

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

سنتز و شناسایی پلی آمیدها و کوپلی ایمیدهای فعال نوری جدید حاوی تری
ملیتیک انیدرید، فتالیک انیدرید، دی اسید آروماتیک و قطعات آمینواسیدهای
مختلف

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی
مرضیه خانی

استاد راهنما
پروفسور شادپور ملک پور



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی مرضیه خانی
تحت عنوان

**سنتز و شناسایی پلی آمیدها و کوپلی ایمیدهای فعال نوری جدید حاوی تری
ملیتیک انیدرید، فتالیک انیدرید، دی اسید آروماتیک و قطعات آمینواسیدهای
مختلف**

در تاریخ ۱۳۸۵/۱۱/۲۳ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|--------------------------|-------------------------------|
| دکتر شادپور ملک پور | ۱- استاد راهنمای پایان نامه |
| دکتر حمید جواهریان نقاش | ۲- استاد داور |
| مهندس محمد حسن امیر خیزی | ۳- استاد داور |
| دکتر بیژن نجفی | سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

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

ابتدا خدای مهربان را به خاطر همه داده‌ها و نداده‌هایش سپاس می‌گوییم، که داده‌هایش نعمت است و نداده‌هایش حکمت.

خدا را شکر می‌کنم به خاطر وجود دو گوهر ارزشمند زندگیم، پدر و مادرم و از او توان و فرصتی برای جبران زحماتشان می‌خواهم.

برخود لازم می‌دانم از اساتید محترم دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان تقدیر و تشکر نمایم. به ویژه از آقای دکتر ملک‌پور به خاطر کمک‌های بی‌دریغشان در انجام پروژه و راهنمایی‌های ارزشمندشان کمال تشکر را دارم.

از آقایان دکتر حمید جواهریان نقاش و مهندس محمد حسن امیرخیزی که زحمت مطالعه و داوری این پایان‌نامه را تقبل نمودند سپاسگذارم.

از سرپرست محترم تحصیلات تکمیلی آقای دکتر بیژن نجفی نیز بسیار سپاسگذارم. از دوستان عزیزم در آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر به خصوص سرکار خانم رفیع منزلت و آقای کلاهدوزان به خاطر راهنمایی‌های صمیمانه‌شان کمال تشکر را دارم. همچنین از خانم‌ها مرآتیان، کوثری، رفیعی، مقدم، سپهری و آقایان زندی، یوسفیان، دیناری، تقوی، سیدجمالی و تیرگیر نیز که در طی این دوره افتخار آشنایی‌شان را داشتم تشکر می‌کنم.

از سایر دوستانم در دانشگاه صنعتی اصفهان که در طی این دو سال از کمک‌ها و محبت‌های بی‌دریغشان بهره‌مند شدم قدردانی و تشکر می‌نمایم. یاد و خاطره این عزیزان همواره با من خواهد بود.

تقدیم به

پدر و مادرم که جز خدا همتایی ندارند

و

بهنام و یاسین عزیزم

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- فعالیت نوری در پلیمرها
۳	۱-۱-۱- کاربرد پلیمرهای فعال نوری
۴	۱-۱-۲- پلیمر شدن توسط سنتز نامتقارن
۵	۱-۱-۳- پلیمر شدن انتخابی ماریچی
۷	۱-۱-۴- پلیمر شدن اناکتیو انتخابی
۷	۲-۱- بررسی بعضی خواص پلیمرها
۷	۲-۱-۱- انواع تبدیل در پلیمرها
۷	۲-۱-۱-الف- تبدیل درجه اول
۷	۲-۱-۱-ب- تبدیل درجه دوم
۸	۲-۲-۱- اثرات ساختاری روی T_m و T_g
۸	۲-۲-۱-۳- انحلال پذیری پلیمرها
۸	۳-۱- پلی آمیدها
۸	۳-۱-۱- تاریخچه
۱۰	۳-۱-۲- خواص پلی آمیدها
۱۱	۳-۱-۳- بهبود خواص پلی آمیدها
۱۲	۳-۱-۴- روشهای سنتز پلی آمیدها
۱۲	۳-۱-۴-الف- آمید شدن مستقیم
۱۲	۳-۱-۴-ب- واکنش اسید کلراید با آمینها
۱۴	۳-۱-۴-ج- پلیمر شدن حلقه گشائی
۱۵	۴-۱- پلی ایمیدها
۱۵	۴-۱-۱- خواص و کاربرد پلی ایمیدها

۱۵ ۱-۴-۲-راههای بهبود فرایند پذیری پلی ایمیدها.
۱۷ ۱-۴-۳-سنتز پلی ایمیدها.
۱۹ ۱-۵-۰-پلی (آمید-ایمید)ها. هفت
۱۹ ۱-۵-۱-خواص پلی (آمید-ایمید)ها.
19 ۱-۵-۲-بهبود خواص پلی (آمید-ایمید)ها.
۲۰ ۱-۵-۲-الف-وارد کردن گروههای انعطاف پذیر در زنجیر اصلی پلیمر.
۲۰ ۱-۵-۲-ب-وارد کردن گروههای حجیم آویزان در زنجیر اصلی پلیمر.
۲۱ ۱-۵-۳-سنتز پلی (آمید-ایمید)ها.
۲۱ ۱-۵-۳-الف-پلیمرشدن تراکمی مستقیم.
۲۲ ۱-۵-۳-ب-روشهایی که از حد واسط پلی آمیک اسید می گذرد.
۲۲ ۱-۶-۱-پلی یورتانها.
۲۲ ۱-۶-۱-خواص پلی یورتانها.
۲۴ ۱-۶-۲-سنتز پلی یورتانها.
۲۴ ۱-۶-۲-الف-ایزوسیانات.
۲۷ ۱-۶-۲-ب-پلی الها.
۲۹ ۱-۶-۲-ج-زنجیر افزایندهها.
۲۹ ۱-۶-۲-د-روش یک مرحله ای.
۳۰ ۱-۶-۲-ه-روش پیش پلیمری.
۳۰ ۱-۶-۲-و-روش نیمه پیش پلیمری.
۳۱ ۱-۶-۳-و-بهبود پایداری حرارتی پلی یورتانها.
۳۲ ۱-۶-۴-ز-تجزیه گرمایی پلی یورتانها.
۳۳ ۱-۷-زیست تخریب پذیری در پلیمرها.
۳۵ ۱-۸-اهداف.
فصل دوم: بخش تجری	
۳۶ ۱-۲-دستگاهها و تجهیزات.
۳۷ ۲-۲-مواد اولیه (تهیه و خالص سازی).
۳۸ ۲-۳-سنتز ۳-۵-۲-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو) ایزوفتالیک اسید (MPPAIP).

۳۸	اسید	پنتانوئیک	۲-فتالیمیدیل	۳-متیل	(۳S,2S)	۱-۳-۲-سنتز	(MPPA).....
۳۹	(MPPC)	کلراید	پنتانوئیل	۲-فتالیمیدیل	۳-متیل	(۳S,2S)	۲-۳-۲-سنتز
۴۰	اسید	آمینو)ایزوفتالیک	پنتانوئیل	۲-فتالیمیدیل	۳-متیل	۵-(۳S,2S)	۳-۳-۲-سنتز
							(MPPAIP).....
۴۱	4-۲-پلیمرشدن دی اسید (MPPAIP) با دی آمینهای آروماتیک به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم.....						
۴۳	۵-۲-واکنش تهیه پلی (آمید-ایمید)ها (PAI) از طریق پلیمرشدن تراکمی TMIL با MDI با روش گرمادهی تدریجی (روش I).....						
۴۳	۶-۲-واکنش تهیه (PAI) ها از طریق پلیمرشدن تراکمی TMIL با MDI با روش گرمادهی تدریجی در حضور میزان بسیار کم حلال (روش II).....						
۴۴	۷-۲-واکنش تهیه (PAI) ها از طریق پلیمرشدن تراکمی TMIL با MDI با روش گرمادهی سریع (رفلاکس) (روش III).....						
۴۵	8-۲-واکنش تهیه پلی (آمید-ایمید-تر-یورتان)ها (PAIEU) ها به روش افزایش زنجیر با پلی ال.....						
فصل سوم: نتایج و بحث							
۴۸	۱-۳-بخش اول: تهیه ۵-۳-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو)ایزوفتالیک اسید (MPPAIP) (۴۶).....						
۴۸	(MPPA)	اسید	پنتانوئیک	۲-فتالیمیدیل	۳-متیل	(۳S,2S)	۱-۱-۳-سنتز
							(۴۳).....
۵۲	۲-۱-۳-سنتز (۳S,2S)-۳-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل کلراید (MPPC) (4۴).....						
۵۴	۳-۱-۳-سنتز (۳S,2S)-۵-۳-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو)ایزوفتالیک اسید (MPPAIP) (۴۶).....						
۵۸	۲-۳-بخش دوم: تهیه پلی آمیدهای (PA)s فعال نوری جدید از واکنش دی اسید (۴۶) و دی آمینهای آروماتیک (A ₁ -A ₈).....						
۵۸	۱-۲-۳-واکنشهای پلیمرشدن.....						
۶۱	۲-۲-۳-بررسی خواص انحلالی PA ها.....						
۶۱	۳-۲-۳-شناسایی PA ها.....						
۶۵	۴-۲-۳-بررسی خصوصیات حرارتی PA ها.....						
۶۷	۳-۳-بخش سوم: سنتز، شناسایی و بررسی ویژگیهای فیزیکی پلی (آمید-ایمید)ها (PAI)s.....						
۶۷	۱-۳-۳-واکنشهای پلیمرشدن.....						
۷۵	۲-۳-۳-بررسی خواص انحلالی PAI ها.....						
۷۶	۳-۳-۳-شناسایی PAI ها.....						

۸۰۴-۳-۳ بررسی خصوصیات حرارتی PAI ها
۸۲۴-۳-۴ بخش چهارم: سنتز، شناسایی و بررسی ویژگیهای فیزیکی پلی (آمید-ایمید-اتر-یورتان) ها (PAIEU).....
۸۲۴-۳-۱ واکنشهای پلیمرشدن.....
۸۶۴-۳-۲ بررسی خواص انحلالی PAIEU ها.....
۸۴۴-۳-۳ شناسایی PAIEU ها.....
۹۱۴-۴-۳ بررسی خصوصیات حرارتی PAIEU ها..... نه
۹۴۳-۵-نتیجه گیری و جمع بندی کلی.....

چکیده:

در این پروژه تحقیقاتی یک سری پلی آمیدها (PA)s، پلی (آمید-ایمید)ها (PAI)s و پلی (آمید-ایمید-تر-پورتان)های (PAIEU)s قطعه‌ای فعال نوری جدید بر پایه آمینواسیدهای L-لوسین، L-ایزولوسین، L-متیونین، L-فنیل آلانین و S-والین سنتز گردید و برخی از خواص فیزیکی آنها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در ابتدا با استفاده از آمینواسیدهای L-ایزولوسین و قطعات فتالیک انیدرید و ۵-آمینوایزوفتالیک اسید، دی اسید جدید فعال نوری، ۵-(۳-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیل آمینو)ایزوفتالیک اسید (MPPAIP) طی سه مرحله سنتز شد و ساختار آن نیز توسط روشهای طیف سنجی FT-IR، $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ و آنالیز عنصری تایید شد. سپس پلی آمیدهایی بر پایه منومر MPPAIP و به روش پلیمرشدن تراکمی مستقیم با دی آمین‌های آروماتیک و با استفاده از معرف متراکم کننده TPP/Py/CaCl₂/NMP سنتز شدند. ویسکوزیته درونی این پلیمرها در محدوده ۰/۴۵ dL/g-۰/۲۱ می‌باشد و از پایداری حرارتی خوبی نیز برخوردار هستند. به نظر می‌رسد گروه آویزان ایمیدی در زنجیره پلیمری باعث پایداری حرارتی خوب این پلیمرها می‌شود. در ادامه با استفاده از ترکیب N-تری ملیتیل ایمیدو-L-ایزولوسین با روش ایزوسیانات اقدام به تهیه یک سری پلی (آمید-ایمید) جدید شد که همگی دارای فعالیت نوری هستند. برای تهیه این سری از پلیمرها ابتدا شرایط از نظر کاتالیزور و نوع حلال برای واکنش با دی ایزوسیانات MDI بهینه شد و بهترین شرایط برای واکنش با سایر ایزوسیاناتها انتخاب گردید. این پلیمرها دارای ویسکوزیته درونی ۰/۴۸-۰/۱۳ dL/g بوده و راندمان و پایداری حرارتی متوسطی نیز دارند. در مرحله آخر این پروژه PAIEU های قطعه‌ای با استفاده از منومرهای، حاوی تری ملیتیک انیدرید و آمینواسیدهای ذکر شده در بالا و دی ایزوسیانات MDI تهیه شدند. این پلیمرها دارای ویسکوزیته درونی در محدوده ۰/۷۶-۰/۲۵ dL/g بوده و پایداری حرارتی خوبی نیز دارند. این پلیمرها به صورت فیلمهای نازک و شفاف قابل تهیه می‌باشند. ساختار شیمیایی تمام پلیمرهای تهیه شده نیز با استفاده از طیف سنجی FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ و آنالیز عنصری شناسایی شده است.

فصل اول

مقدمه

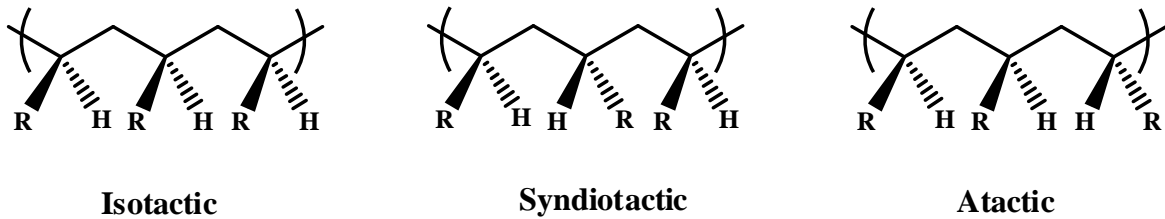
۱-۱- فعالیت نوری در پلیمرها

فعالیت نوری^۱ در اوایل سالهای ۱۸۰۰ توسط بیوت^۲ کشف شد و از آن زمان بسیار مورد توجه بوده است. سنتز و کاربرد پلیمرهای فعال نوری و منظم فضایی^۳ از مباحث ویژه و مورد توجه در علم ماکرومولکولهاست که علت این توجه، خواص مجذوب کننده و مطلوب این پلیمرها به دلیل ساختار کایرال آنها و در نتیجه مشابهت به سیستم‌های طبیعی می‌باشد. بیشتر ماکرومولکولهای طبیعی مانند اسید نوکلئیک^۴، پروتئینها و پلی ساکاریدها کایرال و فعال نوری هستند [۱، ۲]. در بررسی کایرالیتیه قریب به ۸۰۰ دارو که از منابع طبیعی مشتق شده‌اند فقط ۲٪ راسمیک، ۱٪ غیر کایرال و بقیه فعال نوری هستند [۳]. کایرالیتیه برای پلیمر یک فاکتور ساختاری کلیدی می‌باشد که برخی ویژگیهای پیچیده مانند تشخیص مولکولی و فعالیتهای کاتالیتیکی را برعهده دارد. فعالیت نوری در ترکیبات پلیمری ناشی از امکان وجود آرایشهای فضائی گوناگون در زنجیر پلیمر است.

در یک زنجیر خطی پلیمر با حداقل یک شاخه جانبی در واحد تکرار شونده، آرایشهای فضائی منظم تک آرایش^۵، هم آرایش^۶ و نیز بی‌نظم بی آرایش^۷ می‌تواند وجود داشته باشد (طرح ۱-۱). پلیمرهایی که

-
- 1-Optical activity
 - 2-Biot
 - 3-Stereoregular
 - 4-Nucleic acid
 - 5-Isotactic
 - 6-Syndiotactic
 - 7-Atactic

ساختارهای منظم تک آرایش یا هم آرایش ایجاد می کنند به نام پلیمرهای فضاویژه^۱ نامیده می شوند که در زنجیرهای پلیمری آنها، گروههای استخلافی زنجیر جانبی به ترتیب در یک صفحه زنجیر کربن-کربن و یا به طور متناوب قرار گرفته اند. از تکنیکهای کایرو اپتیکال^۲ مانند دورنگ نمائی حلقوی^۳ (CD) و دورنگ نمائی حلقوی ارتعاشی^۴ (VCD) برای شناسائی و مطالعه صورتبندی^۵ و پیکربندی^۶ زنجیره پلیمری استفاده می شود [۴].



طرح ۱-۱: آرایشهای فضائی منظم تک آرایش، هم آرایش و بی نظم بی آرایش

۱-۱-۱- کاربرد پلیمرهای فعال نوری

از کاربردهای مهم پلیمرهای کایرال، تشخیص بین انانتیومرها در محلول می باشد که این توانائی در انواع متفاوت کاتالیزورها و شیمی جداسازی می تواند استفاده گردد. از نمونه های عملی کاربرد پلیمرهای فعال نوری استفاده از آنها به عنوان فاز ساکن کایرال^۷ (CSP) در کروماتوگرافی با کرائی بالا^۸ (HPLC) برای جداسازی مخلوطهای راسمیک می باشد. همچنین این پلیمرها در کریستال مایع^۹، قطعات بیومدیکال^{۱۰} و سوئیچ های نوری^{۱۱} نیز کاربرد دارد. [۳، ۵-۹]

در تاریخچه علم پلیمر، هم پلیمرهای فعال نوری سنتزی و هم طبیعی در ارتباط با شیمی فضائی شان مورد توجه بوده اند و مطالعات زیادی بر روی سنتز، صورتبندی و عملکرد آنها انجام شده است. از آنجائیکه عملی ترین کاربرد پلیمرهای فعال نوری به عنوان CSP می باشد، پلیمرهای سنتزی فعال نوری با این کاربرد را بر اساس نوع پلیمر شدن به سه دسته اصلی تقسیم می کنند:

(۱) پلیمرهای افزایشی^{۱۲} شامل:

الف) پلیمرهای وینیلی

-
- 1-Stereospecific
 - 2-Chiroptical
 - 3-Circular dichroism
 - 4-Vibrational circular dichroism
 - 5-Conformation
 - 6-Configuration
 - 7-Chiral stationary phase
 - 8-High performance chromatography
 - 9-Liquid crystal
 - 10-Biomedical devices
 - 11-Optical switches
 - 12-Additional polymers

(ب) پلیمرهای آلدئیدی

(ج) پلیمرهای ایزوسیانییدی

(د) پلیمرهای استیلنی

(۲) پلیمرهای تراکمی^۱ شامل:

(الف) پلی آمیدها

(ب) پلی یورتانها

(۳) ژلهای اتصال عرضی^۲

پلیمرشدن افزایشی که یکی از روشهای سنتز پلیمرهای با مرکز کایرال می باشد، تحت عنوان پلیمرشدن نامتقارن^۳ نامگذاری می شود. پلیمرشدن نامتقارن را، که پلیمرهای فعال نوری با صورتبندی یا پیکربندی متفاوت تشکیل می دهد، بر اساس فرایند واکنش و ساختار پلیمرهای به دست آمده به سه طبقه اصلی تقسیم می کنند:

(۱) پلیمرشدن سنتزی نامتقارن^۴

(۲) پلیمرشدن انتخابی مارپیچی^۵

(۳) پلیمرشدن انانتیوانتخابی^۶ (که این نوع پلیمرشدن را استرئوانتخابی^۷، انتخابی نامتقارن^۸، انانتیومری نامتقارن^۹ نیز نامیده می شود)

۱-۱-۲- پلیمرشدن توسط سنتز نامتقارن

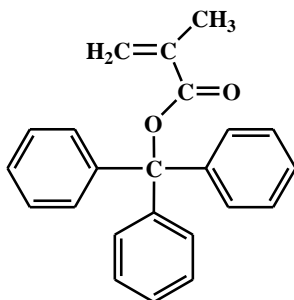
در این نوع پلیمرشدن یک منومر پروکایرال غیر فعال نوری یا منومر پروکایرال با گروه کمکی^{۱۰} فعال نوری، برای ایجاد یک پلیمر با کایرالیت پیکربندی، در زنجیر اصلی پلیمریزه می شود. در واکنش پلیمرشدن گونه های در حال رشد (یون یا رادیکال) به صورت انتخابی بر روی یک سطح انانتیومری حمله می کنند. این نوع پلیمرشدن برای انواع مختلف ترکیبات الفین گزارش شده است.

برای منومرهای وینیل (۱-استخلافی و ۱،۱-دواستخلافی) $\text{CH}_2=\text{CHX}$ و $\text{CH}_2=\text{CXY}$ ، پلیمرهای تک آرایش و هم آرایش نمی توانند فعال نوری باشند، زیرا زنجیر پلیمری یک صفحه تقارن دارد (با نادیده گرفتن گروههای انتهایی) و به همین علت مراکز فوق را شبه کایرال^{۱۱} می نامند که این مطلب اولین بار توسط

-
- 1-Condensational polymers
 - 2-Cross-linked gels
 - 3-Asymmetric polymerization
 - 4-Asymmetric synthesis
 - 5-Helix-sense-selective
 - 6-Enantioselective
 - 7-Stereoselective
 - 8-Asymmetric selective
 - 9-Asymmetric enantiomer
 - 10-Auxillary
 - 11-Psdo chiral

پلیمرهای مارپیچی که سنتز می شوند باید کایرال باشند. اگر این مارپیچ در زنجیر اصلی یا در گروههای آویزان خود حاوی گروههای نامتقارن نباشد از نظر انرژی مارپیچ راست گرد و چپ گرد آن یکسان هستند. بنابراین در سنتز آنها انتخاب پذیری وجود ندارد. از جمله روشهای داشتن یکی از فرمهای کایرال استفاده از یک آغازگر فعال نوری است.

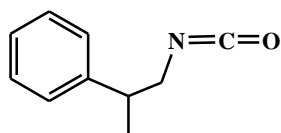
از جمله منومرهایی که در سنتز این پلیمرها به کار می رود می توان به تری فنیل متاکریلات (4) (طرح ۱-۳) اشاره کرد که پلیمرهای فعال نوری با ایزوتاکتیک بودن بالا را به وسیله پلیمرشدن آنیونی با آغازگرهای فعال نوری در دمای پایین تشکیل می دهد. پلیمر سنتز شده اولین مثال از یک پلیمر وینیلی فعال نوری است که کایرالته منحصر از صورتبندی مارپیچی زنجیره اصلی به دست می آید. صورتبندی مارپیچی به وسیله ممانعت فضایی گروههای حجیم استری در متاکریلات حفظ می شود [۱۰، ۱۱].



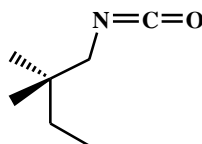
(4)

طرح ۱-۳: تری فنیل متاکریلات (4)

پلی π -آلکیل ایزوسیاناتها هم صورتبندی مارپیچی سخت دارند که از طریق پلیمرشدن آنیونی به وسیله شاشوآ^۱ و همکارانش به دست آمد. چنین پلیمرهایی دارای دو صورتبندی راستگرد و چپ گرد هستند که در محلول قابل تبدیل شدن به هم هستند. گودمن^۲ و چن^۳ برای اولین بار به وسیله ۲-متیل بوتیل ایزوسیانات (۵) و ۲-فنیل پروپیل ایزوسیانات (۶) (طرح ۱-۴) اولین پلی ایزوسیانات فعال نوری را به وسیله پلیمرشدن آنیونی سنتز کردند.



(6)

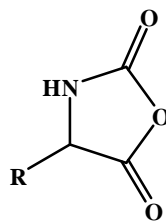


(5)

طرح ۱-۴: ۲-متیل بوتیل ایزوسیانات (۵) و ۲-فنیل پروپیل ایزوسیانات (۶) فعال نوری

۴-۱-۱- پلیمر شدن انانتیوانتخابی

در این نوع پلیمر شدن یک انانتیومر از مخلوط راسمیک یک منومر کایرال، پلیمریزه شده و پلیمر فعال نوری تشکیل می‌شود. این فرایند بر مبنای اختلاف سرعت واکنش دو دیاسترومر در حال رشد می‌باشد. بنابراین پس از یک جداسازی از مخلوط راسمیک، بخش واکنش نداده، غنی از ایزومر کمتر فعال خواهد بود. این نوع روش برای α -آمینو اسید N -کربوکسی انیدریدها، α -الفینها، وینیل‌اترها، متاکریلاتها، پروپیلن اکسید، پروپیلن سولفید و لاکتونها روش شناخته شده‌ای است. نمونه ای از منومر α -آمینو اسید N -کربوکسی انیدریدها (۷) در طرح ۱-۵ نشان داده شده است [۱۰].



(7)

R: Aromatic or Aliphatic group

طرح ۱-۵: نمونه ای از منومر α -آمینو اسید N -کربوکسی انیدریدها

۲-۱- بررسی بعضی خواص پلیمرها

۱-۲-۱- انواع تبدیل در پلیمرها

۱-۲-۱- الف- تبدیل درجه اول

تبدیل درجه اول که همراه با تغییر فاز می‌باشد، با ناپیوستگی در خواص ترمودینامیکی، مانند دانسیته و آنتالپی همراه است که مثالی در مورد تبدیل درجه اول دمای ذوب بلورین پلیمرها می‌باشد که این دما مانند دمای ذوب مولکولهای کوچک شارپ نیست. درجه بلورینگی در پلیمرها کمتر است؛ به دلیل اینکه آنها شامل محدوده‌ای از اوزان مولکولی هستند. اصولاً دمای ذوب^۱ یا T_m برای دمائی به کار می‌رود که آخرین بقایای بلورینگی در پلیمرها بر اثر حرارت از بین می‌رود.

۱-۲-۱- ب- تبدیل درجه دوم

برای همه پلیمرهای آمورف ناحیه کوچک دمائی وجود دارد که پلیمرها از لاستیک تا شیشه با کاهش دما تغییر می‌کند که این یک تبدیل درجه دوم است و T_g نامیده می‌شود. در بالاتر از T_g ، قسمت‌هایی از زنجیر پلیمری می‌توانند آزادانه تر حرکت کنند. یک پلیمر آمورف، یا سخت و شکننده یا نرم و لاستیکی است، چراکه به ترتیب در پایین یا بالاتر از دمای تبدیل شیشه ای اش قرار دارد. T_g نشانگر دمائی است که

1-Melting temperature

برای کشش فیلمها یا الیاف و نیز در سایر جنبه‌های ساخت صنعتی، به کار می‌رود. به عنوان مثال کشیدن الیاف معمولاً باید در دماهای اندکی بالاتر از Tg انجام شود. موقعیت Tg، مشخصه اساسی یک پلیمر به عنوان لاستیک یا پلاستیک یا لیف را تعیین می‌کند.

۱-۲-۲- اثرات ساختاری روی Tm و Tg

نیروهای ثانویه (پیوند هیدروژنی یا نیروهای قطبی) و انباشتگی زنجیره، Tm و Tg را افزایش می‌دهد. Tm، بیشتر تحت تاثیر انباشتگی و Tg، تحت تاثیر نیروهای ثانویه و انعطاف پذیری زنجیره است. افزایش سختی زنجیره هم Tm و هم Tg را بالا می‌برد. اما اثرات کمی آنها یکسان نیست. پلیمرهای انعطاف پذیر مانند $-\text{SiR}_2\text{O}-$ ، $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ، $-\text{CO}_2-$ و آنها Tg پایین دارند. اما گروههای جانبی حجیم در این زنجیره‌های پلیمری مانند $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ ، $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ و $-\text{CH}_2-\text{CHPh}-$ اغلب، انعطاف پذیری را کاهش و Tg را افزایش می‌دهد [۱۲، ۱۳].

۱-۲-۳- انحلال پذیری پلیمرها

بخش مهمی از شناسایی پلیمرها انحلال پذیری آنها می‌باشد. برای پلیمرهایی که در حالت مذاب ناپایدارند اغلب تنها روش ساخت صنعتی با استفاده از محلول آنهاست. تعیین وزن مولکولی از طریق روشهای گرانیوی محلول نیز به یک حلال مناسب نیاز دارد. همان طوری که انتظار می‌رود، درجه بلورینگی و وزن مولکولی یک پلیمر در انحلال پذیری آن موثر است، از این رو رفتار انحلال پذیری یک پلیمر از یک نمونه به نمونه دیگر تغییر می‌کند.

پلیمرهای دارای اتصالات عرضی^۱، از انحلال پذیری عادی برخوردار نیستند. این پلیمرها در معرض تاثیر بعضی حلالها، متورم می‌شوند که واقعیت تورم نمودن به خودی خود نشانه مشبک بودن نیست. با وجود این، پلیمری که در مرز انحلال پذیری باشد، این رفتار را از خود نشان می‌دهد. اما در صورتی که یک پلیمر در مقابل حل شدن در چند حلال مقاومت کند و ذوب هم نشود معمولاً به عنوان یک پلیمر دارای اتصالات عرضی تلقی می‌گردد مگر اینکه خلاف آن به دست آید. انحلال پذیری در اسید سولفوریک برای پلیمرهای دارای گروه عاملی معمولاً یک ویژگی است. با وجود این ممکن است در حلال یا حلالهای اسیدی توانمند دیگرمانند تری فلوئورو استیک اسید تخریب رخ دهد [۱۳، ۱۴].

۱-۳-۳- پلی آمیدها

۱-۳-۱- تاریخچه

پلی آمیدها در طبیعت به صورت پروتئین و الیاف طبیعی مانند ابریشم و پشم و به صورت سنتزی در الیاف مصنوعی و پلاستیک ها یافت می‌شوند. ستاره‌های واقعی صنعت پلاستیک در سال ۱۹۳۰ میلادی پلی آمیدها

این فیبرها دارای پایداری حرارتی مکانیکی و شیمیایی بسیار بالایی بوده و قابلیت احتراق پائینی دارند [۱۵، ۱۶]. از آن زمان تاکنون شیمی سنتز پلی آمیدها پیشرفت چشمگیری داشته است و همچنان نیز این پیشرفت ادامه دارد [۱۷].

۱-۳-۲- خواص پلی آمیدها

پلی آمیدها از جمله مواد صنعتی مهمی هستند که به طور گسترده‌ای استفاده می‌شوند. این پلیمرها تقریباً همگی استحکام بالا، مقاومت فرسایش و سختی خوبی را نشان می‌دهند. ساختار ویژه‌ای که به وسیله پیوندهای هیدروژنی بین زنجیری میان گروههای آمید کنترل می‌شود، پلی آمیدهای با خواص فیزیکی جالب را ایجاد می‌کند. پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی را، نه فقط در تعیین ساختار بلورین آنها، بلکه در عملکرد کلی پلی آمیدها ایفا می‌کند.

پلی آمیدهای آلیفاتیک با بخش آلکیل طولانی به طور نسبی تمرکز پیوند هیدروژنی کمی دارند و بنابراین نقطه ذوب آنها نیز پایین است [۱۸-۲۳]. آنها ثابت دی الکتریک و میل ترکیبی آب کمتری در مقایسه با پلی آمیدهای دیگر حاوی بخش آلکیل کوچک دارند. یک سری از پلی آمیدها اخیراً براساس ۱۶،۱-اکتا دکان دی اسید به وسیله فرایند پلیمرشدن تراکمی مذاب سنتز می‌شوند که طول زنجیر دی آمین از ۲ تا ۱۲ واحد CH_2 تغییر می‌کند.

پلی آمیدهای آروماتیک که جزء دسته مواد مقاوم حرارتی و با عملکرد بالا^۱ هستند؛ به عنوان مثال کولار و نومکس را می‌توان نام برد که این پلی آمیدها استحکام و مدول^۲ فوق العاده ای دارند [۲۴]. پلی آمیدهای آروماتیک به دلیل زنجیر آمیدی‌شان پلیمرهای آبدوست^۳ هستند. بنابراین این پلیمرها کاندیدهای خوبی برای غشاهای نیمه تراو^۴ و به ویژه برای فیلتراسیون ماسه محلول آبی برای خالص سازی آب هستند. از جمله کاربردهای دیگر آنها به عنوان جایگزین سرامیک یا فلز در صنایع میکروالکترونیک و هوا فضا استفاده می‌شوند [۲۴، ۲۵]. این پلیمرها همچنین از مقاومت شیمیایی بالا و قابلیت اشتعال کم برخوردار هستند و خواص مکانیکی عالی را از خود نشان می‌دهند. اما از مشکلات این دسته از پلیمرها ضعف فرایندپذیری آنها که ناشی از حلالیت کم در حلالهای آلی، دمای ذوب یا نرم شدن بالا (Tm) که ناشی از بلورینگی و سختی بالای زنجیره پلیمری است.

1-High performance
2-Modolous
3-Hydrophilic polymers
4-Semi permeable