بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه آزاد اسلامی
واحد شاهرود

دانشکده فنی مهندسی،گروه مهندسی شیمی
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد«.M.SC»
گرایش: بیوتکنولوژی

عنوان:

نگرشی نو به شکل‌گیری سیستم‌های دو فازی - آبی بر پایه مایعات یونی و پلیمر

استادراهنما:
دکتر شهلا شهریاری

استاد مشاور:
دکتر حمیدرضا قربانی

نگارش:
نگار فولادی

تابستان 1393

حمد وسپاس به محضر باریتعالی که به من جان بخشید تا زندگی کنم

و مرا کمک و یاری داد تا هرچه بیشتر تلاش نمایم.

از استاد عزیز و بزرگوارم سرکار خانم دکتر شهلا شهریاری که در طول تحقیق و پژوهش و تدوین این پایان‌نامه صبورانه و دلسوزانه مرا تحمل کردند و راهنمای من بودند

و

استاد عزیز و بزرگوارم جناب آقای دکتر حمیدرضا قربانی که همواره از راهنمایی‌ها و ارشادات خودشان مرا بهره‌مند و شرمنده نمودند

سپاسگزارم.

پایان‌نامه خود را تقدیم میکنم به

مادر و پدر م که در همه مراحل زندگی و تحصیلم یار و یاور و پشتیبان و همراهم بوده و کلیه امکانات لازم را برایم فراهم نمودند.

فهرست

عنوان
صفحه

چکیده 1
مقدمه 2
فصل اول: کلیات 4
1 - کلیات 5
1 - 1- اهداف تحقیق 5
1 - 2- مفاهیم و تعاریف 5
1 - 2-1- مایعات یونی 5
1-2-1-1- تاریخچه 6
1-2-1-2- نامگذاری مایعات یونی 7
1-2-1-3- ساختار مایعات یونی 8
1-2-1-4- خواص مایعات یونی 13
1-2-1-5- معایب مایعات یونی 13
1-2-1-6- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی 14
1-2-1-6-1- دانسیته 14
1-2-1-6-2- پایداری حرارتی 15
1-2-1-6-3- نقطه ذوب 15
1-2-1-7- خواص مایعات یونی به عنوان حلال 16
1-2-1-8- نسل‌هایی مختلف از مایعات یونی 18
1-2-1-8-1- نسل اول 18
1-2-1-8-2- نسل دوم 18
1-2-1-8-3- نسل سوم 18

1-2-1-9- کاربرد مایعات یونی..... 20
1-2-2- پلیمر 20
1-2-2-1- تاریخچه پلیمر 20
1-2-2-2- تعریف پلیمر 22
1-2-2-3- انواع پلیمر 22
1-2-3- نمودار باینودال 23
1-2-3-1- روش نقطه ابری..... 25
1-2-3-2- روش خط رابط..... 26
1-2-4- سیستم‌های دو فازی - آبی..... 26
1-2-4-1- تاریخچه سیستم‌های دو فازی - آبی..... 26
1-2-4-2- مزایای سیستم‌های دو فازی - آبی 26
1-2-4-3- کاربرد سیستم‌های دو فازی - آبی 27
1-2-4-4- انواع سیستم‌های دو فازی - آبی..... 28
1-2-4-4-1- سیستم‌های دو فازی - آبی پلیمر - پلیمر..... 29
1-2-4-4-2- سیستم‌های دو فازی - آبی پلیمر - نمک..... 29
1-2-4-4-3- سیستم‌های دو فازی - آبی پلیمر - مایع یونی..... 29
1-2-4-4-4- سیستم‌های دو فازی- آبی مایع یونی - نمک..... 30
1-2-4-5- پارامترهای تاثیرگذار بر تفکیک اجزا در سیستم‌های دو فازی - آبی..... 30
1-2-5-1- اثر دما 30
1-2-5-2- اثر pH..... 31
1-2-5-3- غلظت پلیمر 31
1-2-5-4- تاثیر نوع پلیمر..... 31
1-2-5-5- تاثیر وزن مولکولی پلیمر..... 31

1-2-4-5-6- نوع نمک..... 32
1-3- پیشینه تحقیق..... 32
1-3-1- سیستم‌های دو فازی- آبی پلیمر - پلیمر..... 32
1-3-2- سیستم‌های دو فازی - آبی پلیمر - نمک..... 33
1-3-3- سیستم‌های دو فازی - آبی پلیمر - مایع یونی..... 34
1-3-4- سیستم‌های دو فازی - آبی مایع یونی - نمک..... 35
فصل دوم: مواد و شرح آزمایش..... 37
2- مقدمه..... 38
2-1- مواد مصرفی در بخش آزمایشگاهی..... 39
2-1-1- پلی‌پروپیلن‌گلایکول..... 39
2-1-2- کولین‌کلراید..... 40
2-1-3- آب مقطر..... 43
2-2- وسایل و تجهیزات آزمایشگاهی..... 43
2-2-1- دستگاه همزن مغناطیسی..... 43
2-2-2- ترازوی دیجیتال..... 44
2-3- سایر تجهیزات مورد استفاده..... 45
2-4- روش آزمایشگاهی..... 46
2-4-1- تعیین نمودار فازی..... 46
2-4-2- تعیین روابط نمودار فازی..... 47
2-4-3- تعیین خطوط روابط در روش آزمایشگاهی..... 49
2-4-4- محاسبه خطوط رابط بر پایه معادله مرشوک..... 50
فصل سوم: نتایج، بحث و بررسی..... 54
3- مقدمه..... 55

3-1- تعیین نمودار فازی سیستم ChCl+ PPG 55
3-2- کاربرد معادله مرشوک جهت تطبیق داده‌های تجربی منحنی باینودال 57
3-3- بررسی اثر دما بر شکل‌گیری سیستم دو فازی - آبی ChCl و PPG 725 60
3-4- بررسی اثر ثابت نگه‌داشتن درصد وزنی پلی‌پروپیلن گلایکول بر درصد وزنی کولین‌کلراید. 61
فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات 63
4-1- نتیجه‌گیری 64
4-2- پیشنهادات 65
منابع 68
چکیده انگلیسی 73

فهرست جداول

عنوان
صفحه

جدول(1- 1) نام و ساختار مایعات یونی..... 9
جدول(1- 2) نام و اختصار آنیون و کاتیون مایعات یونی..... 11
جدول(2- 1) ویژگی‌های فیزیکی کولین کلراید..... 41
جدول(2- 2) درصدهای وزنی مورد نیاز برای تعیین خطوط رابط..... 49
جدول(3- 1) ضرایب همبستگی بدست آمده از معادله مرشوک..... 58
جدول(3- 2) داده‌های تجربی برای خطوط رابط در دمای 298 کلوین..... 60

فهرست نمودارها

عنوان
صفحه

نمودار(2- 1) نمودار فازی سیستم دو فازی - آبی شامل PEG 2000+[im]Cl 48

نمودار(3- 1) نمودار فازی سیستم دو فازی - آبی کولین‌کلراید و پلی‌پروپیلن‌گلایکول برحسب درصد وزنی 56

نمودار(3- 2) نمودار فازی سیستم دو فازی - آبی کولین‌کلراید و پلی‌پروپیلن‌گلایکول برحسب مولالیته 57

نمودار(3- 3) نمودار فازی سیستم سه فازی شامل ChCl+ PPG+H_2O در دمای 298 کلوین.....59

نمودار (3- 4) نمودار فازی سیستم سه فازی شامل ChCl+ PPG+H_2O در سه دما.....61

نمودار(3- 5) اثر ثابت نگه‌داشتن درصد وزنی پلی‌پروپیلن‌گلایکول بر درصد وزنی کولین‌کلراید در سه دما.....62

فهرست شکل‌ها

عنوان
صفحه

شکل(1- 1) تعداد مقالات منتشر شده در خصوص کاربرد مایعات یونی..... 7
شکل(1- 2) فراوانی کاربرد ترکیبات آنیونی- کاتیونی مجزا در تشکیل سیستم دو فازی - آبی..... 12
شکل(1 -3) نسل‌های مختلف مایعات یونی..... 19
شکل(1- 4) منحنی باینودال سیستم دو فازی - آبی..... 25
شکل(2 -1) ساختار شیمیایی پلی‌پروپیلن‌گلایکول..... 39
شکل(2- 2) نمونه پلیمر پلی‌پروپیلن‌گلایکول مورد استفاده در این مطالعه..... 40
شکل(2 -3) ساختار شیمیایی کولین کلراید..... 42
شکل(2- 4) نمونه مایع یونی کولین کلراید مورد استفاده در این مطالعه..... 42
شکل(2- 5) شکل فضایی کولین کلراید..... 42
شکل(2- 6) دستگاه همزن مغناطیسی مورد استفاده در این مطالعه..... 44
شکل(2- 7) ترازوی دیجیتال با دقت چهار رقم اعشار مورد استفاده در این مطالعه..... 45
شکل(2- 8) تعیین نمودار فازی..... 47
شکل(2- 9) ChCl و PPG725 در دمای 303 درجه‌کلوین..... 52
شکل(2- 10) ChCl و PPG725 در دمای 308 درجه‌کلوین..... 53
شکل(2- 11)ChCl و PPG725 در دمای 308 درجه‌کلوین سیستم دو فازی..... 53
شکل (2- 12) ChCl و PPG725 در دمای 308 درجه‌کلوین سیستم تک فازی..... 53

چکیده:

هدف اصلی این پروژه خالص‌سازي و جداسازي مولکول‌هاي زيستي دستيابی به محصولی با کیفیت بالا، همراه با سرعت زیاد استخراج و کمترین میزان سرمایه گذاری است که جداسازي در سيستم‌هاي دو فازي - آبي به عنوان يك روش ارزشمند در خالص‌سازي زيست مولکول‌ها مورد استفاده قرار مي گيرد. ایجاد سیستم دو فازی - آبی بر پایه مایعات یونی به عنوان یک نمک غیر آلی جایگزین جدیدی است که در دهه گذشته پیشنهاد شد و با توجه به مزایای زیستی مایعات یونی توجه بسیاری را به خود معطوف کرد. مایعات یونی به عنوان حلال‌های سبز جایگزین مناسبی برای حلال‌های فرار، جهت کاهش آلودگی‌های زیست محیطی می باشند.

در این تحقیق سیستم دو فازی شامل پلی‌پروپیلن‌گلایکول و مایع یونی کولین‌کلراید برای بررسی تشکیل سیستم دو فازی - آبی مورد استفاده قرار گرفت. در این پایان‌نامه رسم نمودار باینودال و تاثیر دما مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد که افزایش دما حلالیت کولین‌کلراید را افزایش داده و باعث گسترش منطقه دو فازی می شود.

کلمات کلیدی: سیستم های دو فازی - آبی، مایع یونی، پلی پروپیلن گلایکول

مقدمه:

مراحل جداسازی و خالص‌سازی بیومولکول‌ها، مسائل حساسی در مرحله پردازش جریان رو به پایین به شمار می روند. در واقع، هزینه نهایی یک محصول مشخص تا حد زیادی به فرآیندهای خالص‌سازی آنها وابسته است. در این زمینه، سیستم‌های دو فازی به عنوان یک روش ارزشمند برای جداسازی و خالص‌سازی مولکول‌های زیستی مطرح شده است. جداسازی در سیستم‌های دو فازی - آبی یک فرآیند ایده‌آل است. بیجرنیک اولین کسي بود که سیستم‌هاي

دو فازي- آبي را درسال ۱۸۹۶ به وسیله آگار و ژلاتین تشکیل داد. در سال1950، سیستم‌هاي دوفازي- آبي به شکلي که امروزه براي خالص‌سازي و جداسازي زیست مولکول‌ها استفاده مي شود به صورت سیستم‌هاي پلیمر- پلیمر و

پلیمر- نمك توسط آلبرتسون بوجود آمد. او سیستم‌های دو فازی - آبی را برای خالص‌سازی طیف وسیعی از زیست مولکول‌ها نظیر پروتئین‌ها، چربی‌ها و اسیدهای نوکلئیک مورد استفاده قرار داد. بعد از استدلال‌های علمی راجر و همکارانش در سال 2003 روی سیستم‌های دو فازی - آبی بر پایه مایع یونی دیگر محققین در این زمینه مشغول به تحقیق شدند.

تخریب محیط زیست و اثرات نامطلوب حاصل از آن، توجه بسیاری از دانشمندان از جمله فعالان محیط زیست را به نحو گسترده‌ای به خود مشغول کرده است تا آنجا که حرکت در راستای شیمی سبز در دستور کار عمده آنها قرار گرفته است. شیمی سبز عبارت است از طراحی، توسعه و بکار گیری فرآیندها و واکنش‌های مناسب برای کاهش یا حذف مواردی که برای انسان یا محیط زیست خطرناک هستند. استفاده از مایع‌های یونی یکی از حرکت‌های موثر انجام گرفته در این زمینه است. تغییر خواص شیمیایی و فیزیکی مایع‌های یونی با تغییر در ساختار آنها انجام می شود که این امر با توجه به انتخاب کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف و همچنین زنجیره‌های هیدروکربنی متصل به کاتیون امکان پذیر می باشد، بنابراین مایع‌های یونی به عنوان نمک‌های طراح نیز شناخته می شوند. این سیستم‌ها شرایط بسیار خوبی برای کاربرد در مراحل مختلف تبدیل‌های شیمیایی سازگار با محیط زیست داشته باشند.

هدف از انجام این مطالعه بررسی تشکیل سیستم دو فازی - آبی بر پایه مایع یونی و پلیمر می باشد در این راستا از مایع یونی کولین‌کلراید و پلی‌پروپیلن‌گلایکول به عنوان پلیمر استفاده شده است. در این ارتباط ابتدا جهت شفاف سازی موضوع مورد بحث، اهداف این تحقیق ارائه خواهند شد. سپس مروری خواهیم داشت بر مفاهیم پایه و مبانی نظری، سپس به مرور

کارهای انجام شده در این زمینه خواهیم پرداخت. در فصل دوم مواد و شرح آزمایش به تفصیل بازگو خواهد شد. در فصل سوم، نتایج آزمایشات ارائه خواهد شد و در فصل چهارم به نتیجه گیری کلی و پیشنهادات خواهیم پرداخت.

فصل اول

کلیات

1 کلیات:

1 - 1 اهداف تحقیق:

۱. بررسی ظرفیت پلیمر[1] بر روی شکل گیری سیستم‌های دو فازی - آبی.
۲. نمودار فازی[2] در چه غلظتی از مایع یونی و پلیمر تشکیل می شود؟
۳. میزان تغییرات متغیرهایی همچون درصد وزنی مایع یونی و پلیمر بر روی نمودار فازی چیست؟

1- 2 مفاهیم و تعاریف:

1- 2- 1 مایعات یونی:

مایعات یونی[3] دسته جدیدی از ترکیبات شیمیائی هستند که با خواص و ویژگی‌های فوق‌العاده خود قادر به ایجاد
محیط‌های شیمیائی سبز به منظور اجرای فرآیندهای شیمیائی و جایگزینی مناسب برای حلال‌های آلی و معدنی
می باشند. مایعات یونی ساختار یوني داشته و به دلیل نداشتن تقارن مولکولي در ساختمان کاتیون آنها علیرغم ماهیت نمکي، داراي نقطه ذوب پائین و در اکثر موارد به فرم مایع در دماي محیط وجود دارند.

1- 2- 1- 1 تاریخچه:

در مورد تاریخچه کشف و اولین کاشف مایعات یونی نظرات متفاوتی وجود دارد. مایعات یونی برای نخستین بار توسط شیمیدانان به صورت روغن قرمز رنگی که محصول واکنش فریدل – کرافتس[4] بود، مشاهده شده‌اند. این روغن قرمز رنگ ناشناخته بود و پس از کشف اسپکتروسکوپی NMR با استفاده از روش مذکور مورد بررسی قرار گرفت. برای
نخستین بار توسط ری [5] و همکارانش در منابع علمی در سال 1911 نمک‌های نیتریت‌اتیل‌آمین [1]، دی‌متیل‌آمین[2] و تری‌متیل‌آمین[3] ناپایدار به طور رسمی به عنوان مایعات یونی معرفی شده‌اند.

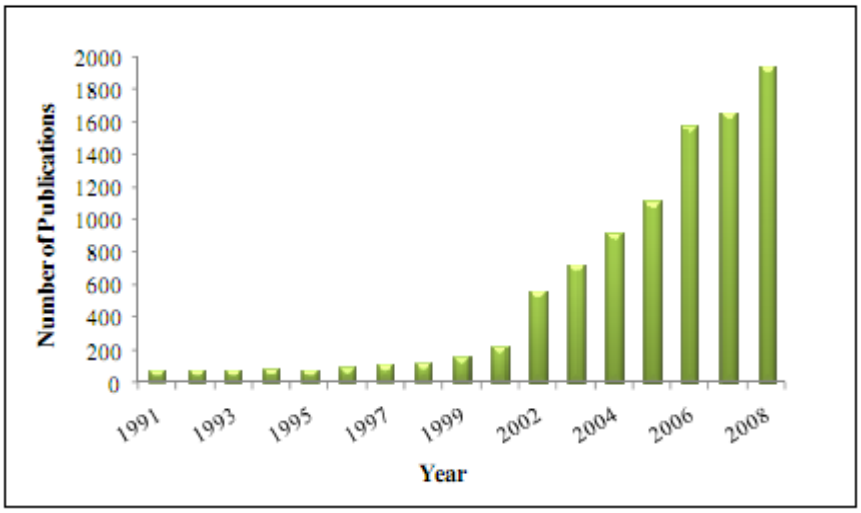
[1] Polymer
[2] Phase Diagram
[3] Ionic liquid
[4] Friedel - Crofts reaction
[5] Ray

در سال 1914 نمک اتیل‌آمونیوم‌نیترات [4] با نقطه ذوب 12 درجه سانتیگراد به وسیله والدن [5] سنتز شد[1]. در سال 1951 هورلی[6] و ویر[7] اولین نمک با نقطه ذوب پایین را با یون‌های کلروآلومینات[8] به منظور آبکاری آلومینیوم در دمای پایین استفاده نمودند. در طول سال‌های 1980 - 1970 این مایعات اکثرا برای کاربردهای الکتروشیمیایی مطالعه می شدند. در سال 1970، از این نمک‌ها در باطری‌های موجود در کلاهک هسته‌ای استفاده می شد. قبل از کشف این نمک‌ها از نمک‌های معمولی استفاده می‌شد که این نمک‌ها در حالت مذاب بسیار داغ بودند به طوریکه به محیط مجاور آسیب‌هایی را وارد می‌کردند. بنابراین شیمیدان‌ها در جستجوی نمک‌هایی بودند که در دماهای معمولی مایع باشند.

در اواسط سال 80 میلادی مایعات یونی با نقطه ذوب پایین به عنوان حلال برای سنتزهای آلی توسط فرای[9]، پینتا[10] و بون[11] پیشنهاد شد. در دهه 90 میلادی با پی بردن به این مطلب که نمک‌های ذوب شده نقطه ذوبی زیر 100 درجه سانتیگراد دارند به یک وسیله منحصر به فردی برای واکنش‌های شیمیایی تبدیل شده و گسترش یافتند و اصطلاح مایع یونی در دمای محیط برای آنها اختصاص داده شد به طوری که یکی از امید بخش‌ترین مواد شیمیایی بودند که به عنوان حلال مطرح شدند[2]. تعداد مقالات منتشر شده توسط محققین در بین سال‌های 2008 - 1991 در خصوص مایعات یونی در نمودار (1 - 1) گزارش شده است. همانطوریکه مشاهده می شود افزایش چشمگیر مقالات منتشر شده در سال 2008 نشان دهنده جذابیت و اهمیت مایعات یونی برای دانشمندان بوده است.

---

[1] Nitrite ethyl amin
[2] Dimethyl amin
[3] Trimethyl amin
[4] Ethyl amonium nitrate
[5] Valden
[6] Heverly
[7] Vare
[8] Chloro alominate
[9] Feray
[10] Pinta
[11] Bon



شکل (1 - 1): تعداد مقالات منتشر شده در خصوص کاربرد مایعات یونی.

1- 2- 1- 2 نامگذاری مایعات یونی:

مایعات یونی مانند نمک‌ها به صورت [Cation][Anion] نشان داده می شوند. کاتیون‌های 1- آلکیل- 3 - متیل ایمیدازولیوم به صورت $[RMIM]^+$ نوشته می شوند که R حرف اول نام زنجیره آلکیلی است. به عنوان مثال $[EMIM]^+$ اشاره به 1- اتیل – 3 – متیل ایمیدازولیوم دارد.

$[C_nMIM]^+$ بیانگر کاتیون‌های ایمیدازولیوم می باشد که n نشان دهنده تعداد اتم‌های کربن در زنجیره آلکیلی است. به عنوان مثال $[C_4MIM]^+$ اشاره به 1- بوتیل 3 متیل ایمیدازولیوم دارد. $[RdMIM]^+$ نشان دهنده کاتیون‌های ایمیدازولیومی است که موقعیت C_2 آنها متیل دار شده است. به عنوان مثال $[EdMIM]^+$ اشاره به 1- اتیل- 2و3- دی متیل ایمیدازولیوم دارد.

کاتیون‌های پیریدینیوم، آمونیوم و فسفونیوم به روش متفاوتی نامگذاری می شوند. به عنوان مثال $[C_nP_Y]^+$ نشان دهنده N– آلکیل پیریدینیوم است که n تعداد کربن‌ها در زنجیره آلکیلی متصل به اتم N حلقه پیریدینیوم را نشان

می دهد. $[(C_n)_mN]$ و $[(C_n)_mP]$ به ترتیب تترا‌آلکیل‌آمونیوم و تترا‌آلکیل‌فسفونیوم می باشد و m تعداد گروه‌های زنجیره الکیل متصل به N و P است. آنیون‌ها در ساختار مایعات یونی طبق شیوه معمول نامگذاری می شوند.

1- 2- 1- 3 ساختار مایعات یونی:

ساختار مولکولی مایعات یونی متشکل از کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف است . معمولا نقش کاتیون را یک ترکیب آلی حجیم با بار مثبت نظیر ایمیدازولیوم[1] [3]، پیریدینیوم[2]، مورفولینیوم[3] [4]، نمک‌های چهارتایی آمونیوم[5]، تیازولیوم[4] و فسفونیوم[5] [6] با شاخه‌های هیدروکربنی مختلف (R) تشکیل می‌دهد. گروه عاملی R را ترکیبات متفاوتی مانند فلوئوروآلکیل، آلکیل، متوکسی و یا هیدروکسی تشکیل می دهند[7]. آنیون‌ها با بار منفی از لحاظ حجم بسیار کوچکتر از کاتیون‌ها هستند و آنیون‌های مورد استفاده، ممکن است منشا آلی یا غیرآلی داشته باشند. آنیون‌های غیر آلی متداول نظیر هالیدها، تتراکلروآلومینات‌ها (تتراکلروفرات، تتراکلروایندیت)، تترافلوئوروبورات،هگزافلوئوروفسفات و بیس‌تری‌فلوئورومتیل‌سولفونیل‌ایمید هستند. آنیون‌های آلی متداول مشتقاتی از سولفات یا سولفونیت‌استر، تترافلوئورواستات، لاکتات، استات و یا دی‌سیانامید هستند[8،9،10].

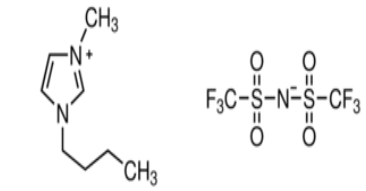
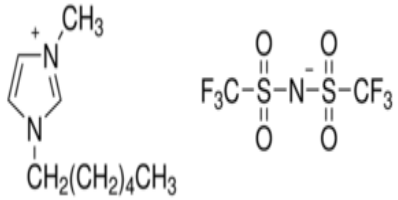
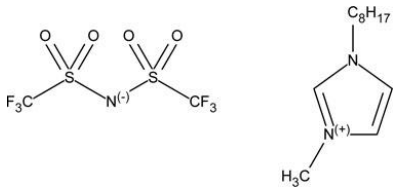
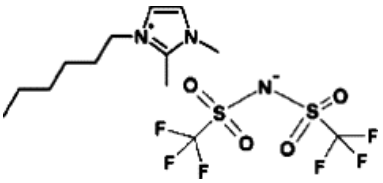
در جدول(1 - 1) نام و ساختار تعدادی از مایعات یونی متداول آورده شده است. نام و عنوان اختصاری آنیون و

کاتیون‌های به کار رفته در ساختار مایعات یونی در جدول (1 - 2) شرح داده شده است. همچنین در شکل (1 - 2) فراوانی کاربرد ترکیبات آنیونی - کاتیونی در تشکیل سیستم‌های دو فازی - آبی بیان شده است.

جدول (1- 1): نام وساختار مایعات یونی.

اسم کوتاه	ساختار	مایعات یونی

[1] Imidazolium
[2] Pyridinium
[3] Morpholinium
[4] Tyazolium
[5] Phosphonium

1 - Butyl - 3 - methylimidazolium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide		[bmim][Tf_2N]
1 - Hexyl - 3 - methylimidazolium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide : R=C_6H_{17}		[hmim][Tf_2N]
1 - Octyl - 3 - methylimidazolium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide : R=C_8H_{17}		[omim][Tf_2N]
2,3 - Dimethyl - 1 - hexylimidazolium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide		[hmmim][Tf_2N]

جدول (1- 1): نام وساختار مایعات یونی

اسم کوتاه	ساختار	مایعات یونی