

سید محمد علی

۱۳۱۳



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

انرژی اطلاعات دانش و علم ایران
توسعه و پیشرفت

سنتز و شناسایی پلی (آمید-ایمید)های فعال نوری جدید
حاوی قطعات آمینواسید

۱۳۸۱ / ۴ / ۲۶

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

سکینه حبیبی

استاد راهنما

دکتر شادپور ملک پور

اسفند ماه ۱۳۷۹

۶۱۱۶۴



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی خانم سکینه حبیبی
تحت عنوان

سنتز و شناسایی پلی (آمید-ایمید)های فعال نوری جدید
حاوی قطعات آمینواسید

در تاریخ ۱۳۷۹/۱۲/۱۵ 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 عبدالحسین دباغ

۳- استاد داور

دکتر حمیدرضا معماریان

۴- استاد داور

دکتر غلامعباس پارسا فر

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

سپاس و ستایش فدای سبمان را که همه هستی ام از اوست.
هم او که نامش بهترین نامها و یادش مایه تسکین دلهاست.
اکنون که به لطف پروردگار متعال پروژه تحقیقاتی خود را در دوره
کارشناسی ارشد به پایان رسانده ام، لازم می دانم از آنهایی که در
طول این مدت مرا یاری کردند تشکر و قدردانی کنم.
از استاد ارجمند جناب آقای دکتر شادپور ملک پور که در طی
انجام این پروژه مرا راهنمایی کردند سپاسگزارم.
از جناب آقای دکتر عبدالرضا حاجی پور که استاد مشاور این پروژه
بودند، آقایان دکتر حمید رضا معماریان و دکتر عبدالمسین دباغ
اساتید مدعو پروژه تشکر می کنم.
از ریاست محترم دانشکده، ریاست محترم تمصیلات تکمیلی، کادر
اداری و کلیه کارکنان دانشکده قدردانی می کنم.
از کلیه دوستان گرامی، خصوصاً گروه آلی که در این مدت همواره
مرا یاری نمودند صمیمانه تشکر می کنم و همکاری، نشاط و
صمیمیت آنان را هرگز از یاد نمی برم.

رئیس هیات مدیران علمی ایران
تسکین دلهاست

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

تقدیم به:

پدرم

که پس از حضرت دوست تنها بوسیدن دست او رواست

و

مادرم

که بهشت افتخار آن را دارد که زیر پاهایش گسترده باشد

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
شش	فهرست مطالب
۱	چکیده
فصل اول: مقدمه	
۲	۱-۱- پلی آمیدها
۲	۱-۱-۱- تاریخچه
۴	۱-۱-۲- خواص پلی آمیدها
۴	۱-۱-۳- سنتز پلی آمیدها
۵	۱-۱-۴- سنتز پلی آمیدهای آروماتیک فلورسانس کننده با حلالیت بالا
۷	۲-۱- پلی ایمیدها
۷	۱-۲-۱- خواص پلی ایمیدها
۹	۲-۲-۱- سنتز پلی ایمیدها
۱۰	۳-۲-۱- سنتز پرلین - ۳، ۴، ۹، ۱۰ - تراکربوکسیلیک - بیس - (N',N'-دو دسیل فنیل ایمید)
۱۱	۳-۱- مقایسه خواص پلی آمیدها و پلی ایمیدها
۱۱	۱-۳-۱- سنتز پلی آمید (۱۴) از ۲،۲ - بیس [۴ - (۴ - آمینو فنوکسی) فنیل] آدامانتان
۱۱	۲-۳-۱- سنتز پلی ایمید (۱۶) از ۲ و ۲ - بیس [۴ - (۴ - آمینو فنوکسی) فنیل] آدامانتان
۱۳	۳-۳-۱- بررسی خواص پلی آمید ۱۴ (PA) و پلی ایمید ۱۶ (PI)
۱۴	۴-۱- پلی (آمید - ایمید)ها (PAIs)
۱۴	۱-۴-۱- خواص پلی (آمید - ایمید)ها
۱۷	۲-۴-۱- مقایسه خواص پلی (آمید - ایمید)ها، پلی ایمیدها و پلی آمیدها
۲۰	۳-۴-۱- سنتز پلی (آمید - ایمید)ها
۲۴	۵-۱- پلیمر شدن تراکمی مستقیم
۲۴	۱-۵-۱- مفهوم پلیمر شدن تراکمی مستقیم
۲۸	۲-۵-۱- مکانیزم پلیمر شدن تراکمی مستقیم
	۶-۱- سنتز پلی (آمید - ایمید)های جدید با استفاده از تری ملیتیک انیدرید (TMA) و ۹ و ۹ - بیس [۴ - (۴ - آمینو

- ۳۲ فنوکسی) فنیل] فلورن.....
- ۷-۱- پلیمر شدن تراکمی دی کربوکسیلیک اسید کلرایدهای حاوی حلقه ایمید و دی آمین های آروماتیک با
- ۳۵ استفاده از تابش ریز موج.....
- ۸-۱- سنتز پلی (آمید - ایمید) های فعال نوری جدید با استفاده از N',N (۴) و ۴ - کربونیل دی فتالوئیل) بیس -
- ۳۶ L - لوسین دی اسید کلراید (۴۰) و دی آمین های آروماتیک (۴۱a - ۴۱f).....
- ۹-۱- روشهای تهیه پلی (آمید - ایمید)ها با استفاده از TMA.....
- ۳۷
- ۱۰-۱- هدف.....
- ۳۸

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۲- تهیه تری ملیتیک انیدرید (TMA).....
- ۳۹
- ۲-۲- سنتز N - تری ملیتیل ایمیدو - DL - آلانین.....
- ۴۰
- ۳-۲- سنتز پلی (آمید - ایمید)های جدید (۴۷a - ۴۷f) از N - تری ملیتیل ایمیدو - DL - آلانین و دی آمین های
- ۴۱ آروماتیک.....
- ۴-۲- سنتز N - تری ملیتیل ایمیدو - L - آلانین.....
- ۴۴
- ۵-۲- سنتز پلی (آمید - ایمید)های جدید فعال نوری (۵۰a - ۵۰f) به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم N - تری ملیتیل
- ایمیدو - L - آلانین (۴۹) و دی آمین های آروماتیک (۴۶a - ۴۶f).....
- ۴۵
- ۶-۲- سنتز N - تری ملیتیل ایمیدو - L - فنیل آلانین (۵۲).....
- ۴۸
- ۷-۲- سنتز پلی (آمید - ایمید)های جدید فعال نوری با استفاده از منومر (۵۲) و دی آمین های آروماتیک به روش
- پلیمر شدن تراکمی مستقیم.....
- ۴۹
- ۸-۲- سنتز N',N - (پروملیتوئیل ایمیدو) - بیس - L - لوسین دی اسید (۵۵).....
- ۵۲
- ۹-۲- سنتز N',N - (پروملیتوئیل ایمیدو) - بیس - L - لوسین دی اسید کلراید (۵۶).....
- ۵۴
- ۱۰-۲- سنتز پلی (آمید - ایمید)های جدید فعال نوری از واکنش پلیمر شدن تراکمی منومر (۵۶) و دی آمین های
- آروماتیک (۴۶a - ۴۶f) با استفاده از تابش ریز موج.....
- ۵۵

فصل سوم: بخش تجربی

- ۱-۳- دستگاهها.....
- ۵۹
- ۲-۳- مواد.....
- ۶۰
- ۳-۳- خالص سازی مواد و حلال ها.....
- ۶۰
- ۴-۳- تهیه ۱،۲،۴- بنزن تری کربوکسیلیک انیدرید.....
- ۶۰
- ۵-۳- سنتز N - تری ملیتیل ایمیدو - DL - آلانین.....
- ۶۱

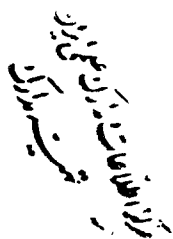
۶۲	۶-۳- سنتز پلی (آمید - ایمید)ها به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم منومر (۴۵) و دی آمین های آروماتیک (۴۶f - ۴۶a)
۶۵	۷-۳- سنتز N- تری ملیتیل ایمیدو - L- آلانین
۶۶	۸-۳- سنتز پلی (آمید - ایمید)های جدید فعال نوری به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم منومر (۴۹) و دی آمین های آروماتیک (۴۶f - ۴۶a).....
۶۹	۹-۳- سنتز N- تری ملیتیل ایمیدو - L- فنیل آلانین.....
۷۰	۱۰-۳- سنتز پلی (آمید - ایمید)های فعال نوری جدید به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم منومر (۵۲) و دی آمین های آروماتیک.....
۷۴	۱۱-۳- سنتز N',N- (پیروملیتوئیل ایمیدو) - بیس - L- لوسین دی اسید.....
۷۴	۱۲-۳- سنتز N',N- (پیروملیتوئیل ایمیدو) - بیس - L- لوسین دی اسید کلراید.....
۷۵	۱۳-۳- سنتز پلی (آمید - ایمید)های جدید فعال نوری به روش پلیمر شدن تراکمی منومر (۵۶) و دی آمین های آروماتیک با استفاده از تابش ریز موج.....
۷۹	طیف ها.....
۱۲۱	نتیجه گیری
۱۲۲	مخفف ها.....
۱۲۳	چکیده (انگلیسی).....
۱۲۴	- مراجع

چکیده:

در این پروژه تحقیقاتی پلی (آمید-ایمید)های جدید غیر فعال نوری و فعال نوری به دو روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم و پلیمر شدن تراکمی با استفاده از تابش امواج ریز موج تهیه شدند. در روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم از سه دی کربوکسیلیک اسید جدید به نام های N-تری ملیتیل ایمیدو- DL-آلانین (۴۵)، N-تری ملیتیل ایمیدو- L-آلانین (۴۹) و N-تری ملیتیل ایمیدو- L-فنیل آلانین (۵۲) استفاده شد. این منومرها با دی آمین های آروماتیک (۴۶g-۴۶a) در حضور تری فنیل فسفیت (TPP)، پیریدین، کلسیم کلراید و حلال NMP با شرایط بهینه شده واکنش داده و پلیمرهایی با راندمان بالا و گرانشی خوب به دست آمد که گرانشی ذاتی آن ها به ترتیب در محدوده ۰/۵۱-۰/۳۶، ۰/۶۶-۰/۳۲ و ۰/۴۵-۰/۲۱ می باشد. این پلیمرها دارای پایداری حرارتی بالایی بوده و برخی از آن ها فعالیت نوری از خود نشان می دهند. در روش پلیمر شدن تراکمی با استفاده از امواج ریز موج، پس از تهیه دی کربوکسیلیک اسید کلراید (۵۶) از دی کربوکسیلیک اسید (۵۵)، این منومر فعال نوری جدید با دی آمین های آروماتیک (۵۶f-۵۶a) در حلال ارتوکرزول به کمک انرژی امواج ریز موج و با اعمال شرایط بهینه شده، واکنش داده و پلیمرهای فعال نوری جدید حاصل شدند. این پلیمرها دارای راندمان بالا بوده و گرانشی ذاتی آن ها در محدوده ۰/۴۶-۰/۲۸ می باشد و همچنین از پایداری حرارتی خوبی برخوردار می باشند. لازم به ذکر است که تمام پلیمرهای فوق به صورت فیلم های نازک و شفاف قابل تهیه می باشند. ساختار شیمیایی این پلیمرها با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز و آنالیز عنصری شناسایی شده و چرخش نوری ویژه پلیمرهای فعال نوری نیز اندازه گیری شده است.

فصل اول

مقدمه



۱-۱ پلی آمیدها

۱-۱-۱ تاریخچه

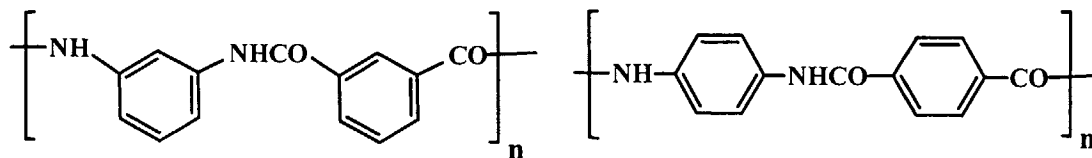
پلی آمیدها در طبیعت به صورت پروتئین ها والیاف طبیعی مانند ابریشم و پشم، و به صورت سنتزی در الیاف مصنوعی و پلاستیک ها یافت می شوند. در سال ۱۹۳۴ اولین الیاف سنتزی توسط یک شیمیدان آمریکایی به نام "والاس هیوم کاروترز" در شرکت دوپونت ساخته شد. این شرکت نام تجارتنی "نایلون" را برای اولین بار در سال ۱۹۳۸ بر روی پلی آمیدها گذاشت [۱]. در آن زمان پلی آمیدی که از پنتا متیلن دی آمین و سباسیک اسید تهیه شد به دلیل استحکام بیشتر نسبت به ابریشم و بی اثر بودن نسبت به رطوبت و حلال های آلی جایگزین مناسبی در الیاف مصنوعی شناخته شد.

در سال ۱۹۳۵ کاروترز، پدر شیمی پلیمر در آمریکا، پلی (هگزا متیلن آدیپامید) را از واکنش هگزا

متیلن دی آمین و آدیپیک اسید ساخت. این پلیمر یکی از مهمترین پلیمرهای سنتزی می باشد که به نایلون

۶،۶ معروف بوده و از نظر استحکام، سختی، انعطاف پذیری، مقاومت سایشی و حرارتی، قابلیت رنگ پذیری و مقاومت در برابر حلال های آلی بسیار ممتاز شناخته شده است. چند سال بعد، نخ نایلون به صورت تجارتي به تولید بی سابقه خود رسید. تقریباً سالانه ۱۳۶۰۰۰ تن از این پلیمر در کاربردهای خاصی نظیر پلاستیک ها، ظروف آشپزخانه، الیاف بافته شده و قطعات الکتریکی و مصارف دیگر استفاده می شود. نایلون ۱۱ و ۶،۱۲ و ۶،۱۰ به ترتیب از واکنش هگزا متیلن دی آمین و سباسیک اسید و دودکانوئیک اسید، و نایلون ۱۱ از واکنش خود آمید شدن ۱۱-آمینوئاندکانوئیک اسید ساخته می شود. این نایلون ها از خواص برجسته ای برخوردارند.

در سال ۱۹۵۶ شرکت دوپونت فیبرهای پلی آمید آروماتیک "کولار"^۱ و "نومکس"^۲ را که به ترتیب، پلی (پارا فنیلن ترفتالامید) و پلی (متا فنیلن ایزوفتالامید) می باشند، به صورت تجارتي ساخت. این فیبرها دارای پایداری حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بسیار بالایی بوده و قابلیت احتراق پایینی دارند. در دهه گذشته عملکرد فیبرهای کولار بسیار برجسته بوده و در تکنولوژی الیاف مورد استفاده قرار گرفته است [۲]. کولار به شدت بلورین بوده و قدرت آن از فولاد بیشتر است. در دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتیگراد بدون ذوب شدن تجزیه شده و به عنوان نخ تایلر خودرو مورد استفاده قرار می گیرد. نومکس ضد شعله بوده و در اجزای سازنده قطعات الکترونیکی و الکتریکی و به عنوان لباسهای محافظ در برابر آتش استفاده می شود.



(۲)

(۱)

از آن زمان به بعد تا کنون شیمی و تکنولوژی ساخت پلی آمیدها پیشرفت چشمگیری یافته و همچنان بر رشد آن افزوده می گردد [۳].

۲-۱-۱ خواص پلی آمیدها

پلی آمیدها دارای مقاومت فیزیکی، شیمیایی و حرارتی بالایی می باشند. پلی آمیدهای خطی متقارن و دارای پیوند هیدروژنی، بلورین بوده و از خواص مکانیکی بسیار خوبی برخوردارند. به طور کلی پلی آمیدها تقارن مناسبی برای تشکیل بلور داشته و معمولاً در شبکه بلور با آرایش زیگزاگ قرار می گیرند، مگر این که وجود گروهها یا اتصالات حجیم و نامتقارن با اشکال هندسی خاص از ایجاد چنین وضعیتی در پلیمر جلوگیری نموده و توانایی آن را برای بلور شدن کاهش دهد. در نتیجه دمای شیشه ای شدن (T_g)^۱ پلی آمید پایین می آید. تشکیل پیوند هیدروژنی، وجود گروههای قطبی و نیروهای بین مولکولی باعث افزایش پایداری بلور شده و دمای T_g بالا می رود.

پایداری حرارتی و مکانیکی پلی آمیدهای آروماتیک نسبت به پلی آمیدهای آلیفاتیک بیشتر و حلالیت آن ها در حلال های آلی کمتر است. پلی آمیدهای آروماتیک دارای بلورینگی بالاتری بوده و به دلیل داشتن پایداری حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بیشتر در ساخت الیاف مصنوعی و ترموپلاستیک های مهندسی به کار می روند. اما به دلیل حلالیت پایین و دمای ذوب بالا فرایندپذیری آن ها دشوار است. البته با وارد کردن استخلاف های حجیم و انعطاف پذیر، اصلاحاتی در این زمینه انجام گرفته است، اما این اصلاحات با کاهش T_g و پایداری حرارتی پلیمر همراه بوده است.

حلالیت و سختی پلی آمید، دو فاکتور مهم در ساخت الیاف می باشند. پلی آمیدهای آروماتیک میله ای شکل سخت^۲ که در حلال های آلی نیز محلول باشند، فرایند نخ ریزی خشک^۳ را انجام پذیر نموده و منجر به افزایش کاربردهای پلی آمیدها در ساخت ورقه های نازک و مقاوم، روکش قطعات فلزی و کامپوزیت ها شده اند [۴].

۳-۱-۱ سنتز پلی آمیدها

پلی آمیدها به دو روش پلیمر شدن تراکمی در دمای پایین و پلیمر شدن تراکمی مستقیم در محلول ساخته می شوند. فرایند پلیمر شدن تراکمی در دمای پایین دو نوع است:

(۱) پلیمر شدن تراکمی در سطح مشترک دو فاز^۴

فرایند دو فازی شامل واکنش دی اسید کلراید و دی آمین در حلال غیر قابل امتزاج نسبت به آب و با

قطبیت پایین می باشد که در این روش به دلیل رسوب کردن سریع پلیمر، پلی آمیدهایی با وزن مولکولی

۱- Glass Transition

۲- Rigid Rod

۳- Dry Spinning

۴- Interfacial

پایین به دست می آید. به عنوان مثال از پلیمر شدن تراکمی در سطح میانی دو فاز بین ترفتالوئیل کلراید و ۱،۴-فنیلن دی آمین، یک الیگو آمید آروماتیک به دست می آید [۵]. بنابراین این روش برای ساخت الیاف و ورقه های نازک مناسب نیست و معمولاً کمتر از آن استفاده می شود [۶].

(۲) پلیمر شدن تراکمی محلول در دمای پایین

این روش یکی از روشهای مناسب برای سنتز پلی آمیدها به شمار می رود که شامل واکنش دی اسید کلراید و دی آمین در حلال های حاوی گروه آمیدی است. محلول های غلیظ پلیمری حاصل برای ساخت الیاف و ورقه های نازک به کار می روند. در این روش حلالیت پلیمر را با افزودن نمکهای معدنی مانند LiCl تا حدود زیادی افزایش داده و در نتیجه پلیمر هایی با وزن مولکولی بالا به دست می آورند. به عنوان مثال در واکنش پلیمر شدن تراکمی محلول در دمای پایین ۴،۴- آزوبنزوئیل دی اسید کلراید و دی آمین های آروماتیک در حلال N,N-دی متیل استامید (DMAC)، آزو پلی آمید با راندمان و گرانروی بالاتر نسبت به روش پلیمر شدن تراکمی در سطح میانی دو فاز به دست می آید [۷].

در فرایند پلیمر شدن تراکمی مستقیم، دی کربوکسیلیک اسیدها و دی آمین های آروماتیک در حضور تری فنیل فسفیت (TPP) و پیریدین به طور مستقیم واکنش داده می شود. این روش بسیار موفقیت آمیز بوده و مناسب تر از روشهای قبل می باشد. به عنوان مثال از پلیمر شدن تراکمی مستقیم ۳،۳-بیس [۴-۴-آمینوفنوکیسی) فنیل] فتالید و دی آمین های آروماتیک، فیلم های نازک، شفاف و انعطاف پذیر به دست آمده است [۸].

به منظور آشنایی بیشتر با خواص بی نظیر و اهمیت وافر پلی آمیدها، به مثال زیر اشاره می شود.

۱-۱-۴ سنتز پلی آمیدهای آروماتیک فلورسانس کننده با حلالیت بالا

واکنش دی آمین (۳) و ترفتالوئیل کلراید (۴) با استفاده از روش پلیمر شدن تراکمی محلول در دمای پایین، در حضور پروپیلن اکسید (PO)، به عنوان پذیرنده اسید، در حلال N,N-دی متیل استامید (DMAC) و در دمای ۱۰- درجه سانتیگراد تحت اتمسفر ازت منجر به سنتز پلی آمیدهای آروماتیک (۵) و (۷) می شود [۹].

این پلی آمیدها یکی از زیبا ترین و جدیدترین پلیمرهای ساخته شده در سال ۱۹۹۹ می باشند. این پلیمرها دارای ساختار میله ای سخت بوده و در دمای ۳۸۹ تا ۴۵۲ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر ازت و در محدوده ۳۳۶ تا ۴۱۱ درجه سانتیگراد در هوا پایداری حرارتی بسیار خوبی دارند و در دمای ۸۰۰ درجه

سانتیگراد حدود ۸۱-۶۴ وزن خود را حفظ می کنند. همچنین با وجود دارا بودن ساختار سخت، به دلیل وجود گروههای آویزان^۱، به صورت بی شکل^۲ بوده و حلالیت بسیار خوبی در حلال های آلی مختلف از جمله N,N-دی متیل فرمامید (DMF)، N-متیل پیرولیدون (NMP) و N,N-دی متیل استامید (DMAC) و نیز در حلال های آلیفاتیک هالوژن دار از جمله تتراکلرواتان دارند.

