{13}\text{C-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، ترکیب (۲S)، ۴-میل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیل آمینو] ایزوفتالیک اسید (۹).....

۱۰۴	..... شکل ۲۴-۳: طیف ( $500\text{ MHz}$ ) $^{13}\text{C-NMR}$ ، ترکیب (۲S)-۴-۵-۶-۷-۸-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) بنزوئیل آمینو] ایزوفتالیک اسید (۹).
۱۰۵	..... شکل ۲۵-۳: بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA/DTG) مربوط به PA <sub>۱</sub> .
۱۰۶	..... شکل ۲۶-۳: بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA/DTG) مربوط به PA <sub>۴</sub> .
۱۰۷	..... شکل ۲۷-۳: منحنی DSC مربوط PA <sub>۱</sub> .
۱۰۸	..... شکل ۲۸-۳: منحنی DSC مربوط PA <sub>۴</sub> .
۱۰۹	..... شکل ۲۹-۳: بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA/DTG) مربوط به PA <sub>۱</sub> .
۱۱۰	..... شکل ۳۰-۳: بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA/DTG) مربوط به PA <sub>۴</sub> .
۱۱۱	..... شکل ۳۱-۳: منحنی DSC مربوط PA <sub>۱</sub> .
۱۱۲	..... شکل ۳۲-۳: منحنی DSC مربوط PA <sub>۴</sub> .
۱۱۳	..... شکل ۳۳-۳: طیف (KBr) FT-IR پلیمر PA <sub>۱</sub> .
۱۱۴	..... شکل ۳۴-۳: طیف (KBr) FT-IR پلیمر PA <sub>۲</sub> .
۱۱۵	..... شکل ۳۵-۳: طیف (KBr) FT-IR پلیمر PA <sub>۳</sub> .
۱۱۶	..... شکل ۳۶-۳: طیف (KBr) FT-IR پلیمر PA <sub>۴</sub> .
۱۱۷	..... شکل ۳۷-۳: طیف UV-Vis پلیمر PA <sub>۱</sub> .
۱۱۸	..... شکل ۳۸-۳: طیف UV-Vis پلیمر PA <sub>۲</sub> .
۱۱۹	..... شکل ۳۹-۳: طیف UV-Vis پلیمر PA <sub>۳</sub> .
۱۲۰	..... شکل ۴۰-۳: طیف UV-Vis پلیمر PA <sub>۴</sub> .
۱۲۱	..... شکل ۴۱-۳: طیف ( $500\text{ MHz}$ ) $^1\text{H-NMR}$ PA <sub>۱</sub> .
۱۲۲	..... شکل ۴۲-۳: طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) PA <sub>۱</sub> , $^1\text{H-NMR}$ .
۱۲۳	..... شکل ۴۳-۳: طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) PA <sub>۱</sub> , $^1\text{H-NMR}$ .
۱۲۴	..... شکل ۴۴-۳: طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) PA <sub>۱</sub> , $^1\text{H-NMR}$ .
۱۲۵	..... شکل ۴۵-۳: طیف (۵۰۰ MHz) PA <sub>۴</sub> , $^1\text{H-NMR}$ .
۱۲۶	..... شکل ۴۶-۳: طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) PA <sub>۴</sub> , $^1\text{H-NMR}$ .
۱۲۷	..... شکل ۴۷-۳: طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) PA <sub>۴</sub> , $^1\text{H-NMR}$ .
۱۲۸	..... شکل ۴۸-۳: طیف بسط یافته (۵۰۰ MHz) PA <sub>۴</sub> , $^1\text{H-NMR}$ .

## چکیده

در طی این پژوهش، یکسری پلی آمیدهای فعال نوری و زیست تخریب پذیر جدید بر مبنای آمینو اسید *L*-لوسین سنتز گردید. بدین منظور ابتدا مونومر کایرال (2S)-5-[4-(متیل-2-فالیمیدیل پنتانوئیل آمینو)بنتروئیل آمینو]ایزوفنالیک اسید (۹) طی ۵ مرحله تهیه گردید. پلیمرهای حاصل، از واکنش تراکمی دی اسید مذکور با دی ایزوسیانات‌های مختلف آلیفاتیک و آرماتیک در حلال‌های آلی معمولی و مایعات یونی و در حضور کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL)، و بدون کاتالیزور به دو روش حرارت دهی تدریجی و با استفاده از تابش ریز موج تهیه شدند و به دلیل شاخه‌های جانبی حجمی در زنجیر اصلی دارای حلایت خوبی می‌باشند. کاتیون آمونیوم نوع چهارم آلیفاتیک، یک جز کاتیونی مفید از مایعات یونی می‌باشد. ترا بوتیل آمونیوم برماید (TBAB) مذاب از این دسته است که به عنوان حلال سبز در واکنش‌های پلیمرشدن مورد استفاده قرار گرفت. علت استفاده از این مایع یونی، مقرن به صرفه بودن آن و همچین خاصیت دی الکتریک بالای آن می‌باشد که باعث جذب سریع تابش ریز موج شده و به همین دلیل سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. علاوه بر این مزایا، جایگزین خوبی برای حلال‌های سمی معمولی می‌باشد. در نهایت ویسکوزیته‌ی ذاتی و چرخش نوری پلیمرها اندازه گیری شد. ساختار مونومر و پلیمرها با روش‌های مختلف شناسایی نظری IR، FT-IR، UV-Vis، <sup>1</sup>H-NMR و آنالیز عنصری تایید گردید. ترموگرام‌های TGA/DTG و DSC پلیمرهای حاصل نیز ارائه گردیده و با استفاده از این منحنی‌ها خواص حرارتی پلیمرها مطالعه شد.

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱-۱- پلیمرها

##### ۱-۱-۱- تعریف و طبقه بندی پلیمرها

تصور دنیای کنونی، بدون وجود پلیمرها که دارای کاربردهایی بسیار متنوع هستند، واقعاً غیر ممکن است. سلولز، نشاسته و پروتئین که از مواد اولیه‌ی تشکیل دهنده‌ی غذا، لباس و بدن موجودات زنده هستند، اهمیت این مواد را نشان می‌دهند.

یک پلیمر عبارت است از یک مولکول بزرگ که از مولکول‌های ساختمانی کوچکتری بنام مونومر ساخته شده است. مونومرها با اتصال به یکدیگر زنجیرهای طویلی را تشکیل می‌دهند. از جمله ویژگی‌های پلیمرها می‌توان قابلیت شکل دهی، دوام و مقاومت مکانیکی، مقاومت فیزیکی، شیمیایی و غیره را نام برد. وزن مولکولی بالا در پلیمرها باعث می‌شود که این مواد چنین ویژگی‌هایی را داشته باشند.

طبقه بندی پلیمرها بر چند اساس صورت می‌گیرد. یک نوع از طبقه بندی، بر اساس منشأ پلیمر می‌باشد. بر این اساس، پلیمر یا طبیعی است مثل عسل، موم، پشم، لاستیک طبیعی و یا سنتری است مانند نایلون<sup>۱</sup> و یا طبیعی تغییر شکل یافته است مانند نیترات سلولز، استات سلولز و غیره. نوع دیگر طبقه بندی، بر اساس شکل پلیمر است، یعنی مونومرها در فرآیندی بنام پلیمرشدن با یکدیگر واکنش داده و پلیمرهایی با اشکال گوناگون تولید می‌کنند. بر اساس

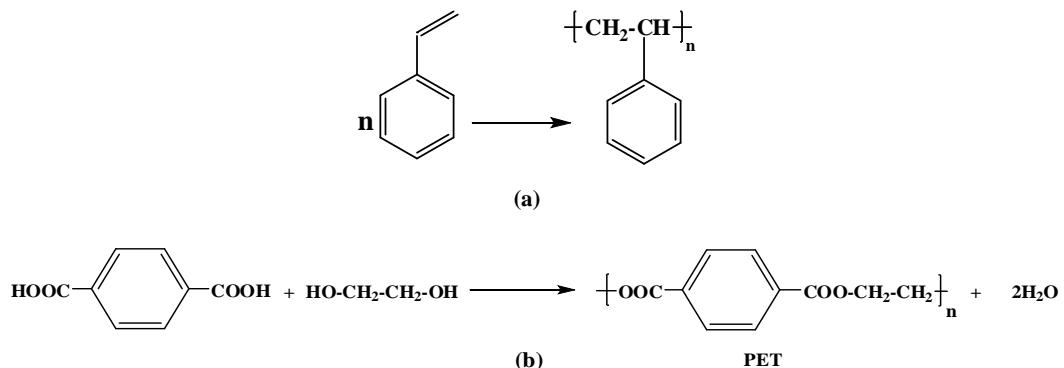
---

۱. Nylon

این اشکال می‌توان پلیمرها را به صورت خطی<sup>۱</sup>، شاخه دار<sup>۲</sup>، نرdbانی<sup>۳</sup>، ستاره‌ای<sup>۴</sup>، شانه‌ای<sup>۵</sup> و سه بعدی (شبکه‌ای) تقسیم بندی کرد.

پلیمرها، براساس نوع مونومرهای شرکت کننده در واکنش نیز به دو دسته تقسیم می‌شوند: هموپلیمر<sup>۶</sup> و کوپلیمر<sup>۷</sup>.

کوپلیمر<sup>۷</sup> هموپلیمرها، پلیمرهایی هستند که مونومرهای تشکیل دهنده آنها از یک نوعند. کوپلیمرها، پلیمرهایی هستند که از بیش از یک نوع مونومر ساخته شده‌اند. در نوع دیگر طبقه بندی، پلیمرها براساس نوع واکنش پلیمرشدن تقسیم بندی می‌شوند. بر این اساس، پلیمرها را به دو دسته‌ی افزایشی<sup>۸</sup> و تراکمی<sup>۹</sup> تقسیم می‌کنند. پلیمرهای افزایشی (a)، حاصل واکنش‌هایی هستند که طی انجام آنها، هیچ جزئی از بدنه‌ی مولکول اولیه (مونومر) حذف نمی‌شود و واحد تکراری با ساختار مونومر یکی است، ولی در پلیمرهای تراکمی (b)، قسمتی از مولکول به صورت  $H_2O$ ،  $H_2S$  و .... حذف می‌شود و واحد تکراری با ساختار مونومر متفاوت می‌باشد (طرح ۱-۱).



طرح ۱-۱: (a) پلیمرشدن افزایشی و (b) پلیمرشدن تراکمی

۱. Linear
۲. Branched
۳. Ladder
۴. Star
۵. Comb
۶. Homopolymer
۷. Copolymer
۸. Addition
۱۰. Condensation

پلیمرشدن افزایشی به صورت رادیکالی، کاتیونی و آنیونی انجام می‌شود. هر سه نوع شامل سه مرحله‌ی آغاز، انتشار و پایان می‌باشند. طی این مکانیسم، مولکول‌های مونومر به یک زنجیر در حال رشد اضافه می‌شوند. ساده‌ترین کوپلیمر شامل دو مونومر است که می‌توانند به چند طریق در ساختار پلیمر قرار بگیرند مثلاً اگر دو مونومر A و B به هموپلیمرهای -A-A-A- و -B-B-B- تبدیل شوند، در این صورت کوپلیمرهای زیر را می‌توان انتظار داشت (طرح ۱-۲). کوپلیمرشدن از طریق واکنش‌های زنجیری رادیکالی، کاتیونی و آنیونی و روش زیگلر- ناتا<sup>۱</sup> و همچنین از طریق فرآیندهای مرحله‌ای (واکنش‌های تراکمی) انجام می‌شود [۱، ۲].



طرح ۱-۲: کوپلیمرهای حاصل از مونومرهای A و B

## ۱-۲- ساختار شیمیایی و خصوصیات پلیمرها

از جمله خصوصیات یک پلاستیک می‌توان چترمگی<sup>۲</sup> و دوام یا پایداری را نام برد که به کاربرد، شفافیت، مقاومت در برابر هوا و پایداری گرمایی<sup>۳</sup> و مقاومت در برابر شعله<sup>۴</sup> بستگی دارند.

۱. Ziegler-Nata

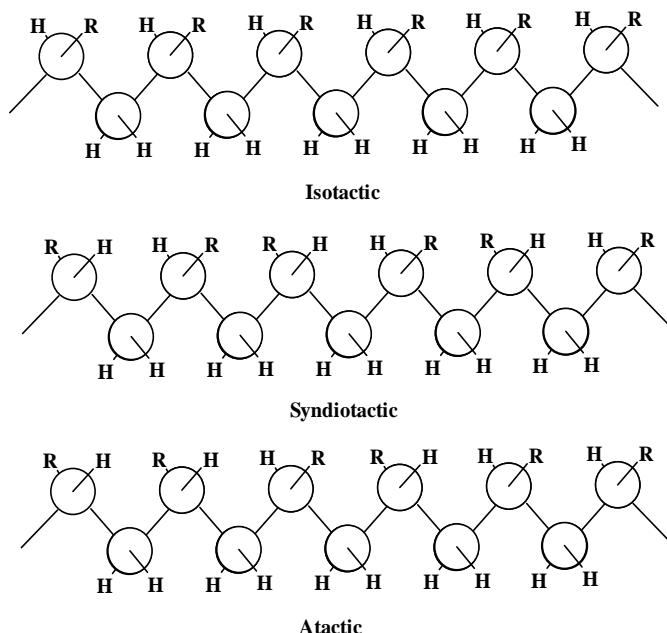
۲. Toughness

۳. Thermal Stability

۴. Fire Resistance

### ۱-۲-۱- شیمی فضایی پلیمرها

قبل از اینکه ساختمان‌های استریوچیمیایی مختلف برای پلیمرها مورد بررسی قرار گیرد، برای پلیمرشدن مونومرهای از نوع  $\text{CH}_2=\text{CR}_2$  و  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  ساختارهایی مانند زیر تصور می‌شد که گروههای استخلافی  $\text{R}$  به طور متناوب بر روی اتمهای کربن قرار گرفته‌اند (طرح ۱-۳). برای پلیمرهای حاصل از  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$   $\text{CH}_2=\text{CHR}$   $\xrightarrow{\quad}$   $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{CH}}} \text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{CH}}} \text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{CH}}} \text{CH}_2-\text{CH}-$  مونومرهای از نوع  $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}_2$   $\xrightarrow{\quad}$   $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}} \text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}} \text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-$  استریوچیمی می‌توان انتظار داشت: ایزوتاکتیک<sup>۱</sup>، سیندیوتاکتیک<sup>۲</sup> و اتاکتیک<sup>۳</sup>، که این سه نوشته نشان داده شده‌اند.



طرح ۱-۳: پیکربندی<sup>۴</sup> استریوچیمیایی پلیمرهای تهیه شده از مونومر  $\text{CH}_2=\text{CHR}$

۱. Isotactic

۲. Syndiotactic

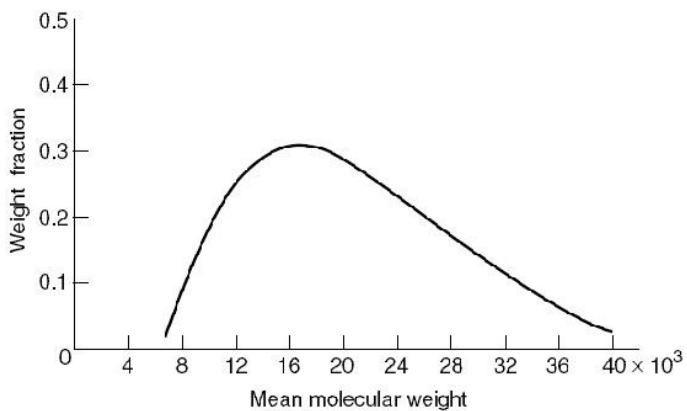
۳. Atactic

۴. Configuration

## ۱-۲- وزن مولکولی و نیروهای درون مولکولی

پارامتری که اغلب برای توصیف یک مولکول پلیمر به کار می‌رود، درجه‌ی پلیمرشدن می‌باشد که تعداد واحدهای تکراری در هر زنجیر را گویند. پلیمرها بوسیله‌ی توزیع وزن مولکولی<sup>۱</sup> و وزن مولکولی متوسط<sup>۲</sup> شناسایی می‌شوند [۳، ۴]. ماهیت واکنش‌های پلیمرشدن، یک ماهیت تصادفی است و رشد زنجیرها کاملاً تصادفی می‌باشد. بنابراین یک ناهمگونی در اندازه‌ی زنجیرها وجود دارد، به همین دلیل در پلیمرها نمی‌توان وزن مولکولی دقیق را تعیین کرد و به جای آن میانگین وزن مولکولی تعریف می‌شود.

در پلیمرها پارامتری بنام منحنی توزیع وجود دارد که توزیع وزن مولکولی زنجیرها را براساس درصد نشان می‌دهد (شکل ۱-۱) [۴].



شکل ۱-۱: منحنی توزیع وزن مولکولی [۴]

شکل منحنی در درجه‌ی اول کیفیت پلیمر را نشان می‌دهد. هر چه منحنی توزیع یک پلیمر باریکتر باشد، کیفیت آن بهتر است و هر چه اندازه‌ی زنجیرها به هم نزدیکتر باشد، رفتار ذرات در برابر تنفس مشابه‌تر است و منحنی باریکتر می‌باشد.

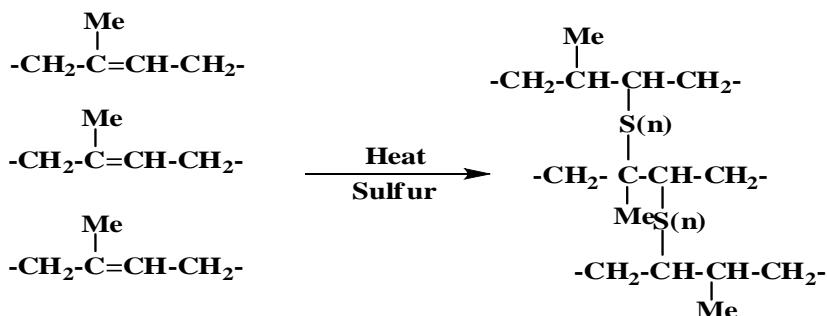
۱. Distribution of Molecular Weight  
۲. Number-Average Molecular Weight

### ۱-۲-۳- اندازه‌گیری میانگین وزن مولکولی

روش‌های تعیین وزن مولکولی مطلق پلیمرها که بیشتر به کار می‌روند عبارتند از: اندازه‌گیری ویسکوزیته (ویسکومتری)، اندازه‌گیری فشار اسمزی (اسmomتری)<sup>۱</sup> و کریوسکوپی<sup>۲</sup>. از بین این روش‌ها، معمول‌ترین روش، روش اندازه‌گیری ویسکوزیته می‌باشد، ولی این روش به تنها‌ی کافی نیست و باید از این تکنیک همراه با یک تکنیک دیگر استفاده کرد [۴,۵].

### ۱-۲-۴- شبکه‌ای شدن<sup>۳</sup>

یکی از روش‌های کاهش درجه‌ی آزادی پلیمرها، ایجاد اتصالات عرضی در آنها می‌باشد که آنها را دیرگذار<sup>۴</sup> می‌کند. ایجاد اتصالات عرضی به چند روش می‌تواند انجام شود [۳] که یکی از این روش‌ها، ولکانیزه کردن<sup>۵</sup> است. پلیمرهای غیر اشباع مانند کائوچوها می‌توانند مشبك شوند. مشبك شدن پلیمرهای خطی را ولکانیزه کردن می‌گویند. کائوچو را اگر با گوگرد حرارت دهیم، اتم‌های گوگرد به صورت پلی بین زنجیرهای کائوچو قرار می‌گیرند و کائوچو مشبك و ولکانیزه می‌شود. این امر باعث افزایش خاصیت ارتجاعی<sup>۶</sup> (کشسانی) کائوچو می‌شود (طرح ۱-۴).



طرح ۱-۴: ولکانیزه کردن کائوچو [۳]

شکل زیر شبکه‌ی لاستیک طبیعی ولکانیزه شده را نشان می‌دهد (طرح ۱-۵). در این شکل، (a) اتصال عرضی تک گوگردی، (b) اتصال عرضی دو گوگردی، (c) اتصال عرضی بین ۳-۶ گوگردی، (d) اتصالات عرضی موازی

۱. Osmometry

۲. Cryoscopy

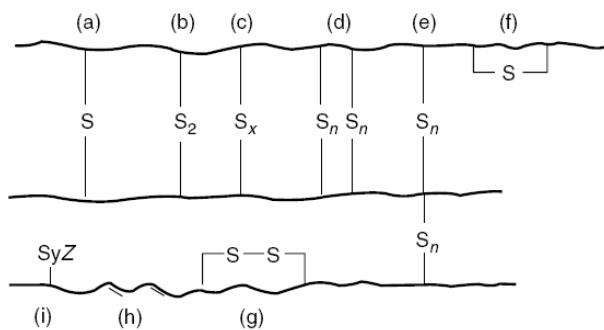
۳. Cross-Linking

۴. Infusible

۵. Vulcanization

۶. Elasticity

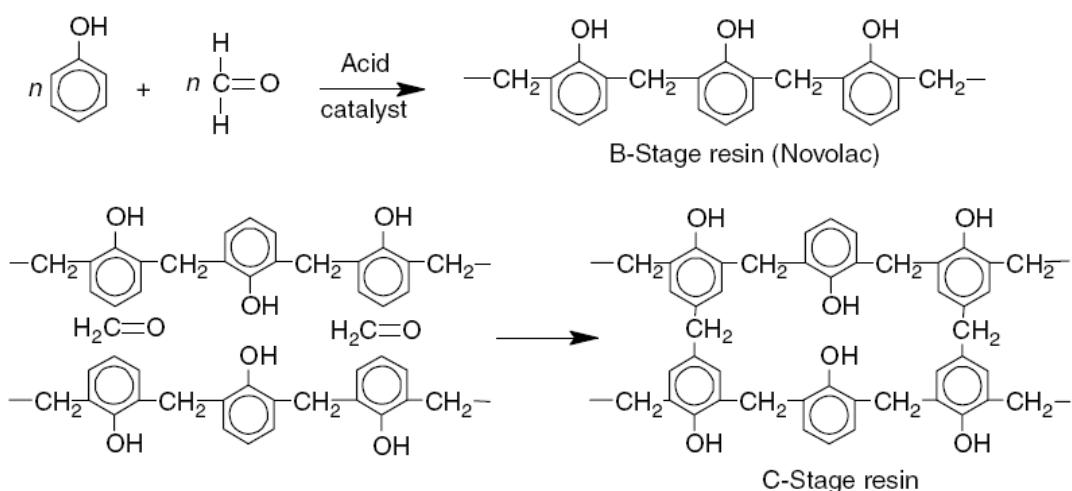
و مجاور شامل ۱-۶ گوگرد، (e) اتصالات عرضی به اتم های کربن مجاور، (f) حلقه های تک گوگردی بیرونی ، (g) حلقه های دو گوگردی بیرونی ، (h) دی ان های مزدوج و(i) اتصالات گوگردی ترمینال، شامل مشتقات Z از شتاب دهنده ای می باشند که گاهی همراه با گوگرد در فرایند ولکانیزه کردن مورد استفاده قرار می گیرد.



طرح ۱-۵: شبکه‌ی کائوچوی ولکانیزه شده [۳]

تکنیک‌های دیگر ایجاد اتصالات عرضی شامل استفاده از امواج یونیزه کننده<sup>۱</sup> یا واکنش‌های شیمیابی گروه‌های عاملی مناسب بر روی زنجیر پلیمری و یا شبکه‌ای شدن فتوشیمیابی و شبکه‌ای شدن یونی است. از جمله واکنش‌های شبکه‌ای شدن در اثر واکنش گروه‌های عاملی می‌توان به مثال زیر اشاره کرد (طرح ۱-۶).

[۵]



طرح ۱-۶: واکنش شبکه‌ای شدن در اثر واکنش گروه‌های عاملی [۵]