



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

اصلاح پلی وینیل الکل به منظور سنتز کوپلیمرهای فعال نوری جدید حاوی آمینو اسید L - فنیل
آلانین و تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی وینیل الکل/تیتانیم دی اکسید و بیونانو کامپوزیت‌های
پلی (آمید-ایمید)/تیتانیم دی اکسید حاوی آمینو اسید L - ایزولوسین

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی - پلیمر

عبدالوحید براتی

استاد راهنما

پروفسور شادپور ملک‌پور

تقدیم بہ:

پدر عزیز و مادر مہربانم،

کہ کنجینہ ہا می امروز من مرہون زحمات و از خودگذشتگی ہا می آنہا ست.

,

خانوادہ ام

کہ ہموارہ یاور و حامی من بودہ اند.

سپاس و ستایش کردگار یکتایی که ذات بی‌کرانش آکنده از علم و دانش است و چه با سخاوت از این خوان بی‌همتا، بشر را موهبتی شگرف ارزانی داشت و دریای کمالات خود را بر روی او گشود. اکنون که در سایه لطف و عنایت پروردگار مهربان توانستم مرحله دیگری از تحصیلات خود را با موفقیت به اتمام رسانم، به رسم ادب و سنت حسنه سپاس، لازم می‌دانم از تمام کسانی که مرا در این مسیر یاری نمودند، تشکر و قدردانی نمایم.

پدر و مادرم، دو گوهر گرانبه‌زنده‌ام که هزاران بار چهره‌های مهربان و دستان گرمشان را می‌بوسم، آن‌ها که همواره روشنی بخش راه‌های پر پیچ و خم زندگی‌ام بوده‌اند، برای خالصانه‌ترین محبت‌ها، سبزترین فداکاری‌ها، دلسوزانه‌ترین راهنمایی‌ها و شورانگیزترین تشویق‌ها از صمیم قلب تشکر و قدردانی می‌کنم. از برادران عزیز و خواهران مهربانم به خاطر محبت‌های بی‌دریغشان صمیمانه سپاسگزارم. امید است که خداوند توفیق رسیدن به کمال را جبران محبت‌هایشان قرار دهد.

از استاد راهنمای فرهیخته و بزرگوارم جناب آقای پروفیسور ملک پور، به خاطر راهنمایی‌های ارزنده، تلاش پیگیر و منظم، احساس مسئولیت و حمایت‌های بی‌دریغ در انجام این پروژه صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم. از جناب آقای دکتر جواهریان نقاش و جناب آقای دکتر عبدالملکی که زحمت مطالعه و داوری این پایان‌نامه را تقبل نمودند صمیمانه سپاسگزارم.

از اساتید ارجمند دانشکده شیمی، آقایان دکتر غیائی، دکتر حاجی‌پور، دکتر عبدالملکی و دکتر کرمی که در محضرشان کسب علم نمودم، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از اساتید محترم در دوره کارشناسی که افتخار شاگردی آنها را داشته‌ام، دکتر سلیمی، دکتر مومن بیک، دکتر کیانفر، دکتر قائدی، دکتر شکرالهی، دکتر منتظر ظهوری، دکتر خیرمند، دکتر خلیفه و مخصوصاً دکتر کرمی که بنده را به این مسیر هدایت کردند، صمیمانه تشکر می‌کنم.

از جناب آقای دکتر غایب ریاست محترم دانشکده شیمی و جناب آقای دکتر نجفی سرپرست محترم تحصیلات تکمیلی دانشکده تشکر می‌نمایم.

از دوستان عزیزم در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی آلی پلیمر، آقایان حاتمی، دیناری، شاهنگی، تیرگیر، بنی‌حسن، ایدرلی، نظری و خانم‌ها مدنی، سلطانیان، اسدی، رفیعی، زراعت پیشه، خانی، برنده و مسلمی به خاطر ایجاد جوی صمیمی و علمی کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از همه دوستان خوبم در دانشکده شیمی که در طول تحصیل در مقطع کارشناسی ارشد از دوستی و همفکریشان بهره‌مند شدم، به خصوص آقایان صدیقی، رستمی، مرادمند، تقی‌پور، جزستانی، رحیمی، مستاجران، ملک، حلمی و سهرابی کمال تشکر را دارم.

از دوستان ارجمندم در سایر دانشکده‌ها آقایان نعمتی، جاودان‌خرد، علویان، نوری‌پور، رسولی و عباسی که در این مدت، از مصاحبت و مشاورت آنها بهره‌برده‌ام، تشکر می‌نمایم.

از دوستان بسیار خوبم در دوره کارشناسی که همواره به دوستی با این عزیزان به خود می‌بالم، آقایان روزبهی، ایزدی، کیانفر، ساجدی، مسعودجو، خدادوست، نارکی، بهروج، نجاتی، فریدونی و گشتاسب تشکر و قدردانی می‌نمایم.

در پایان از همه اشخاص دیگری که بطور مستقیم و غیر مستقیم مرا در انجام این پروژه یاری کرده‌اند خالصانه تشکر می‌نمایم و از خداوند متعال برای همگی، سلامتی و موفقیت بیش از پیش، و برای خودم توفیق خدمت و حق‌شناسی آرزو دارم.

با تقدیم احترام
عبدالوحید براتی
۱۳۸۹

چکیده

دریختش اول این پروژه تحقیقاتی از ترکیب فعال نوری ۳- فنیل-۲- فتالیمیدیل پروپانویل کلراید (۵) برای اصلاح پلی وینیل الکل (PVA) استفاده شد و یک سری کوپلیمرهای فعال نوری جدید سنتز شدند. ترکیب فعال نوری ۵ با استفاده از L - فنیل آلانین (۲) با فتالیک انیدرید (۱) و واکنش متوالی با تیونیل کلراید سنتز شد. به منظور اصلاح جزئی، درصدهای مختلفی از ترکیب ۵، نسبت به گروه‌های هیدروکسیل PVA استفاده گردید. این کوپلیمرها با استفاده از تکنیکهای FT-IR، $^1\text{H-NMR}$ ، چرخش نوری، آنالیز عنصری و آنالیزهای حرارتی TGA/DTG بررسی شدند. درصد اصلاح انجام شده با استفاده از $^1\text{H-NMR}$ محاسبه شد. در نتیجه اصلاح صورت گرفته، به دلیل حضور حلقه‌های هتروسیکل ایمیدی در ساختار کوپلیمرها، پایداری حرارتی پلی وینیل الکل حدود 80°C افزایش پیدا کرده است. تاثیر این اصلاح بر روی ساختار بلوری پلی وینیل الکل با استفاده از XRD بررسی گردید. در بخش دوم، نانو کامپوزیت‌های PVA/TiO_2 با استفاده از امواج فراصوت با موفقیت سنتز شدند. به منظور جلوگیری از کلوخه‌ای شدن نانو ذرات و همچنین پراکندگی یکنواخت آنها در بافت پلیمر، سطح نانو ذرات با استفاده از معرف ارگانوسیلیکونی KH550 اصلاح گردید. مطالعات FT-IR و XRD نانو کامپوزیت‌ها نشان می‌دهد که برهمکنش‌های شیمیایی بین نانوذرات اصلاح شده و PVA برقرار شده‌اند. بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM) و TEM نشان دهنده توزیع بسیار مناسب ذرات اصلاح شده TiO_2 در مقیاس نانو می‌باشند. این نانو کامپوزیت‌ها نسبت به PVA خالص پایداری حرارتی بالاتری دارند. با توجه به طیف UV/vis، این نانو کامپوزیت‌ها می‌توانند به عنوان پوشش‌هایی برای حذف نور فرابنفش به کار روند. در بخش پایانی، یک سری بیونانو کامپوزیت‌های فعال نوری پلی (آمید-ایمید)/ TiO_2 ، حاوی آمینو اسید L - ایزولوسین تهیه شدند. پلیمری که به عنوان بستر این بیونانو کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود، از واکنش دی اسید N - تری‌ملیتیل‌ایمیدو L - ایزولوسین با E^4 - دی آمینودی فنیل سولفون در مایع یونی تترابوتیل آمونیوم برآمید، به عنوان یک حلال سبز سنتز شد. در اینجا نیز از نانوذرات TiO_2 اصلاح شده استفاده گردید.

کلمات کلیدی: پلی وینیل الکل، اصلاح پلیمرها، پلیمرهای فعال نوری، نانو کامپوزیت‌ها، بیونانو کامپوزیت‌ها، تیتانیم دی اکسید.

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

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
سیزده	فهرست جداول
چهارده	فهرست طرح‌ها و شکل‌ها
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- پلیمرها
۲	۱-۱-۱- انواع پلیمر شدن
۲	۲-۱-۱- مکانیسم پلیمر شدن
۴	۳-۱-۱- کوپلیمرها
۴	۴-۱-۱- شیمی فضایی پلیمرها
۶	۵-۱-۱- بلورینگی پلیمرها
۷	۶-۱-۱- کایرالیته و فعالیت نوری در پلیمرها
۱۰	۷-۱-۱- پلی استرها
۱۱	۸-۱-۱- روش‌های بهبود مقاومت حرارتی پلیمرها
۱۱	۲-۱- اصلاح پلیمرها
۱۳	۳-۱- پلی وینیل الکل
۱۳	۱-۳-۱- مقدمه
۱۳	۲-۳-۱- سنتز پلی وینیل الکل
۱۴	۳-۳-۱- آرایش فضایی پلی وینیل الکل
۱۵	۳-۳-۱- الف- اثر حلال بر روی نظم فضایی
۱۵	۳-۳-۱- ب- اثر مونومر بر روی آرایش فضایی
۱۶	۴-۳-۱- کاربردهای PVA

- ۱۷-۴-۱ اصلاح پلی وینیل الکل..... ۱۷
- ۱۷-۴-۱-۱ اصلاح PVA از طریق کopolymer شدن ۱۷
- ۱۷-۴-۱-الف - کopolymer شدن با مونومرهای آنیونی ۱۷
- ۱۹-۴-۱-ب - کopolymer شدن با مونومرهای کاتیونی..... ۱۹
- ۱۹-۴-۲-۱ اصلاح از طریق گروه هیدروکسیل..... ۱۹
- ۱۹-۴-۲-الف - اتری شدن ۱۹
- ۲۰-۴-۲-ب - استری شدن ۲۰
- ۲۱-۴-۳-۱ تشکیل پیوند عرضی ۲۱
- ۲۲-۵-۱ پلی آمیدها ۲۲
- ۲۲-۵-۱-۱ مقدمه ۲۲
- ۲۳-۵-۲-۱ روش های سنتز پلی آمیدها ۲۳
- ۲۳-۵-۲-الف - آمیدی کردن مستقیم ۲۳
- ۲۳-۵-۲-ب - تراکم دی اسید کلراید با دی آمین ها ۲۳
- ۲۳-۵-۲-پ - واکنش تراکمی اسیدها و ایزوسیانات ها ۲۳
- ۲۴-۵-۲-ت - آمید دار شدن دی استرها با دی آمین ها ۲۴
- ۲۴-۵-۲-د - پلیمر شدن حلقه گشایی ۲۴
- ۲۴-۵-۳-۱ کاربرد پلی آمیدها ۲۴
- ۲۵-۶-۱ پلی ایمیدها ۲۵
- ۲۵-۶-۱-۱ سنتز پلی ایمیدها ۲۵
- ۲۶-۶-۱-الف - روش سنتز یک مرحله ای ۲۶
- ۲۶-۶-۱-ب - روش سنتز دو مرحله ای ۲۶
- ۲۷-۷-۱ پلی (آمید-ایمید)ها ۲۷
- ۲۸-۸-۱ مایعات یونی ۲۸
- ۲۹-۹-۱ پلیمرهای زیست تخریب پذیر ۲۹
- ۲۹-۹-۱-۱ مکانیسم زیست تخریب پذیری پلیمر ۲۹

۳۰	۲-۹-۱- عوامل مؤثر بر روی زیست تخریب پذیری پلیمرها.....
۳۱	۳-۹-۱- کاربرد پلیمرهای زیست تخریب پذیر.....
۳۲	۱۰-۱- نانو کامپوزیت ها.....
۳۲	۱-۱۰-۱- مقدمه‌ای بر کامپوزیت ها.....
۳۲	۲-۱۰-۱- نانو کامپوزیت‌های پلیمری.....
۳۳	۳-۱۰-۱- مزایا و معایب نانو کامپوزیت‌های پلیمری.....
۳۴	۱۱-۱- نانو ذرات.....
۳۴	۱-۱۱-۱- ساختار نانو ذرات.....
۳۴	۲-۱۱-۱- اصلاح سطح نانو ذرات.....
۳۵	۳-۱۱-۱- مکانیسم اصلاح سطح نانو ذرات.....
۳۶	۴-۱۱-۱- نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید (TiO_2).....
۳۷	۵-۱۱-۱- نانو کامپوزیت‌های پلیمر- TiO_2
۳۷	۱۲-۱- امواج فراصوت و استفاده از آنها در فناوری نانو.....
۳۸	۱۳-۱- اهداف.....

فصل دوم: بخش تجربی

۴۰	۱-۲- مواد اولیه (تهیه و خالص سازی).....
۴۰	۲-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات.....
۴۲	۳-۲- سنتز کوپلیمرهای فعال نوری با استفاده از PVA.....
۴۲	۱-۳-۲- تهیه (۲S)-۳-فنیل-۲-فتالیمیدیل پروپانوئیک اسید (۴).....
۴۲	۲-۳-۲- تهیه (۲S)-۳-فنیل-۲-فتالیمیدیل پروپانوئیل کلراید (۵).....
۴۲	۳-۳-۲- سنتز پلی (وینیل الکل-کو-وینیل-۳-فنیل-۲-فتالیمیدوپروپانوات) (PV-VPP).....
۴۳	۴-۲- تهیه نانو کامپوزیت‌های PVA/TiO_2
۴۳	۱-۴-۲- اصلاح سطح نانو ذرات TiO_2 با عامل کوپل کننده KH550 (گاما-آمینوپروپیل-تری اتوکسی سیلان).....
۴۳	۲-۴-۲- تهیه نانو کامپوزیت PVA/TiO_2

- ۲-۵- تهیه بیونانو کامپوزیت‌های پلی (آمید-ایمید) با نانوذرات اصلاح شده دی اکسید تیتانیوم (PAI/TiO₂)..... ۴۴
- ۲-۵-۱- تهیه N-تری‌ملیتیل‌ایمیدو-L-ایزو لوسین (۹)..... ۴۴
- ۲-۵-۲- واکنش پلیمر شدن دی‌اسید (۹) با دی‌آمین آروماتیک ۴,۴'-دی‌آمینو دی‌فنیل سولفون از طریق پلیمر شدن تراکمی مستقیم در محیط مایع یونی تترابوتیل‌آمونوم برماید (TBAB) و تتری‌فنیل فسفیت (TPP)..... ۴۴
- ۲-۵-۳- تهیه بیونانو کامپوزیت‌های PAI/TiO₂..... ۴۵

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۳-۱- سنتز کوپلیمرهای فعال‌نوری با استفاده از PVA (اصلاح PVA)..... ۴۶
- ۳-۱-۱- سنتز ترکیب ۳-فنیل-۲-فتالیمیدیل پروپانوئیک اسید (۴)..... ۴۶
- ۳-۱-۲- سنتز ترکیب ۳-فنیل-۲-فتالیمیدیل پروپانوئیل کلراید (۵)..... ۴۷
- ۳-۱-۳- سنتز پلی (وینیل الکل-کو-وینیل-۳-فنیل-۲-فتالیمیدوپروپانوات) (PV-VPP)..... ۴۸
- ۳-۱-۴- شناسایی کوپلیمرهای PV-VPP..... ۴۹
- ۳-۱-۵- تعیین VPPC با استفاده از ¹H-NMR..... ۵۱
- ۳-۱-۶- بررسی خواص انحلالی کوپلیمرهای PV-VPP..... ۵۲
- ۳-۱-۷- بررسی خواص حرارتی کوپلیمرهای PV-VPP..... ۵۲
- ۳-۱-۸- بلورینگی کوپلیمرهای PV-VPP..... ۵۴
- ۳-۱-۹- نتیجه‌گیری..... ۵۴
- ۳-۲- نانوکامپوزیت‌های پلی وینیل الکل تیتانیوم دی‌اکسید (PVA/TiO₂)..... ۵۵
- ۳-۲-۱- اصلاح سطح نانوذرات TiO₂ با استفاده از معرف اصلاح‌کننده گاما-آمینوپروپیل-تری اتوکسی سیلان (KH550)..... ۵۵
- ۳-۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت‌های PVA/TiO₂ با استفاده از نانوذرات اصلاح شده..... ۵۶
- ۳-۲-۳- تهیه فیلم از نانوکامپوزیت‌های PVA/TiO₂..... ۵۷
- ۳-۲-۴- شناسایی نانوکامپوزیت‌های PVA/TiO₂..... ۵۷
- ۳-۲-۵- بررسی طیف سنجی پراش پرتو-ایکس..... ۵۸
- ۳-۲-۶- بررسی مشاهدات SEM نانوکامپوزیت PVA/TiO₂..... ۵۹

۶۰	۷-۲-۳- بررسی مشاهدات TEM از نانو کامپوزیت ها
۶۱	۸-۲-۳- بررسی خواص حرارتی نانو کامپوزیت ها
۶۲	۹-۲-۳- خواص نوری نانو کامپوزیت ها
۶۳	۱۰-۲-۳- نتیجه گیری
۶۴	۳-۳- بیونانو کامپوزیت های فعال نوری پلی آمید-ایمید/تیتانیم دی اکسید (PAI/TiO ₂)
۶۴	۱-۳-۳- تهیه N-تری ملیتیل ایمیدو-L-ایزولوسین (۹)
۶۵	۲-۳-۳- سنتز PAI در حلال مایع یونی (تترا بوتیل آمونیوم برمید) (TBAB)
۶۶	۳-۳-۳- اصلاح سطح نانوذرات TiO ₂ با معرف اصلاح کننده KH550
۶۶	۴-۳-۳- تهیه بیونانو کامپوزیت های PAI/TiO ₂
۶۷	۵-۳-۳- بررسی طیف سنجی پراش پرتو- ایکس
۶۸	۶-۳-۳- بررسی مشاهدات FE-SEM بیونانو کامپوزیت های PAI/TiO ₂
۶۹	۷-۳-۳- بررسی مشاهدات TEM بیونانو کامپوزیت ها
۶۹	۸-۳-۳- بررسی خواص حرارتی بیونانو کامپوزیت های PAI/TiO ₂
۷۰	۸-۳-۳- نتیجه گیری
۷۱	فهرست علائم اختصاری به کار رفته در متن پایان نامه
۷۳	مراجع
۸۲	چکیده انگلیسی

فهرست طرح‌ها و شکل‌ها

عنوان	صفحه
طرح (۱-۱) واکنش مرحله به مرحله گروه‌های عاملی واکنش دهنده‌ها طی پلیمر شدن مرحله‌ای.....	۳
طرح (۲-۱) نمونه‌هایی از واکنش پلیمر شدن تراکمی.....	۳
طرح (۳-۱) نمونه‌هایی از واکنش پلیمر شدن افزایشی.....	۴
طرح (۴-۱) کوپلیمرهای حاصل از مونومرهای A و B.....	۴
طرح (۵-۱) پیکربندی استریوشیمیایی پلیمرهای تهیه شده از مونومر $\text{CH}_2=\text{CHR}$	۵
طرح (۶-۱) پیکربندی استریوشیمیایی پلیمرهای تهیه شده از مونومر $\text{RCH}=\text{CHR}$	۶
طرح (۷-۱) نمایش شماتیک یک پلیمر بلوری.....	۷
طرح (۸-۱) نمونه‌هایی از پلیمرهای بلوری (a-d) و بی‌شکل (e).....	۷
طرح (۹-۱) گروه‌های فعال نوری متصل شده به پلی وینیل‌ها.....	۸
طرح (۱۰-۱) پلیمرهای فعال نوری.....	۹
طرح (۱۱-۱) واکنش‌های پلیمر شدن سنتزی نامتقارن.....	۹
طرح (۱۲-۱) پلیمرهای فعال نوری حاوی قطعات آمینواسید در زنجیر اصلی و زنجیر جانبی پلیمر.....	۱۰
طرح (۱۳-۱) تعدادی از روش‌های تهیه استر.....	۱۰
طرح (۱۴-۱) نمونه‌هایی از اصلاح پلی‌بوتادی‌ان.....	۱۲
طرح (۱۵-۱) سنتز PVA.....	۱۴
طرح (۱۶-۱) روش‌های سنتز PVA با استفاده از PVAc.....	۱۴
طرح (۱۷-۱) کوپلیمر شدن و الکل‌لیز وینیل استات با اکریلیک اسید و وینیل استیک اسید.....	۱۸
طرح (۱۸-۱) کوپلیمر شدن و الکل‌لیز وینیل استات با اکریلیک اسد و وینیل استیک اسید.....	۱۸
طرح (۱۹-۱) نمونه‌هایی از مونومرهای کاتیونی برای تهیه PVA کاتیونی.....	۱۹
طرح (۲۰-۱) اتری کردن ویلیامسون PVA.....	۱۹
طرح (۲۱-۱).....	۲۰
طرح (۲۲-۱).....	۲۰

۲۱	طرح (۲۳-۱).....
۲۱	طرح (۲۴-۱).....
۲۲	طرح (۲۵-۱) نمونه‌های پلی آمیدهای آلیفاتیک و آروماتیک، (A) نایلون ۶۶، (B) کولار و (C) نومکس.....
۲۳	طرح (۲۶-۱).....
۲۳	طرح (۲۷-۱).....
۲۳	طرح (۲۸-۱).....
۲۴	طرح (۲۹-۱).....
۲۴	طرح (۳۰-۱).....
۲۴	طرح (۳۱-۱) پلیمرشدن حلقه‌گشایی برای تهیه صنعتی نایلون ۶.....
۲۵	طرح (۳۲-۱) ساختار کلی پلی‌ایمیدها.....
۲۵	طرح (۳۳-۱) نمونه‌هایی از پلی‌ایمیدهایی که به عنوان غشاء در پیل سوختی به کار می‌روند.....
۲۶	طرح (۳۴-۱) واکنش کلی تهیه پلی‌ایمید.....
۲۷	طرح (۳۵-۱) نمونه‌هایی از پلی (آمید-ایمید)ها.....
۲۷	طرح (۳۶-۱).....
۲۸	طرح (۳۷-۱) بعضی از آنیون‌ها و کاتیون‌های تشکیل دهنده‌ی مایعات یونی.....
۳۰	طرح (۳۸-۱) نمونه‌هایی از پلی (آمید-ایمید)ها و پلی (استر-ایمید)های فعال نوری و زیست‌تخریب‌پذیر.....
۳۵	طرح (۳۹-۱) نمونه‌ای از معرف‌های اصلاح‌کننده.....
۳۶	طرح (۴۰-۱): مکانیسم اصلاح سطح نانوذرات.....
۳۷	طرح (۴۱-۱) ساختارهای سلول واحد بلورهای روتیل و آناتاز TiO_2
۴۶	طرح (۱-۳) مراحل سنتز اسید کلراید ۵.....
۴۸	طرح (۲-۳) سنتز کوپلیمرهای PV-VPP.....
۵۵	طرح (۳-۳) اصلاح سطح نانوذرات TiO_2
۵۷	طرح (۴-۳) تهیه نانو کامپوزیت‌های PVA/TiO_2 و برهمکنش‌های بین PVA و نانوذرات اصلاح شده TiO_2
۶۴	طرح (۵-۳): مراحل تهیه دی‌اسید ۹.....
۶۵	طرح (۶-۳) سنتز PAI.....

- طرح (۷-۳): تهیه بیونانو کامپوزیت های PAI/TiO₂ ۶۷
- شکل (۱-۳) طیف FT-IR (KBr)، امید اسید ۴ ۴۷
- شکل (۲-۳) طیف FT-IR (KBr)، اسید کلراید ۵ ۴۷
- شکل (۳-۳) نمودار (%) VPPC به عنوان تابعی از نسبت اسید کلراید ۵ به گروه های هیدروکسیل PVA ۴۸
- شکل (۴-۳) طیف FT-IR، (a) اسید کلراید ۵، (b) PVA، کوپلیمرهای (c) PV-VPP۱۸، (d) VP-VPP۴۲ و (e) VP-VPP۵۲ ۵۰
- شکل (۵-۳) طیف (۵۰۰ MHz) کوپلیمر VP-VPP۴۲ ۵۰
- شکل (۶-۳) نمودارهای (A) TGA و (B) DTG برای PVA و کوپلیمرهای VA-VPP ۵۳
- شکل (۷-۳) الگوی XRD، PVA و کوپلیمرهای VA-VPP۱۸ و VA-VPP۵۲ ۵۴
- شکل (۸-۳) طیف های FT-IR، (a) نانو ذرات TiO₂، (b) KH550 و (c) نانو ذرات اصلاح شده TiO₂ ۵۶
- شکل (۹-۳) طیف های FT-IR، PVA خالص و نانو کامپوزیت های PVA/TiO₂ با درصدهای مختلف TiO₂ ۵۸
- شکل (۱۰-۳) الگوی پراش XRD (a) PVA خالص، (b) نانو ذرات TiO₂ و (c) نانو کامپوزیت (۱۰٪) PVA/TiO₂ ۵۹
- شکل (۱۱-۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (a, b) PVA خالص و (c-f) PVA/TiO₂ حاوی ۱۰٪ نانو ذرات ۶۰
- شکل (۱۲-۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به PVA/TiO₂ ۶۱
- شکل (۱۳-۳) منحنی های TGA، PVA خالص و نانو کامپوزیت های PVA/TiO₂ ۶۱
- شکل (۱۴-۳) (a) طیف UV/vis عبوری فیلم های PVA و نانو کامپوزیت های PVA/TiO₂ و (b) تصویر این فیلم ها که بر روی یک الگو قرار گرفته اند ۶۳
- شکل (۱۵-۳) طیف FT-IR (KBr)، دی اسید ۹ ۶۵
- شکل (۱۶-۳) طیف FT-IR (KBr)، نانو ذرات اصلاح نشده (a)، نانو ذرات اصلاح شده (b)، PAI (c) و بیونانو کامپوزیت های حاوی ۵٪ و ۱۰٪ (d و e) نانو ذرات اصلاح شده با معرف KH550 ۶۶
- شکل (۱۷-۳) الگوی پراکندگی XRD، (a) PAI خالص، (b) نانو ذرات اصلاح شده (c) بیونانو کامپوزیت PAI/TiO₂ حاوی ۱۰٪ نانو ذرات اصلاح شده ۶۸
- شکل (۱۸-۳) تصاویر FE-SEM مربوط به PAI ۶۸

- شکل (۱۹-۳) تصاویر FE-SEM مربوط به PAI/TiO₂ حاوی ۱۰٪ نانوذرات اصلاح شده ۶۹
- شکل (۲۰-۳) تصاویر TEM مربوط به PAI/TiO₂ ۶۹
- شکل (۲۱-۳) منحنی های TGA، نانوکامپوزیت های PAI/TiO₂ ۷۰

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۱۵	جدول (۱-۱) مونومرهای استفاده شده برای سنتز ایزوتاکتیک و سیندیوتاکتیک PVA.....
۴۹	جدول (۱-۳) نتایج واکنش اسید کلراید ۵ با PVA و برخی از ویژگی‌های کوپلیمرهای تهیه شده.....
۵۱	جدول (۲-۳) نتایج تجزیه عنصری کوپلیمرهای حاصل از اصلاح PVA.....
۵۲	جدول (۳-۳) حلالیت PVA و کوپلیمرهای PV-VPP.....
۵۳	جدول (۴-۳) مشخصات گرمایی PVA و کوپلیمرهای PV-VPP.....
۶۲	جدول (۵-۳) نتایج آنالیز حرارتی نانوکامپوزیت‌های PVA/TiO ₂

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پلیمرها

۱-۱-۱- انواع پلیمر شدن

پلیمرها به دلیل استفاده متنوعشان در زمینه‌های علمی و صنعتی از ضروریات زندگی مدرن می‌باشند و تصور دنیای کنونی، بدون وجود پلیمرها واقعاً غیر ممکن است. تفاوت در رفتار بین ترکیب‌های آلی معمول و مواد پلیمری به جهت اندازه بزرگ و شکل ویژه پلیمرها می‌باشد و به آنها خواص فیزیکی و شیمیایی بی‌نظیری می‌دهد.

با وجود اینکه دسته‌بندی پلیمرها هنوز نیز یک مسئله پیچیده و قابل بحث می‌باشد، پلیمرها به طور کلی در سال ۱۹۲۹ میلادی توسط کاروترز^۱ به دو دسته افزایشی^۲ و تراکمی^۳ تقسیم شدند. تفاوت‌های ترکیبی بین مونومرها و پلیمرهایی که از آنها ساخته می‌شوند، مبنای این تقسیم‌بندی می‌باشد. این تقسیم‌بندی در سال ۱۹۵۰ میلادی توسط مارک^۴ به صورت پلیمرهای زنجیری^۵ و مرحله‌ای^۶ اصلاح شد که مطالعات فلوری^۷ در زمینه مکانیسم پلیمر شدن نیز در این تقسیم‌بندی حائز اهمیت است. در واقع اغلب پلیمرهای تراکمی و افزایشی، به ترتیب با پلیمرهای مرحله‌ای و زنجیری معادل می‌باشند. پلیمرها، براساس نوع مونومرهای شرکت کننده در واکنش نیز به دو دسته تقسیم می‌شوند: هوموپلیمر^۸ و کوپلیمر^۹. هوموپلیمرها، پلیمرهایی هستند که مونومرهای تشکیل دهنده‌ی آنها از یک نوعند. کوپلیمرها، پلیمرهایی هستند که از بیش از یک نوع مونومر ساخته شده‌اند [۱-۳].

۱-۱-۲- مکانیسم پلیمر شدن

در قسمت قبل به تقسیم‌بندی بر مبنای مکانیسم پلیمر شدن اشاره شد. واکنش‌های پلیمر شدن تراکمی واکنش‌هایی هستند که برای تولید مولکول‌های خطی بزرگ یا شبکه‌های پلیمری به کار می‌روند. بدین منظور از مولکول‌های دو عاملی یا مخلوط مولکول‌های دو یا چند عاملی استفاده می‌شود و این واکنش‌ها به صورت مرحله‌ای صورت می‌گیرد؛

¹ Carothers

² Polyaddition

³ Polycondensation

⁴ Mark

⁵ Chain

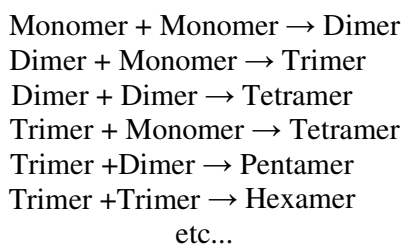
⁶ Step

⁷ Flory

⁸ Homopolymer

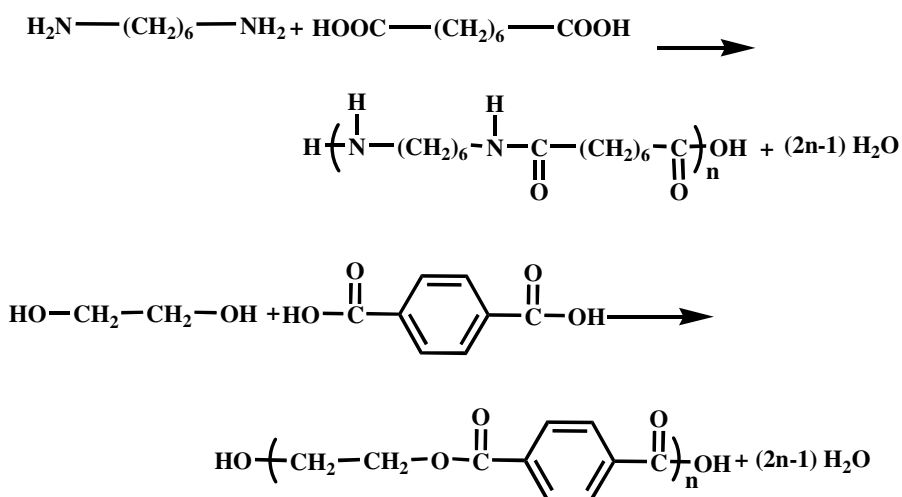
⁹ Copolymer

ولی در پلیمرشدن افزایشی با افزوده شدن مونومرهای غیر اشباع به زنجیر در حال رشد یک زنجیره پلیمری تولید خواهد شد. مهم‌ترین تفاوت عمده این دو نوع پلیمرشدن، در ماهیت گونه‌هایی است که می‌توانند با یکدیگر واکنش دهند. تفاوت دیگری را که می‌توان بیان کرد، مدت زمان لازم جهت رشد کامل اندازه مولکول‌های پلیمر می‌باشد. پلیمرشدن مرحله‌ای از طریق واکنش مرحله به مرحله گروه‌های عاملی واکنش‌دهنده‌ها رخ می‌دهد [۴] (طرح ۱-۱).



طرح ۱-۱: واکنش مرحله به مرحله گروه‌های عاملی واکنش‌دهنده‌ها طی پلیمرشدن مرحله‌ای

در چنین واکنش‌هایی اندازه مولکول با سرعت نسبتاً آهسته‌ای افزایش می‌یابد. این فرآیند از مونومر تا دایمر، تریمر و ... ادامه می‌یابد تا اینکه سرانجام مولکول‌های پلیمر با اندازه‌های بزرگ تشکیل شود. در هر مرحله از تولید یک پلیمر تراکمی، مولکولی کوچک که معمولاً آب است خارج می‌شود. به عنوان مثال واکنش بین هگزا متیلن دی‌آمین و آدیپیک اسید و یا واکنش بین اتیلن گلیکول و ترفتالیک اسید [۴] (طرح ۲-۱).

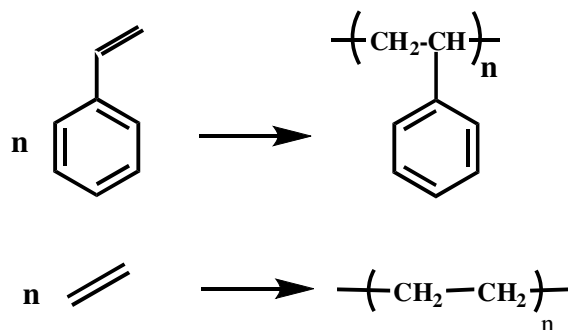


طرح ۲-۱: نمونه‌هایی از واکنش پلیمرشدن تراکمی [۴]

پلیمرشدن زنجیری در سه مرحله متفاوت آغاز، انتشار و پایان از طریق رشد مرکز فعال^۱ توسط اضافه شدن متوالی

^۱ Active Center

تعداد زیادی از مونومرها، طی یک واکنش زنجیری صورت می‌گیرد. مونومرها برای پلیمر شدن افزایشی معمولاً دارای پیوندهای دوگانه هستند. پیوند دوگانه در معرض حمله به وسیله رادیکال آزاد یا آغازگرهای یونی قرار می‌گیرد و یک مرکز فعال جدید را ایجاد می‌نماید. این مرکز فعال یک زنجیر در حال رشد را به وجود می‌آورد و مرکز فعال نهایتاً به وسیله یک واکنش پایانی خنثی می‌شود. نمونه‌هایی از پلیمر شدن افزایشی در طرح ۱-۳ آورده شده است [۵].



طرح ۱-۳: نمونه‌هایی از واکنش پلیمر شدن افزایشی [۵]

۱-۱-۳- کوپلیمرها

کوپلیمرها، پلیمرهای هستند که از دو یا چند مونومر مختلف تشکیل شده‌اند. ترکیب کردن مونومرها برای تولید کوپلیمر مشابه مخلوط کردن فلزات جهت تولید محلول‌های جامدات، یعنی تشکیل آلیاژهاست. با تغییرات اندکی که در ترکیب کوپلیمر ایجاد می‌شود، پلیمرهایی با خواص کاملاً متفاوت تولید می‌گردند. ساده‌ترین کوپلیمر شامل دو مونومر است که می‌توانند به چند طریق در ساختار پلیمر قرار بگیرند مثلاً اگر دو مونومر A و B به هوموپلیمرهای A-A-A- و B-B-B- تبدیل شوند، در این صورت کوپلیمرهای زیر را می‌توان انتظار داشت (طرح ۱-۴). کوپلیمر شدن از طریق واکنش‌های زنجیری رادیکالی، کاتیونی و آنیونی و روش زیگلر-ناتا^۱ و همچنین از طریق فرآیندهای مرحله‌ای (واکنش‌های تراکمی) انجام می‌شود [۳-۱].

-A-B-A-A-B-B-

Random

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-

Alternative

-A-A-A-B-B-B-A-A-A-

Block



Graft

طرح ۱-۴: کوپلیمرهای حاصل از مونومرهای A و B [۳]

۱-۱-۴- شیمی فضایی پلیمرها

قبل از اینکه خاصیت بلوری پلیمرها را بحث کنیم لازم است یکی از مهمترین عوامل ساختاری به نام نظم فضایی را

¹ Ziegler-Nata