

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده شیمی

وارد کردن دی اسید فعال نوری حاوی آمینواسید L-آسپارتیک اسید درون لایه‌های  
Mg/Al-LDH برای سنتز نانو کامپوزیت‌های جدید پلیمری بر پایه‌ی پلی (آمید-ایمید)  
فعال نوری و پلی (وینیل الکل)

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی- پلیمر

مسعود حاتمی مفرد

اساتید راهنما

دکتر محمد دیناری

پروفسور شادپور ملک‌پور



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی - پلیمر مسعود حاتمی مفرد

تحت عنوان

وارد کردن دی اسید فعال نوری حاوی آمینواسید L-آسپارتیک اسید درون لایه های  
Mg/Al-LDH برای سنتز نانوکامپوزیت های جدید پلیمری بر پایه ی پلی (آمید-ایمید)  
فعال نوری و پلی (وینیل الکل)

در تاریخ ۱۳۹۳/۰۹/۱۰ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

- |                          |                                 |
|--------------------------|---------------------------------|
| دکتر محمد دیناری         | ۱- استاد راهنمای اول پایان نامه |
| پروفسور شادپور ملک پور   | ۲- استاد راهنمای دوم پایان نامه |
| پروفسور حسن حدادزاده     | ۳- استاد مشاور پایان نامه       |
| دکتر حسین توکل           | ۴- استاد داور                   |
| دکتر کاظم کرمی           | ۵- استاد داور                   |
| دکتر علیرضا نجفی چرمهینی | سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده   |

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش مرخدای راجل و جلاله که آثار قدرت او بر چهره روز روشن تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار درخشان. آفریدگاری که خویش را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

از استاد عزیزم جناب آقای دکتر دیناری بسیار سپاسگزارم چرا که با راهنماییهای خود سختیهای این پروژه را برای من آسان می نمودند.

از استاد کرامیم جناب آقای پروفور ملک پور بسیار سپاسگزارم چرا که بدون راهنماییهای ایشان تا این پایان نامه بسیار مشکل می نمود. سپاسگزار کسانی هستم که سر آغاز تولد من هستند. از یکی زاده می شوم و از دیگری جاودانه. خانواده عزیزم که همواره پشتیبان من هستند و با مهربانی شان به من آرامش و اعتماد می دهند.

سپاسگزارم از جناب آقای پروفور حدادزاده که مسولیت مطالعه و تصحیح این پایان نامه را پذیرفته اند. سپاسگزارم از جناب آقای دکتر توکل و جناب آقای دکتر کریمی که داورهای این مجموعه را بر عهده گرفته اند. تمامی اساتید بزرگوار که در طول زمان تحصیل بر کرسی ساگردی این عزیزان نشسته ام.

مسعود حاتمی مفرد

آذر ۱۳۹۳

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

تقدیم به

گرانمایه‌ترین تصویر دوران زندگیم

پدرم

مقدس‌ترین واژه در لغت‌نامه‌ی دلم

مادرم

به روح پاک دوست عزیز و مهربانم

زنده یاد عباس زارعی

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب.....	هشت
فهرست جداول.....	دوازده
فهرست طرح ها و شکل ها.....	سیزده
چکیده.....	۱
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- آمینواسیدها.....	۲
۱-۱-۱- مقدمه.....	۲
۲-۱-۱- ساختار و خواص آمینواسیدها.....	۲
۳-۱-۱- پیکربندی آمینواسیدها.....	۳
۴-۱-۱- کاربرد آمینواسیدها.....	۴
۲-۱- پلیمر.....	۴
۱-۲-۱- مقدمه.....	۴
۲-۲-۱- چگونگی توسعه پلیمر.....	۵
۳-۲-۱- طبقه بندی پلیمرها.....	۵
۴-۲-۱- سنتز پلیمرها.....	۶
۵-۲-۱- مشخصات پلیمرها.....	۷
۶-۲-۱- پلیمرهای زیست تخریب پذیر.....	۷
۷-۲-۱- فعالیت نوری در پلیمرها.....	۸
۸-۲-۱- کاربرد پلیمرهای فعال نوری.....	۱۰
۹-۲-۱- حلالیت پلیمرها.....	۱۱
۱۰-۲-۱- پلی آمیدها.....	۱۱
۱۱-۲-۱- پلی ایمیدها.....	۱۲
۱۲-۲-۱- پلی (آمید-ایمید).....	۱۲
۱۳-۲-۱- پلی (وینیل الکل).....	۱۲





- ۲-۴-۲- تهیه PAI فعال نوری مشتق شده از دی آمین آروماتیک ۴،۴- دی آمینو دی فنیل سولفون با مونومر *N,N*-پیروملتیول-L-فنیل آلانین از طریق پلیمر شدن تراکمی شده..... ۲۷
- ۲-۴-۳- تهیه نانو کامپوزیت های PAI/M-LDH..... ۲۸
- ۲-۵-۲- تهیه نانو کامپوزیت های PVA/M-LDH..... ۲۸

#### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱-۱- تهیه Mg/Al-LDH اصلاح شده با دی اسید آلی بر پایه ی آسپارتیک اسید..... ۳۰
- ۳-۱-۱-۱- سنتز دی اسید فعال نوری..... ۳۰
- ۳-۱-۲- تهیه LDH اصلاح شده با استفاده از دی اسید آلی بر پایه ی آسپارتیک اسید..... ۳۱
- ۳-۱-۳- بررسی طیف FT-IR..... ۳۲
- ۳-۱-۴- بررسی پراش پرتو ایکس..... ۳۳
- ۳-۱-۵- بررسی مشاهدات FE-SEM و TEM..... ۳۴
- ۳-۱-۶- بررسی رفتار حرارتی با استفاده از تکنیک TGA..... ۳۶
- ۳-۲-۲- تهیه ی نانو کامپوزیت PAI/M-LDH..... ۳۶
- ۳-۲-۱- تهیه ی مونومر *N,N*-پیروملتیول-L-فنیل آلانین..... ۳۶
- ۳-۲-۲- سنتز پلی (آمید-ایمید) (PAI)..... ۳۷
- ۳-۲-۳- سنتز نانو کامپوزیت های PAI/M-LDH..... ۳۸
- ۳-۲-۴- طیف سنجی FT-IR نانو کامپوزیت های PAI/M-LDH..... ۳۸
- ۳-۲-۵- پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت های PAI/M-LDH..... ۳۹
- ۳-۲-۶- بررسی مشاهدات FE-SEM و TEM مربوط به نانو کامپوزیت های پلیمری..... ۴۰
- ۳-۲-۷- بررسی خواص حرارتی نانو کامپوزیت های PAI/M-LDH..... ۴۲
- ۳-۳-۳- تهیه ی نانو کامپوزیت PVA/M-LDH..... ۴۴
- ۳-۳-۱- طیف سنجی FT-IR مربوط به نانو کامپوزیت های PVA/M-LDH..... ۴۴
- ۳-۳-۲- الگوی پراش پرتو ایکس..... ۴۵
- ۳-۳-۳- بررسی مشاهدات FE-SEM نانو کامپوزیت های PVA/M-LDH..... ۴۶
- ۳-۳-۴- شفافیت نانو کامپوزیت های PVA/M-LDH..... ۴۷

۴۸	.....PVA/M-LDH	بررسی خواص حرارتی نانو کامپوزیت های
۴۹	.....PVA/M-LDH	بررسی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت های
۵۲	.....	نتیجه گیری
۵۲	.....	آینده نگری
۵۳	.....	فهرست علائم اختصاری
۵۴	.....	مراجع
۶۱	.....	چکیده انگلیسی

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۳.....	جدول (۱-۳): خواص گرمایی مربوط به PAI فعال نوری و نانوکامپوزیت‌های با درصد‌های مختلف
۴۹.....	جدول (۲-۳): داده‌های مربوط به بازده زغالی شدن و وزن باقیمانده برای پلیمر و نانوکامپوزیت‌های با درصد‌های وزنی مختلف
۵۱.....	جدول (۳-۳): داده‌های مربوط به خواص مکانیکی PVA خالص و نانوکامپوزیت‌های با درصد‌های وزنی مختلف از LDH اصلاح شده

## فهرست طرح‌ها و شکل‌ها

عنوان	صفحه
طرح (۱-۱): آمینواسیدها در شرایط اسیدی و بازی.....	۳
طرح (۲-۱): پیکربندی L-(-) گلیسرالدهید.....	۴
طرح (۳-۱): آرایش های فضایی منظم تک آرایش، هم آرایش و بی آرایش.....	۹
طرح (۴-۱): نمونه‌ای از پلیمرهای زیست تخریب پذیر حاوی گروه آمینواسید.....	۱۰
طرح (۵-۱): ساختار کلی پلی آمیدها.....	۱۲
طرح (۶-۱): ساختار کلی پلی ایمیدها.....	۱۲
طرح (۷-۱): ساختار پلی (وینیل الکل).....	۱۳
طرح (۸-۱): چگونگی جایگزینی آنیون‌ها در بین لایه‌های LDH.....	۱۸
طرح (۹-۱): واکنش فریدل کرافتس با استفاده از LDH.....	۲۱
طرح (۱۰-۱): واکنش سوزوکی با استفاده از LDH.....	۲۲
طرح (۱-۳): روش تهیه دی اسید فعال نوری.....	۳۱
طرح (۲-۳): تهیه LDH اصلاح شده توسط دی اسید آلی.....	۳۲
طرح (۳-۳): ساختار بهینه شده برای دی اسید.....	۳۴
طرح (۴-۳): واکنش تهیهی مونومر $N,N$ -پیرولمتیول-L-فنیل آلانین با استفاده از L-فنیل آلانین و پایروملیتیک دی انیدرید.....	۳۷
طرح (۵-۳): سنتز PAI فعال نوری.....	۳۷
طرح (۶-۳): تهیهی نانو کامپوزیت‌های PAI/M-LDH.....	۳۸
طرح (۷-۳): تهیهی نانو کامپوزیت PVA/M-LDH.....	۴۴
شکل (۱-۱): ساختار کلی آمینواسیدها.....	۳
شکل (۲-۱): پلیمر خطی، شاخه‌ای و مشبک.....	۶
شکل (۳-۱): طرح شماتیک LDH.....	۱۶
شکل (۴-۱): ساختار بروسیت.....	۱۷
شکل (۵-۱): چگونگی قرار گرفتن کاتیون‌ها درون لایه‌های LDH.....	۱۷

- شکل (۱-۳): طیف FT-IR مربوط به LDH، دی اسید و LDH اصلاح شده..... ۳۳
- شکل (۲-۳): الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به LDH و LDH اصلاح شده..... ۳۴
- شکل (۳-۳): تصاویر FE-SEM مربوط به LDH و LDH اصلاح شده و نمودار هیستوگرام مربوط به LDH اصلاح شده با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ نانومتر..... ۳۵
- شکل (۴-۳): تصاویر TEM مربوط به LDH و LDH اصلاح شده..... ۳۵
- شکل (۵-۳): منحنی TGA مربوط به LDH و LDH اصلاح شده..... ۳۶
- شکل (۶-۳): طیف FT-IR مربوط به پلیمر و نانو کامپوزیت‌های با درصد‌های وزنی مختلف..... ۳۹
- شکل (۷-۳): الگوی پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت‌های PAI/M-LDH حاوی ۴ و ۸ درصد وزنی از LDH اصلاح شده..... ۴۰
- شکل (۸-۳): تصاویر FE-SEM مربوط به پلیمر خالص و نانو کامپوزیت‌های حاوی ۲، ۴ و ۸ درصد وزنی از LDH اصلاح شده..... ۴۱
- شکل (۹-۳): تصاویر TEM مربوط به نانو کامپوزیت ۸ درصد وزنی از LDH اصلاح شده..... ۴۲
- شکل (۱۰-۳): ترموگرام TGA پلیمر و نانو کامپوزیت‌های با درصد‌های مختلف از LDH اصلاح شده..... ۴۳
- شکل (۱۱-۳): طیف FT-IR مربوط به پلیمر و نانو کامپوزیت‌های با درصد‌های وزنی مختلف..... ۴۵
- شکل (۱۲-۳): الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به PVA خالص و نانو کامپوزیت‌های حاوی ۴ و ۸ درصد وزنی از LDH اصلاح شده..... ۴۶
- شکل (۱۳-۳): تصاویر FE-SEM مربوط به نانو کامپوزیت‌های ۲، ۴ و ۸ درصد وزنی از LDH..... ۴۷
- شکل (۱۴-۳): طیف عبوری مربوط به PVA خالص و نانو کامپوزیت‌های حاوی ۲، ۴ و ۸ درصد وزنی از LDH اصلاح شده..... ۴۸
- شکل (۱۵-۳): نمودار آنالیز گرمایی مربوط به PVA خالص و نانو کامپوزیت‌های با درصد‌های مختلف از LDH اصلاح شده..... ۴۹
- شکل (۱۶-۳): دیاگرام تنش-کرنش مربوط به PVA خالص و نانو کامپوزیت‌های با درصد‌های مختلف از LDH اصلاح شده..... ۵۱

## چکیده

در این پایان نامه، فضای بین نانولایه‌های Mg/Al-LDH بوسیله‌ی دی‌اسید حاوی L-آسپارتیک اسید طی یک مرحله با استفاده از امواج فراصوت به عنوان یک روش سبز اصلاح گردید. دی‌اسید آلی به عنوان یک اصلاح‌کننده برای افزایش زیست‌سازگاری و به منظور پخش بهتر نانولایه‌های LDH درون ماتریس پلیمری استفاده شد. جایگزینی مؤثر دی‌اسید در بین لایه‌های LDH توسط آنالیزهای مختلف مانند طیف‌سنجی FT-IR، XRD و TGA نشان داده شد. همچنین تصاویر FE-SEM و TEM ساختار نانو لایه‌ای این ترکیبات را نشان داد. سپس نانوکامپوزیت‌های پلی(آمید-ایمید)/LDH اصلاح شده فعال نوری جدید حاوی L-فنیل آلانین به طور موفقیت‌آمیزی با استفاده از روش ساده و ارزان تابش فراصوت تهیه شد. برای این منظور، ابتدا پلی(آمید-ایمید) به عنوان ماتریس پلیمر بوسیله واکنش پلیمر شدن تراکمی مستقیم  $N,N$ -پیروملیتول-بیس-L-فنیل آلانین با ۴،۴-دی‌آمینو-دی‌فنیل سولفون در تترابوتیل آمونیوم برمید به عنوان حلال و تری‌فنیل فسفیت به عنوان عامل متراکم‌کننده سنتز شد. داده‌های TGA نشان داد که خواص حرارتی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر خالص افزایش یافته است. همچنین تصاویر FE-SEM و TEM نیز نشان داد که نانولایه‌های اصلاح شده به صورت یکنواخت در سطح ماتریس پلیمر پراکنده شده‌اند. در پروژه دوم، تاثیر این نانولایه‌های اصلاح شده بر روی خواص حرارتی، مورفولوژیکی، نوری و مکانیکی پلی(وینیل الکل) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مربوط به خواص نوری این ترکیبات کاهش عبور نور نانوکامپوزیت‌ها را در مقایسه با پلیمر خالص نشان داد. داده‌های TGA نشان داد که خواص حرارتی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر خالص افزایش یافته است و همچنین تصاویر FE-SEM نیز نشان داد که نانولایه‌ها اصلاح شده به صورت همگن و یکنواخت در سطح ماتریس پلیمر پراکنده شده‌اند. بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها نشان می‌دهد که استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های حاوی LDH اصلاح شده افزایش پیدا کرده است.

کلمات کلیدی: هیدروکسید لایه‌ی مضاعف، پلی(آمید-آیمید)، پلی(وینیل الکل)، امواج فراصوت، نانوکامپوزیت، پایداری حرارتی

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- آمینواسیدها

##### ۱-۱-۱- مقدمه

آمینواسیدها اهمیت ویژه‌ای در شیمی و بیوشیمی دارند. این ترکیبات به عنوان اجزای سازنده پروتئین‌ها و ماکرومولکول‌های زیستی به شمار می‌آیند، که نه تنها از لحاظ بیولوژیکی اهمیت دارند بلکه به دلیل دارا بودن مراکز مراکز کایرال<sup>۲</sup> در سنتزهای آلی نیز مفید می‌باشند [۱].

#### ۱-۲- ساختار و خواص آمینواسیدها

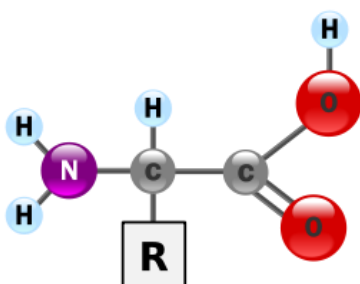
آمینواسیدها، کربوکسیلیک‌اسیدهای حاوی یک گروه آمینو با فرمول عمومی  $RCH(COOH)NH_2$  هستند، که R می‌تواند گروه‌های آلیفاتیک یا آروماتیک باشد (شکل ۱-۱). در آمینواسیدهای طبیعی، هر دو گروه کربوکسیل و آمینو بر روی یک اتم کربن قرار دارند. به این نوع آمینواسیدها،  $\alpha$ -آمینواسید گفته می‌شود. هرگاه به جای R در ساختار  $\alpha$ -آمینواسید یک H قرار گیرد، ساده‌ترین آمینواسید یعنی گلیسین بدست می‌آید [۲]. این ترکیبات به دلیل اینکه در ساختار خود هم دارای گروه‌های اسیدی و هم گروه‌های بازی‌اند، بنابراین هم می‌توانند نقش اسیدی و هم نقش بازی داشته باشند (طرح ۱-۱). گرچه آمینواسیدها در ساختار خود هم خصلت اسیدی و هم خصلت بازی دارند،

---

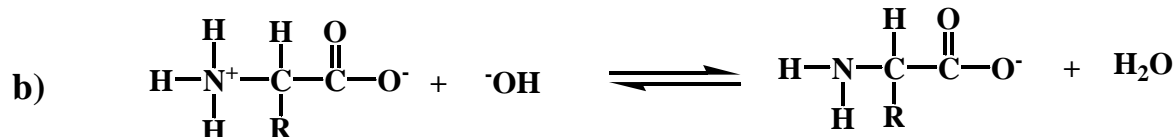
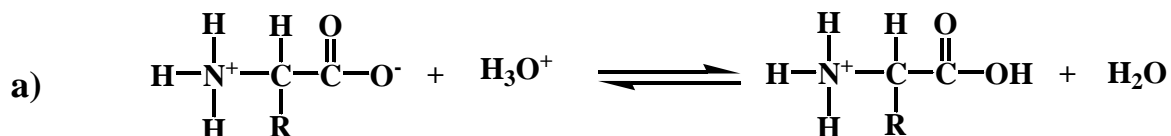
<sup>۱</sup>Macromolecule

<sup>۲</sup>Chiral

اما برخی خواص فیزیکی و شیمیایی این ترکیبات با ساختار آنها در تضاد است. به عنوان مثال، برخلاف آمینها و کربوکسیلیک اسیدها، آمینواسیدها مواد جامد بلوری<sup>۱</sup> غیرفراری هستند که در دماهای نسبتاً بالا، همراه با تجزیه شدن، ذوب می‌شوند، در حلال‌های غیر قطبی مانند اتر، نفت و بنزن انحلال‌ناپذیرند ولی به میزان قابل توجهی در آب حل می‌شوند، ثابت‌های اسیدی و بازی گروه‌های  $\text{-COOH}$  و  $\text{-NH}_2$  بسیار پایین است و همچنین دارای گشتاور قطبی بالایی هستند.



شکل (۱-۱): ساختار کلی آمینواسیدها [۲]



طرح (۱-۱): آمینواسیدها در شرایط اسیدی (a) و بازی (b) [۳]

تمام این خواص نشان می‌دهند که آمینواسیدها با انجام واکنش اسید-باز درون مولکولی، عمدتاً به صورت یون دوقطبی  $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COO}^-$  در می‌آیند و خواص نمک‌ها را دارند [۴، ۳].

### ۱-۱-۳- پیکربندی آمینواسیدها

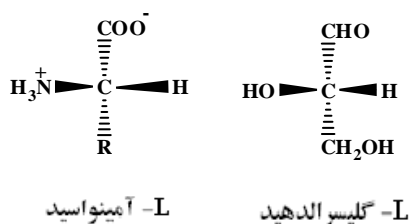
تمام آمینواسیدها، به جز گلیسین<sup>۲</sup>، دست کم دارای یک مرکز کایرال هستند. مطالعات شیمی فضایی آمینواسیدهای طبیعی نشان داده است که همه آنها دارای یک نوع پیکربندی حول اتم کربن حامل گروه آمینو آلفا هستند، و این پیکربندی، با پیکربندی L- (-) گلیسرالدهید یکسان است (طرح ۱-۲). چون بر اساس روش کان-اینگولد-پریلوگ<sup>۳</sup>، تقدم گروه R از  $\text{-COOH}$  پائین تر است، اغلب این آمینواسیدها دارای پیکربندی S می‌باشند [۵].

<sup>۱</sup>Crystal

<sup>۲</sup>Glycine

<sup>۳</sup>Can-Ingold-Perilog





طرح (۱-۲): پیکربندی L-(-) گلیسرالدهید [۵]

### ۱-۱-۴- کاربرد آمینواسیدها

آمینواسیدها به طور گسترده در زمینه‌هایی مانند مواد دارویی، مواد غذایی، به عنوان منابع کایرال در سنتز ترکیبات آلی و پلیمرها با استفاده از روش‌های شیمیایی و بیولوژیکی استفاده می‌شوند. پلیمرهایی که در ساختار آنها واحدهای آمینواسید به کار برده شده است در جداسازی مخلوط‌های راسمیک با استفاده از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. بعلاوه، این پلیمرها دارای پتانسیل زیست تخریب پذیری نیز می‌باشند [۶، ۷].

### ۱-۲-۲- پلیمر

#### ۱-۲-۱- مقدمه

اطلاعات ژنتیکی موجود در بدن ما توسط DNA حمل می‌شود که یک نوع پلیمر طبیعی است. اما پلیمر چیست؟ در سال‌های اخیر شیمی پلیمر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این رشته تمام شاخه‌های شیمی مانند شیمی آلی، معدنی، تجزیه، شیمی فیزیک، و بیوشیمی را دربر می‌گیرد. این رشته همچنین با رشته‌های فیزیک، مهندسی، و حتی اقتصاد و بازاریابی در ارتباط است. یک انسان روزانه ممکن است چندین بار با محصولات پلیمری برخورد کند. پلاستیک‌ها، لاستیک‌ها، پوشاک، قیر، چسب‌ها، پروتئین و سلولز همگی از محصولات پلیمری هستند. به طور کلی می‌توان گفت جهان امروز بدون پلیمر هیچ معنی و مفهومی ندارد و این ترکیبات امروزه یک بخش اساسی زندگی بشر را به خود اختصاص داده‌اند. پلیمر یا ماکرومولکول، مولکول‌های بزرگی هستند که از تعداد زیادی مولکول‌های کوچک‌تر به نام مونومر ساخته شده‌اند. این ترکیبات برخلاف ترکیبات آلی، دارای وزن مولکولی بسیار بالایی هستند بطوریکه وزن مولکولی آنها بین چندین هزار تا یک میلیون می‌باشد و حتی برای بعضی از پلیمرها مانند پلی‌آمیدها به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی در ساختار آنها ممکن است از این مقدار هم تجاوز کند. به همین دلیل، امروزه اندازه‌گیری وزن مولکولی پلیمرها با روش‌های عادی مانند طیف‌سنجی، کاهش نقطه انجماد و افزایش نقطه جوش که روش‌های شناخته شده برای اندازه‌گیری ترکیبات ساده می‌باشند، امکان‌پذیر نیست. این ترکیبات همچنین به دلیل وزن مولکولی بسیار بالا دارای خواص ویژه‌ای مانند شکل‌دهی خوب، دوام، مقاومت مکانیکی و مقاومت فیزیکی بالا هستند. از دیگر ویژگی‌های این ترکیبات می‌توان به فراریت پایین و حلالیت کم آنها اشاره کرد. همچنین نقطه ذوب مشخصی ندارند و یا اصلاً ذوب نمی‌شوند [۸، ۹].

### ۱-۲-۲- چگونگی توسعه پلیمر

در سال ۱۹۱۰ میلادی، وبر ساختار مولکولی کائوچوی طبیعی را پلیمر خطی طولی از ایزوپرن در نظر گرفت، و در سال‌های ۱۹۱۴-۱۹۱۰ میلادی، آلمان‌ها کائوچوی سنتزی را بوسیله منومری با ساختار شیمیایی نزدیک به ایزوپرن تهیه کردند، ولی باز هم از ساختار و خواص آن هیچ گونه اطلاعاتی در دست نبود. تا سال‌های ۱۹۲۳-۱۹۲۰ میلادی عقیده عمده شیمیدانان میسلی بودن ساختار آنها بوده و خواص مخصوص پلیمرهای طبیعی مانند سلولز را مربوط به قدرت اجتماع ملکول‌های کوچک و منفرد می‌دانستند. معهدا، در سال ۱۹۱۴، ایمل فیشر اقدام به سنتز پلی پیتیدها کرد، و ترکیباتی با وزن مولکولی نزدیک به ۱۰۰۰ بدست آورد. بالاخره در سال ۱۹۲۲ میلادی، استادینگر برای اولین بار اصطلاح ماکروملکول‌ها را ضمن تشریح هیدروکربن‌های حاصل از هیدروژناسیون کائوچو بکار برد و تاریخ پیدایش شیمی ماکرومولکول‌ها با تحقیقات و مطالعات این دانشمند شروع گردید. در حدود سال‌های ۱۹۳۰، تئوری ساختار ماکروملکول‌ها به وسیله کارهای کاروترز تایید شد و او علاوه بر پایه گذاری تئوری شیمی ماکروملکول‌ها، نتایج عملی خوبی، باتفاق همکارانش بدست آورد. در فاصله سال‌های ۱۹۳۰-۱۹۲۰ میلادی رزین‌های آلکید به عنوان ماده اصلی نقاشی تهیه شد و در سال‌های ۱۹۴۰-۱۹۳۰ میلادی، پلی (وینیل کلرید) و نایلون با مقادیر زیادی تولید گردید. در نهایت در سال‌های ۱۹۵۰-۱۹۴۰ میلادی، پلی استرها، پلی آکریلونیتریل‌ها، پلیمرهای فلئوردار و غیره تهیه شدند [۱۰].

### ۱-۲-۳- طبقه‌بندی پلیمرها

چندین روش برای طبقه‌بندی پلیمرها وجود دارد. یک نوع از طبقه‌بندی، بر اساس منشأ پلیمر می‌باشد که بر این اساس پلیمرها یا به صورت طبیعی مانند موم، عسل و پشم و یا به صورت مصنوعی مانند مانند نایلون و یا طبیعی تغییر شکل یافته مانند نیترات سلولز، استات سلولز و غیره هستند. نوع دیگر طبقه‌بندی، براساس شکل پلیمر است، یعنی مونومرها در فرآیندی به نام پلیمر شدن با یکدیگر واکنش داده و پلیمرهایی با اشکال گوناگون تولید می‌کنند که بر این اساس پلیمرها به شکل خطی<sup>۱</sup>، شاخه‌ای<sup>۲</sup> و یا مشبک<sup>۳</sup> هستند. پلیمرهای خطی فاقد شاخه‌ی جانبی هستند، در حالیکه پلیمرهای دارای شاخه‌ی جانبی را پلیمرهای شاخه‌ای گویند. هنگامی که پلیمرهای زنجیری به همدیگر متصل شوند و یا زمانیکه مونومرهای چندعاملی به جای مونومرهای تک عاملی بکار روند، پلیمرهای مشبک حاصل می‌شوند (شکل ۱-۲). یکی دیگر از روش‌های طبقه‌بندی پلیمرها بر اساس اجزای مونومری است که برای تهیه‌ی پلیمر به کار می‌رود. بر این اساس اگر در تهیه‌ی پلیمر فقط یک نوع مونومر بکار رود به آن هوموپلیمر<sup>۴</sup> (پلیمر یکنواخت) می‌گویند، اگر در تهیه‌ی پلیمر بیش از نوع مونومر بکار رود به آن کوپلیمر<sup>۵</sup> و اگر در ساختار پلیمر سه نوع مونومر به کار رفته باشند به آن ترپلیمر<sup>۶</sup> گفته می‌شود. همچنین پلیمرها بر اساس خواص فیزیکی که دارند به صورت گرماسخت<sup>۷</sup> و یا گرمانرم<sup>۸</sup> تقسیم‌بندی می‌شوند. پلیمرهای مشبک معمولاً پلیمرهای با اتصال متقاطع نامیده می‌شوند که در این اتصالات از طریق پیوند هیدروژنی به همدیگر متصل شده‌اند. در نتیجه، زنجیره‌ی پلیمری توانایی

<sup>۱</sup>Linear

<sup>۲</sup>Branch

<sup>۳</sup>Network

<sup>۴</sup>Homopolymer

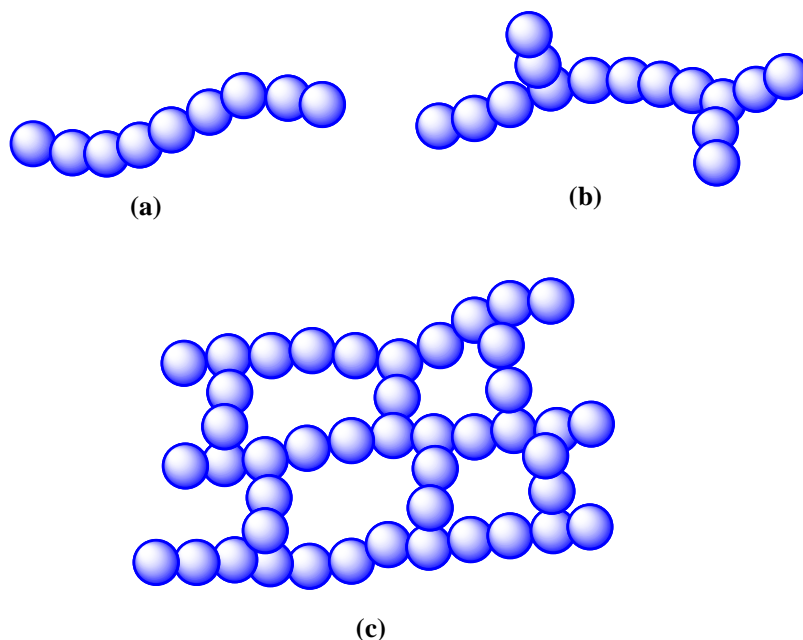
<sup>۵</sup>Copolymer

<sup>۶</sup>Terpolymer

<sup>۷</sup>Thermoset

<sup>۸</sup>Thermoplastic

خود را در سیال بودن از دست داده و ماده به میزان قابل توجهی حالت جامد بودن خود را حفظ می کند. این دسته از مواد نه ذوب می شوند و نه سیال می شوند، به همین دلیل به آنها گرماسخت می گویند. از طرفی پلیمرهایی که مشبک نیستند در برخی از حلال ها محلول می شوند و در بیشتر مواقع ذوب و سیال می شوند، به همین دلیل به آنها گرمانرم گفته می شوند [۱۰، ۱۱].



شکل (۱-۲): پلیمر خطی (a)، شاخه ای (b) و مشبک (c) [۱۰]

#### ۱-۲-۴- سنتز پلیمرها

عملیات سنتز پلیمرها را می توان به سه دسته ی سنتز آزمایشگاهی، سنتز بیولوژیکی و سنتز پلیمرهای طبیعی اصلاح شده دسته بندی کرد.

**الف- سنتز آزمایشگاهی:** سنتز آزمایشگاهی پلیمرها می تواند یا به صورت پلیمر شدن افزایشی<sup>۱</sup> و یا پلیمر شدن تراکمی<sup>۲</sup> باشد.

#### پلیمر شدن افزایشی

در این روش مونومرها یکی یکی به همدیگر متصل می شوند تا مولکول بزرگتری را بوجود آورند و این روند تا جایی ادامه پیدا می کند که همه ی مونومرها تمام شوند. در این روش هیچ کدام از مولکول ها هدر نمی رود و همگی به پلیمر تبدیل می شوند. به عنوان مثال، تولید پلی اتن و پلی وینیل کلرید نمونه هایی از این روش هستند [۱۲].

#### پلیمر شدن تراکمی

در این روش مونومرهای مختلفی به همدیگر متصل می شوند تا پلیمر تولید شود. این واکنش می تواند میان دو یا چند مونومر با همدیگر و یا یک مونومر و یک دimer<sup>۳</sup> (وقتی دو تا مونومر به همدیگر متصل شوند به آنها دimer می گویند) و یا یک مونومر با یک الیگومر<sup>۴</sup> (پلیمرهایی با وزن مولکولی کم را الیگومر می گویند) صورت گیرد. نایلون و کولار

<sup>۱</sup>Addition

<sup>۲</sup>Condensation

<sup>۳</sup>Dimer

<sup>۴</sup>Oligomer

مثال‌هایی از این نمونه پلیمر شدن هستند. در این روش محصولات جانبی مانند آب و در بعضی موارد هیدروکلریک اسید و آمونیاک در ضمن پلیمر شدن تشکیل می‌شوند. در این روش جرم مولکولی پلیمر ممکن است کاهش یابد [۱۰].

#### ب- سنتز بیولوژیکی:

سنتز بیولوژیکی در حضور آنزیم‌ها صورت می‌گیرد. بع عنوان مثال، تولید DNA که از آنزیم‌ها سنتز می‌شوند. پلی‌ساکاریدها، پلی‌پپتیدها و پلی‌نوکلئوتیدها سه نمونه از بیوپلیمرها هستند. عملیات پلیمر شدن بیولوژیکی به صورت طبیعی و توسط آنزیم‌های طبیعی صورت می‌گیرند. به عنوان مثال، گلوکز که یک قند ساده است به عنوان مونومر پایه برای نشاسته، سلولز و گلیکوژن است [۱۰].

#### ب- سنتز پلیمرهای طبیعی اصلاح شده:

پلیمرهای طبیعی زیادی وجود دارند که کاربرد زیادی در زندگی روزمره ما دارند. این پلیمرهای طبیعی در آزمایشگاه تولید می‌شوند. به عنوان مثال، در صورتی که سلولز با نیتریک اسید واکنش داده شود تولید نیتروسلولز می‌کند که به عنوان باروت بدون دود شناخته می‌شود [۱۰].

#### ۱-۲-۵- مشخصات پلیمرها

الف- استحکام یک پلیمر بستگی به تعداد مونومرها یعنی طول زنجیر آنها، گروه‌های جانبی، اتصالات عرضی و شاخه‌هایش دارد [۱۴، ۱۳].

ب- با افزایش طول زنجیر پلیمر، نقاط جوش، ذوب و ویسکوزیته (گرانروی) پلیمر افزایش می‌یابد.

پ- اتصالات عرضی و پیوندهای میان مونومرها، باعث افزایش قدرت کشسانی پلیمرها می‌شوند.

ت- پلیمرها قابلیت رنگ‌پذیری بالایی دارند به همین دلیل اغلب می‌توانند به رنگ‌های مختلف یافت شوند.

ث- پلیمرها می‌توانند به صورت‌های زیست‌تخریب‌پذیر<sup>۱</sup> و فعال نوری<sup>۲</sup> باشند.

#### ۱-۲-۶- پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر

زیست‌تخریب‌پذیری فرآیندی طبیعی می‌باشد که طی آن، تخریب یک ماده‌ی آلی توسط فعالیت میکروارگانیسم‌ها مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها صورت می‌گیرد. پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر می‌توانند طبیعی یا سنتزی باشند. پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر طبیعی در طبیعت توسط موجودات زنده تولید می‌شوند. پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر طبیعی ممکن است از منابع زیستی مانند ذرت، سلولز، چوب و غیره و یا توسط باکتری‌ها از مولکول‌های کوچک مانند بوتیریک اسید و والریک اسید که تشکیل پلی‌هیدروکسی بوتیرات و پلی‌هیدروکسی والرات‌ها را می‌دهند تولید شوند. زیست‌تخریب‌پذیری یک فرآیند آنزیم-کاتالیز است و نوعاً در دو مرحله اتفاق می‌افتد. در مرحله اول آنزیم با پلیمر پیوند می‌دهد و سپس در مرحله دوم گسستگی هیدرولیتیک<sup>۳</sup> اتفاق می‌افتد. عموماً پلیمرهای آبدوست نسبت به آبکافت حساس‌تر هستند، با این وجود عوامل دیگری نظیر جرم مولکولی و بلورینگی نیز روی حساسیت نسبت به هیدرولیز اثر می‌گذارند. پلیمرهایی با جرم مولی کمتر، سریع‌تر از پلیمرهای

<sup>۱</sup>Biodegradable

<sup>۲</sup>Optical active

<sup>۳</sup>Hydrolytic