

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

سنتز، شناسایی و مطالعه پلی (ایمید-یورتان)های فعال نوری جدید از واکنش بین
دی ایزوسیاناتها با دی ال های فعال نوری حاوی آمینو الکل L-فنیل آلانینول

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

فروغ امیدیان

استاد راهنما

پروفسور عبدالرضا حاجی پور



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی
خانم فروغ امیدیان
تحت عنوان

**سنتز، شناسایی و مطالعه پلی (ایمید-یورتان) های فعال نوری جدید از واکنش
بین دی ایزوسیاناتها با دی ال های فعال نوری حاوی آمینو الکل L- فنیل
آلانیول**

در تاریخ ۱۳۸۷/۱۲/۱۷ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان نامه پروفسور عبدالرضا حاجی پور

۲- استاد داور پروفسور عبدالحسین دباغ

۳- استاد داور دکتر امیر عبدالملکی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده پروفسور بیژن نجفی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هفت	فهرست مطالب.....
۱	چکیده.....
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- پلیمر.....
۷	۲-۱- پلی یورتانها.....
۸	۲-۱- تاریخچه.....
۱۰	۲-۲-۱- ایزوسیاناتها.....
۱۱	۳-۲-۱- برخی از واکنشهای ایزوسیاناتها.....
۱۲	۳-۲-۱- الف- الکلها و فنلها.....
۱۲	۳-۲-۱- ب- ترکیبهای حاوی گروه (NH).....
۱۲	۳-۲-۱- پ- آمیدها.....
۱۲	۳-۲-۱- ت- آب.....
۱۲	۳-۲-۱- ث- کربوکسیلیک اسیدها.....
۱۳	۳-۲-۱- ج- اپوکسیدها.....
۱۳	۳-۲-۱- چ- یورتان.....
۱۳	۳-۲-۱- ح- واکنش دimer شدن.....
۱۳	۳-۲-۱- خ- واکنش ترimer شدن.....
۱۳	۴-۲-۱- پلی الها.....
۱۶	۵-۲-۱- زنجیر افزایشدهنده ها.....
۱۶	۳-۱- پلی ایمیدها.....
۲۰	۴-۱- پلی (ایمید-یورتان)ها.....
۲۱	۴-۱-۱- روشهای تهیه پلی (ایمید-یورتان)ها.....
۲۲	۵-۱- فعالیت نوری در پلیمرها.....
۲۲	۵-۱-۱- سنتز و کاربرد پلیمرهای فعال نوری.....
۲۳	۱- اهداف.....

فصل دوم: بخش تجربی

۲۵ ۱-۲- دستگاهها و تجهیزات
۲۶ ۲-۲- مواد اولیه (تهیه و خالص سازی)
۲۷ ۳-۲- تهیه پلی ایمید- یورتانهای (۱۱-۱۴) فعال نوری مشتق شده از N', N - (پیروملیتویل) - بیس - (L- فنیل آلانین) دی ال ودی ایزوسیاناتهای تجاری
۲۷ ۳-۲-۱- تهیه L- فنیل آلانینول (۲)
۲۷ ۳-۲-۲- تهیه N', N - (پیروملیتویل) - بیس - (L- فنیل آلانین) دی ال (P-A)
۲۸ ۴-۲- تهیه پلی ایمید- یورتانهای فعال نوری با استفاده از دی ال کایرال (P-A) و دی ایزوسیاناتهای تجاری (MDI, TDI, HDI, IPDI) از طریق پلیمر شدن تراکمی در محلول
۲۸ ۲-۴-۱- واکنش پلیمر شدن دی ال (P-A) با دی ایزو سیاناتهای مختلف (۴-۱)
۲۹ ۲-۵-۵- تهیه پلی ایمید- یورتانهای (۲۴-۲۱) فعال نوری مشتق شده از N', N - (4',4- کربونیل دی فتالوئیل) - بیس - (L- فنیل آلانین) دی ال ودی ایزوسیاناتهای تجاری
۲۹ ۲-۵-۱- تهیه N', N - (4',4- کربونیل دی فتالوئیل) - بیس - (فنیل آلانین) دی ال (P-B)
۳۰ ۲-۶-۲- تهیه پلی ایمید- یورتانهای فعال نوری با استفاده از دی ال کایرال (P-B) و دی ایزوسیاناتهای تجاری (MDI, TDI, HDI, IPDI) از طریق پلیمر شدن تراکمی در محلول
۳۰ ۲-۶-۱- واکنش پلیمر شدن دی ال (P-B) با دی ایزو سیاناتهای مختلف (۴-۱)
۳۲ ۲-۷-۷- تهیه پلی ایمید- یورتانهای (۳۴-۳۱) فعال نوری مشتق شده از N', N - (1:8, 4:5 - نفتالن دی ایمیدیل) - بیس - (L- فنیل آلانین) دی ال ودی ایزوسیاناتهای تجاری
۳۲ ۲-۷-۱- تهیه N', N - (1:8, 4:5 - نفتالن دی ایمیدیل) - بیس - (فنیل آلانین) دی ال (P-C)
 (
۳۲ ۲-۸-۲- تهیه پلی ایمید- یورتانهای فعال نوری با استفاده از دی ال کایرال (P-C) و دی ایزوسیاناتهای تجاری (MDI, TDI, HDI, IPDI) از طریق پلیمر شدن تراکمی در محلول
۳۲ ۲-۸-۱- واکنش پلیمر شدن دی ال (P-C) با دی ایزوسیاناتهای مختلف (۴-۱)

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳۵ ۳-۱-۳- سنتز N', N - (پیروملیتویل) - بیس - (L- فنیل آلانین) دی ال (P-A)
۳۵ ۳-۱-۱- سنتز ترکیب L- فنیل آلانینول (۲)
۳۶ ۳-۱-۲- سنتز و شناسایی ترکیب N', N - (پیروملیتویل) - بیس - (L- فنیل آلانین) دی ال (P-A)
۴۰ ۳-۱-۳- بررسی حلالیت دی ال P-A

۴۰	۲-۳-تهیه پلی ایمید- یورتانهای (۱۱-۱۴) فعال نوری مشتق شده از N، N' - (پیروملیتویل) - بیس - (L-فنیل آلانین) دی ال ودی ایزوسیاناتهای تجاری (۱-۴).....
۴۱	۱-۲-۳- بررسی حلالیت PIU ها.....
۴۳	۲-۲-۳- شناسایی PIU ها.....
۴۷	۳-۲-۳- بررسی خواص حرارتی PIU ها.....
۴۹	۳-۳- سنتز و شناسایی N، N' - (4,4'-کربونیل دی فتالوئیل) - بیس - (فنیل آلانین) دی ال (P-B).....
۵۳	۱-۳-۳- بررسی حلالیت دی ال P-B.....
۵۳	۴-۳-تهیه پلی ایمید- یورتانهای (۲۱-۲۴) فعال نوری مشتق شده از N، N' - (4,4'-کربونیل دی فتالوئیل) - بیس - (L-فنیل آلانین) دی ال ودی ایزوسیاناتهای تجاری (۱-۴).....
۵۵	۱-۴-۳- بررسی حلالیت PIU ها.....
۵۵	۲-۴-۳- شناسایی PIU ها.....
۵۹	۳-۴-۳- بررسی خواص حرارتی PIU ها.....
۶۱	۵-۳- سنتز و شناسایی N، N' - (4:5,1:8- نفتالن دی ایمیدیل) - بیس - (فنیل آلانین) دی ال (P-C).....
۶۵	۱-۵-۳- بررسی حلالیت دی ال P-C.....
۶۵	۶-۳-تهیه پلی ایمید- یورتانهای (۳۱-۳۴) فعال نوری مشتق شده از N، N' - (4:5, 1:8- نفتالن دی ایمیدیل) - بیس - (L-فنیل آلانین) دی ال ودی ایزوسیاناتهای تجاری (۴-۱).....
۶۶	۱-۶-۳- بررسی حلالیت PIU ها.....
۶۶	۲-۶-۳- شناسایی PIU ها.....
۶۹	۳-۶-۳- بررسی خواص حرارتی PIU ها.....
۷۱	۷-۳- نتیجه گیری و جمع بندی.....
۷۲	فهرست علائم اختصاری به کار رفته در متن پایان نامه.....
۷۴	مراجع.....
۷۹	چکیده انگلیسی.....

چکیده

در طی این پروژه تحقیقاتی یک سری پلی (ایمید-یورتان)های فعال نوری جدید، در نتیجه واکنش دی ایزوسیاناتها با دی الهای فعال نوری جدید که حاوی آمینو الکل L-فنیل آلانینول بودند، سنتز شده و برخی خواص فیزیکی و خواص حرارتی آنها مورد مطالعه قرار گرفته اند. بدین منظور ابتدا دی الهای N,N' - (پیروملیتویل) - بیس - (L-فنیل آلانین) دی ال (P-A), N,N' - (4',4' - کربونیل دی فتالویل) - بیس - (فنیل آلانین) دی ال (P-B) و N,N' - (1:8,4:5 - نفتالن دی ایمیدیل) - بیس - (فنیل آلانین) دی ال (P-C) طی دو مرحله (تهیه آمینو الکل از احیاء اسید آمینه، تهیه دی ال) تهیه گردیدند. دی الهای کایرال جدید از واکنش دی انیدریدهای (پیروملیتیک دی انیدرید، 4',4' - کربونیل دی فتالیک دی انیدرید و 1,4,5,8 - نفتالن تترا کربوکسیلیک 1:8,4:5 - دی انیدرید با آمینو الکل کایرال حاصل شده و با استفاده از تکنیکهای FT-IR، ¹H-NMR، ¹³C-NMR و چرخش نوری شناسایی و بررسی شدند. این دی الهها به علت داشتن فعالیت نوری و همچنین حضور حلقه های ایمیدی در سنتز پلیمرهای فعال نوری و مقاوم حرارتی کاربرد دارند. جهت تهیه پلی (ایمید-یورتان)ها از پلیمر شدن تراکمی در حلالهای متداول و از طریق حرارت دهی معمولی استفاده شد. ساختار و خواص پلیمرهای حاصله با استفاده از تکنیکهای FT-IR، ¹H-NMR، چرخش نوری و آنالیز حرارتی TGA/DTG و DSC شناسایی و بررسی شدند.

کلمات کلیدی: پلی (ایمید-یورتان)، پلیمر شدن تراکمی، دی الهای فعال نوری، دی ایزوسیانات

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پلیمر

پلیمر یک مولکول بزرگ (ماکرومولکول) است که از اتصال یک سری واحدهای تکرارشونده که خود مولکولهای کوچکی به نام مونومر هستند، به وجود آمده است. فرآیند اتصال مونومرها به یکدیگر، پلیمریزاسیون نام دارد. بر خلاف مولکولهای کوچک آلی که بیشتر به علت ویژگیهای شیمیایی خود مورد توجه هستند، پلیمرها در اغلب موارد به علت داشتن ویژگیهای فیزیکی خود اهمیت داشته که موجب استفاده آنها در جنبه های مختلف زندگی شده است.

پلیمرها به دو دسته بزرگ پلیمرهای سنتزی و بیوپلیمرها (پلیمرهای طبیعی) تقسیم بندی می شوند. پلیمرهای سنتزی ساخته دست انسانها هستند در حالیکه بیوپلیمرها توسط ارگانسیم های زنده ساخته شده و برای ادامه حیات موجودات ضروری هستند. پروتیین ها، اسیدهای نوکلئیک، پلی ساکاریدها و ... نمونه هایی از بیوپلیمرها هستند. در ابتدا انسانها برای برطرف کردن بسیاری از نیازهای خود از جمله پوشاک، به پلیمرهای طبیعی همچون ابریشم، پشم و کتان روی آوردند. اما به تدریج پلیمرهای مصنوعی ساخته شده و به جای پلیمرهای طبیعی به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفتند به طوریکه امروزه پلیمرهای سنتزی از جمله نایلون، پلی استر، پلی آکریلونیتریل و ... جایگزین پلیمرهای طبیعی شده اند.

اولین پلاستیک سنتز شده توسط الکساندر پارک^۱ در سال ۱۸۵۶ ساخته شد که سلولوئید^۲ نام داشت و در ساخت کلیدهای پیانو و توپهای بیلیارد به کار رفت. اولین فیبر سنتز شده، ریون نام دارد که همان ابریشم مصنوعی

^۱ - Alexander Park

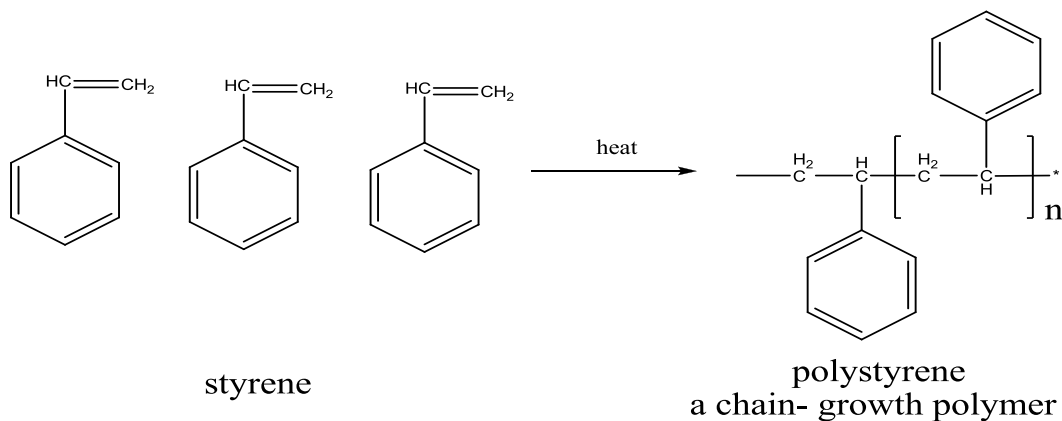
^۲ - Celluloid

است و در سال ۱۸۶۵ در یک کارخانه ابریشم سازی فرانسوی توسط لویس کاردوننت^۱ به طور تصادفی از نیترو سلولز به دست آمد. اولین لاستیک سنتز شده نیز در سال ۱۹۱۷ توسط یک شیمیدان آلمانی ساخته شد [۱]. اینها نمونه هایی از نخستین پلیمرهای سنتز شده به دست بشر هستند.

کاروتز^۲ در سال ۱۹۲۹ واکنشهایی را که منجر به سنتز پلیمر می شدند به دو دسته اصلی پلیمریزاسیون تراکمی^۳ و افزایشی^۴ تقسیم بندی کرد که اساس تقسیم بندی بر نوع ساختار و ترکیب پلیمر استوار بود. در سال ۱۹۵۰ مارک^۵ این تقسیم بندی را اصلاح کرد و با توجه به مکانیسم واکنش پلیمریزاسیون، پلیمر شدن را به دو دسته پلیمر شدن زنجیره ای^۶ و مرحله ای^۷ تقسیم نمود [۲].

الف: پلیمر شدن زنجیره ای: با افزایش مونومرها به انتهای یک زنجیره در حال رشد همراه است. انتهای زنجیره فعال است زیرا به صورت آنیون، کاتیون یا رادیکال است. از جمله پلیمرهایی که با این فرآیند تهیه می شوند می توان پلی استایرن را نام برد.

ب: پلیمر شدن مرحله ای: با ترکیب شدن دو مولکول انجام می شود و در بیشتر موارد یک مولکول کوچک مثل آب یا الکل به صورت محصول جانبی خارج می شود. مولکولهای ترکیب شونده در انتهای خود دارای گروههای عاملی فعال هستند. داکرون یا پلی اتیلن ترفتالات نمونه ای از این دسته پلیمرهاست. پلی یورتان ها یا به عبارتی پلی کرباماتها نیز نمونه دیگری از این دسته پلیمرها هستند که طی فرایند پلیمریزاسیون محصول جانبی ایجاد نمی کند [۱].



¹ - Louis Chardonnet

² -Carothers

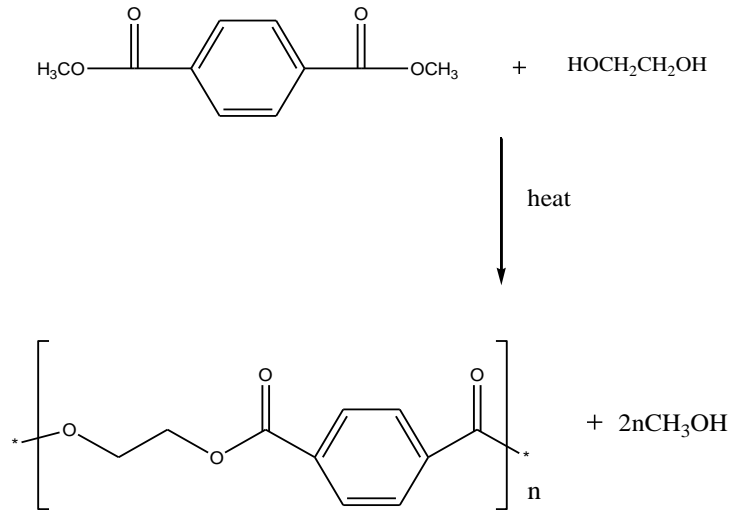
³ - Polycondensation

⁴ -Polyaddition

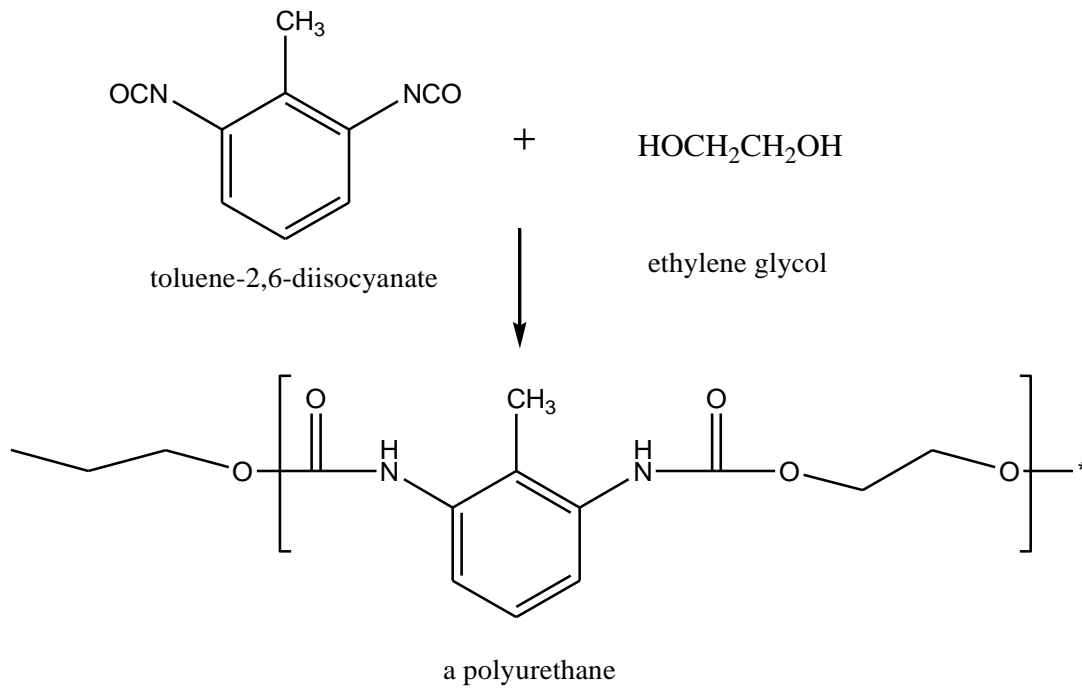
⁵ -Mark

⁶ -Chain Growth Polymerization

⁷ -Step Growth Polymerization



Dacron
a step- growth polymer



طرح ۱-۱ نمونه های از واکنشهای پلیمر شدن زنجیره ای و پلیمر شدن مرحله ای

در مواد پلیمری، نحوه قرار گرفتن زنجیره ها در کنار یکدیگر موجب پیدایش نواحی کریستالی و بی شکل در ساختار پلیمر می گردد. مناطقی که در آن زنجیره ها به طور منظم در کنار یکدیگر قرار گیرند، نواحی کریستالی را تشکیل می دهد، در بین این مناطق، ساختارهای بی شکل در نتیجه قرار گرفتن نامنظم و تصادفی زنجیره ها به وجود می آیند. هرچه نواحی کریستالی بیشتر باشد، پلیمر چگالتز، سخت تر و مقاومتر در برابر حرارت است. وجود شاخه

در ساختار پلیمر یا حضور گروه‌های حجیم در زنجیره پلیمر، از کنار هم قرار گرفتن زنجیرها به طور منظم در کنار هم جلوگیری می‌کند و موجب کاهش دانسیته پلیمر می‌شود. سه دسته مهم پلیمرها عبارتند از پلیمرهای ترموپلاست، ترموست و الاستومرها، پلیمرهای ترموپلاست در ساختار خود دارای مناطق کریستالی و بی شکل (آمورف) هستند. در دمای اتاق سخت بوده ولی با گرما دادن نرم شده و قابلیت شکل پذیری پیدا می‌کنند. پلیمرهای ترموست موادی بسیار سخت و صلب هستند. علت سخت بودن زیاد آنها تشکیل پیوندهای عرضی است که در نتیجه حرارت دادن در آنها ایجاد می‌شود. نوع این پیوندهای عرضی، کووالانسی است. پیوندهای عرضی تحرک زنجیره‌های پلیمری را کاهش می‌دهد که موجب شکننده بودن مواد پلیمری می‌شود و به همین دلیل کمتر از پلیمرهای ترموپلاست مورد استفاده قرار می‌گیرد. با کلیت نمونه‌ای از پلیمرهای ترموست است. الاستومرها، پلیمرهایی هستند که در برابر نیروهای مکانیکی خاصیت الاستیک (برگشت به حالت اولیه خود) دارند. این دسته پلیمرها آمورف (بی شکل) هستند. لاستیک یک الاستومر است [۱].

برخی از خواص پلیمرها که در بیشتر موارد مورد توجه قرار می‌گیرد عبارتند از: ویسکوزیته، حلالیت، مقاومت حرارتی و رفتار گرمایی

ویسکوزیته: ویسکوزیته سنجشی به منظور به دست آوردن اطلاعاتی در مورد جرم مولی مواد پلیمری است. روشی که برای اندازه‌گیری ویسکوزیته پلیمر به کار می‌رود بر اساس اندازه‌گیری نسبت ویسکوزیته پلیمر محلول در یک حلال مشخص به ویسکوزیته حلال خالص است که اولین بار توسط استادینگر ابداع شد. عوامل مؤثر در مقدار این ویسکوزیته عبارتند از جرم مولکولی پلیمر، دما، غلظت محلول و سرعت عبور، که اگر سه پارامتر آخر ثابت نگه داشته شوند، ویسکوزیته حاصل با جرم مولکولی پلیمر متناسب خواهد بود.

ویسکوزیته نسبی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

که در آن η_0 ویسکوزیته حلال خالص است

از طرفی

$$\eta_{rel} = \frac{t\rho}{t_0\rho_0}$$

به علت اینکه دانسیته حلال و محلول برای محلولهای رقیق تقریباً یکسان است:

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$$

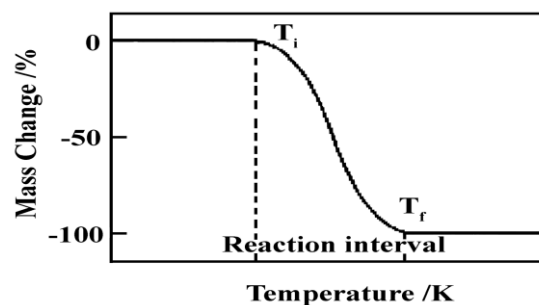
به این ترتیب، با اندازه‌گیری مدت زمان لازم برای عبور مقدار مشخصی از حلال و محلول و ثابت نگه داشتن متغیرهای مؤثر دیگر از جمله دما، می‌توان ویسکوزیته نسبی را به دست آورد.

در مقالات و مراجع، به طور معمول ویسکوزیته ذاتی پلیمر گزارش می شود، که به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

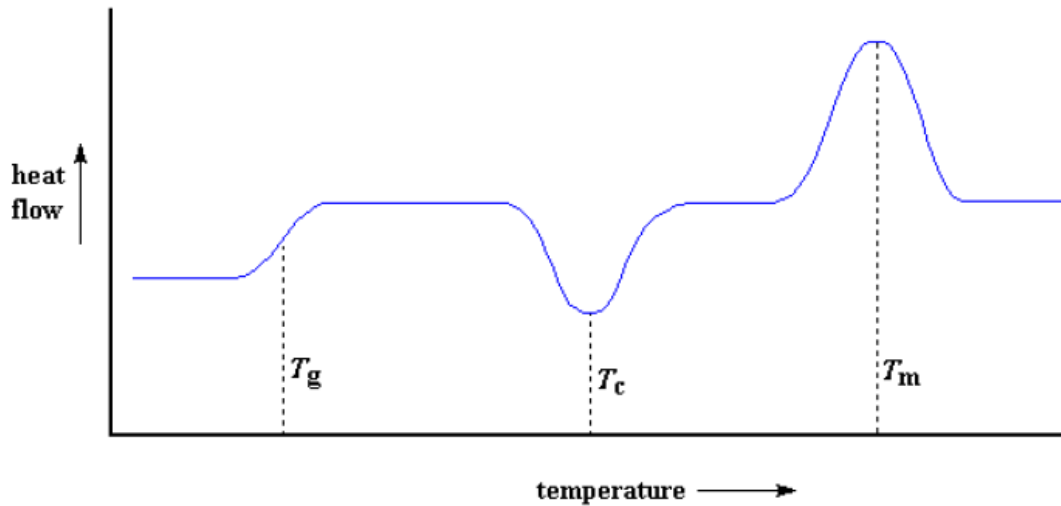
که C غلظت محلول پلیمری است که مقدار آن معمولاً ۰/۵ گرم بردسی لیتر است [۳-۴].
حلالیت پلیمرها: حل شدن پلیمرها در سه مرحله صورت می گیرد که به ترتیب شامل نفوذ حلال، تفکیک زنجیره ها و حلال پوشی آنهاست. با توجه به نوع کاربرد پلیمرها، حلالیت آنها در حلالهای مختلف مورد توجه قرار می گیرد [۵].

مقاومت حرارتی: تکنیکی که به منظور تعیین مقاومت حرارتی پلیمرها به کار می رود، تجزیه وزن سنجی حرارتی (TGA) نام دارد. روش کار بر اساس اندازه گیری پیوسته وزن پلیمر بر روی یک ترازوی حساس است. نمونه در هوا یا یک جو بی اثر به تدریج و با سرعت ثابت حرارت داده می شود. اطلاعات مربوطه به صورت یک ترموگرام وزن در برابر دما، ثبت می شود. دمای نهایی معمولاً °C ۶۰۰ یا °C ۸۰۰ است. کاهش وزن پلیمر ممکن است در ابتدا ناشی از تبخیر رطوبت یا حلال باقیمانده در پلیمر باشد، ولی در ماهای بالاتر از تجزیه پلیمر ناشی می شود. وزن باقیمانده انعکاس دقیق جسم ذغالی است که برای آزمایش قابلیت اشتعال به کار می رود [۲-۳].



رفتار گرمایی: گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) روشی برای بررسی رفتار گرمایی پلیمر است. در این روش اختلاف انرژی ورودی به نمونه و ماده مرجع به عنوان تابعی از دما اندازه گیری می شود. عموماً کاربرد روش DSC را می توان در اندازه گیری پارامترهای زیر خلاصه کرد: دمای انتقال شیشه ای (Tg)، نقطه ذوب (Tm)، دمای تجزیه شدن (Td)، دمای کریستالیزاسیون (Tc)، گرمای ذوب، گرمای تبخیر، گرمای واکنش، گرمای انحلال، گرمای جذب، انرژی فعالسازی، آنتروپی انتقال و انرژی های انتقال حالت جامد، که در اینجا تنها به تعریف دمای انتقال شیشه ای می پردازیم. گذار یا انتقال شیشه ای، پدیده ای است که در دمایی نسبتاً مشخص هنگامی که توده مواد، شکننده و شیشه ای شده و از سختی آن کاسته شده و به حالت لاستیکی آن افزوده می شود، صورت می گیرد، این پدیده در پلیمرهای خطی بی شکل، مشاهده می شود. در این دما بسیاری از خواص فیزیکی پلیمر از جمله ضریب انبساط حرارتی، ظرفیت گرمایی، مقاومت در برابر ضربه مکانیکی و ویژگیهای الکتریکی، دستخوش تحول می شود. هنگامی که ماده ای تا این دما حرارت داده شود، چرخش مولکولی حول پیوندهای ساده به طور ناگهانی آسان می شود. عوامل متعددی بر سهولت انجام این چرخش مؤثر است که از آن جمله می توان به جرم مولکولی

نسبی پلیمر، اتصالات عرضی، حضور پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره ها، حضور ساختارهای صلب در زنجیره اصلی پلیمر و غیره اشاره کرد [۳ و ۱۰-۶].



The entire DSC plot

شکل ۱-۱ منحنی کامل DSC

۲-۱- پلی یورتانها

۱-۲-۱- تاریخچه

کارهای بنیادی بر روی پلی یورتانها که علاقه جهانی فعلی را نسبت به انواع مختلف این پلیمر از جمله فومها، پوششهای سطحی، چسب ها و الاستومرهای یورتانی، برانگیخت، در سال ۱۹۳۷ توسط اوتو بایر^۱ و همکارانش در لورکوزن آلمان شروع شد. عامل محرکه آنها، تولید محصولی رقابتی با پلی آمیدهای ساخته شده به وسیله کاروتر

^۱ -Otto Bayer

در کارخانه دوپونت آمریکا بود. به این ترتیب پلی یورتانهای تجاری لیگامید یو^۱، به عنوان پلاستیک قابل قالبگیری و پرلون یو^۲، به عنوان الیاف در نتیجه واکنش گلیکولهای خطی و دی ایزوسیاناتهای آلیفاتیک به دست آمدند. پیشرفتهای در زمینه پلی یورتان با شروع جنگ جهانی دوم شدت بخشیده شد، در آن زمان پلی یورتانها به طور محدود به عنوان پوشش هواپیما مورد استفاده قرار می گرفتند. پس از جنگ جهانی دوم، در آلمان کارهای دیگری در این زمینه انجام شد که از آن جمله می توان به تولید ولکولان^۳ به عنوان یک الاستومر قابل ریخته گری به سال ۱۹۵۲ اشاره کرد. از همان سال (۱۹۵۲) که پلی ایزوسیاناتها مانند تولون دی ایزوسیانات (TDI) در سطح تجاری قابل دسترسی گردیدند، رشد قابل توجهی در تهیه فوم ها و الاستومرهای پلی یورتانی آغاز گردید. در آمریکا نیز کارهای مشابهی با استفاده از ایزوسیاناتها انجام شد که از آن جمله می توان به تهیه آدیپرن^۴ بی به عنوان یک الاستومر غلطک پذیر در کارخانه دوپونت و انواع مختلف آدیپرن^۵ قابل ریخته گری به سالهای ۱۹۵۴ و ۱۹۵۸ اشاره نمود. در سال ۱۹۵۸ شولنبرگر^۶ از شرکت گودریچ^۷ سنتز یک الاستومر پلی یورتانی ترموپلاستیک را گزارش داد و تقریباً همزمان با آن دوپونت تهیه الیاف منعطف^۸ را که لیکرا^۹ خوانده شدند و یک پلی یورتان بر پایه پلی ال پلی تتراهیدروفوران (PTHF)، دی ایزوسیانات^{۱۰} 4،4 - دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) و اتیلن دی آمین بودند، اعلام نمود. در انگلستان نیز تلاشهایی در زمینه ساخت نمونه هایی بر پایه پلی استر آمید، ایزوسیاناتها و مخلوط آن با فرمالدئید به عنوان یک الاستومر یورتانی غلطک پذیر با نام تجاری ولکاپرن^{۱۰} به سال ۱۹۴۱ آغاز گردید. تلاشهای فوق الذکر ادامه یافت به طوری که امروزه انواع متنوعی از محصولات یورتانی به منظور کاربردهای گوناگون، موجود می باشند. پلی یورتانها به جز الاستومر، می توانند به صورت فوم (سخت و انعطاف پذیر)، پوشش، رنگ و چسب نیز تهیه شوند و به خاطر ویژگیهای منحصر به فردشان توانسته اند کاربردهای گوناگون و وسیعی در صنایع مختلف از جمله در تولید قطعات اتومبیل، وسایل منزل، صفحات پیش ساخته در ساختمان سازی، تجهیزات الکتریکی منازل، عایق های دستگاههای برودتی و در صنایع کفش سازی به عنوان کف و پاشنه پیدا کنند [۱۴-۱۱].

صرفنظر از جنبه های متفاوت و ویژگیهای خاص انواع محصولات یورتانی که می تواند دقیقاً طراحی شده و منجر به کاربردهای گوناگون شوند، شیمی این محصولات بسیار به هم شبیه است. درک ساختار این مواد و جنبه های شیمیایی سنتز آنها و ارتباط دادن ویژگیها و ساختار آنها، تنها راه طراحی بهینه این مواد برای هدف و منظور مشخص است. از آنجاییکه پلی یورتانها در نتیجه واکنش دی ال یا پلی ال، انواع دی ایزوسیاناتها و زنجیر افزاینده ها تهیه می شوند، در ادامه پس از توضیحی در مورد ساختار پلی یورتانها به طور مختصر به آنها پرداخته می شود.

¹ -Lgamid U

² -Perlon U

³ -Vulkollan

⁴ -Adiprene B

⁵ -Adiprene

⁶ -Schollenbergre

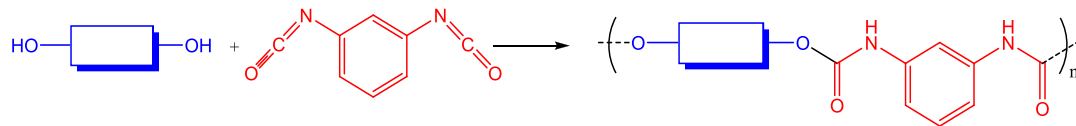
⁷ -Goodrich

⁸ -Spandex Fiber

⁹ -Lycra

¹⁰ -Vulcaprene

به طور کلی پلی یورتانها پلیمرهایی هستند که در ساختار مولکولی خود دارای گروههای یورتان می باشند. معمولاً این پلیمرها از واکنش منومرهای حاوی دو گروه ایزوسیانات ($-N=C=O$) با مواد حاوی گروههای هیدروکسیل مانند گلیکولها، گلیسرول، روغن کرچک، پلی استرها و پلی اترها سنتز می شوند (طرح ۲-۱).



طرح ۲-۱

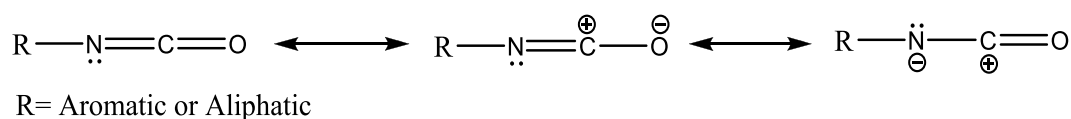
تمایل گروه ایزوسیانات در واکنش با ترکیبهای هیدروژن دار (مثل: آمینها، الکلها، آب ...) منجر به تنوع ساختار و خواص در پلی یورتانها شده است. بنابراین پلی یورتانها ممکن است علاوه بر گروه یورتان و بنیانهی هیدروکربنی دارای عوامل استری، اتری، آمیدی، ایمیدی و اوره ای نیز باشند [۱۵].

پلی یورتانهای ترموست دارای خواص متعددی می باشند که این خواص منجر به کاربردهای گسترده آنها در ساخت اسفنجهای انعطاف پذیر برای تشک و بالش، اسفنجهای سخت برای عایق ها، کاربردهای تزئینی و ساختمانی، اسفنجهای جامد یا میکرو برای ابزار رنگرزی، غلطکهای نقاشی، مهرهای هیدرولیک و الاستومرهای مقاوم در برابر روغن گردیده است. از دیگر کاربردها می توان به نقش آنها در ساخت صدا خفه کن ارتعاشی، کمر بند اتومبیل، چرخهای کفش اسکیت، پوشاننده ها و غیره اشاره نمود [۱۶-۱۷]. بسته به روش واکنش، یورتانها می توانند به فرمهای انعطاف پذیر یا سخت، قابل قالب ریزی، الاستومرها، پوشش های محافظ و یا چسب ها در آیند [۱۸]. اخیراً کاربرد یورتانها در صنعت اتومبیل سازی افزایش یافته است [۱۹].

الاستومرهای پلی یورتان ترموپلاستیک، کوپلیمرهای خطی با ساختارهایی از نوع $(S-H)_n$ هستند که S گروه نرم است و معمولاً از پلی اتر یا پلی استر تشکیل می شود و قسمت سخت (H) در اثر واکنش یک دی ایزوسیانات با یک دی ال تشکیل می شود. در دمای اتاق گروههای نرم و سخت غیرقابل امتزاجند در اثر حرارت دادن تا بالای دمای انتقال شیشه ای (Tg) قسمت های سخت پلیمر، تشکیل یک جسم ویسکوز هموزن می دهند. سرد کردن دوباره منجر به جدا شدن دو فاز نرم و سخت می شود. وقتی قسمت دی ایزوسیانات از نظر استوکیومتری یک به یک است میزان اتصالات عرضی تقریباً قابل چشم پوشی است و رفتار لاستیکی به خاطر پیوندهای عرضی فیزیکی می باشد. به طور کلی نوع و میزان قسمت سخت، یک فاکتور کلیدی در کنترل خواصی مثل نقطه ذوب، سختی و میزان کشش می باشد. قسمت نرم با قابلیت انعطاف پذیری بالا، مقاومت در برابر حلال و هوا را در الاستومرهای پلی یورتان ترموپلاستیک کنترل می کند. ساختار شبکه ای برگشت پذیر دمایی کوپلیمرهای پلی یورتان ترموپلاستیک با استفاده از طبیعت الاستومری و تمایل آنها به تشکیل پیوند عرضی به وجود می آید. بخشهای سخت، از طریق پیوندهای هیدروژنی (پیوندهای عرضی فیزیکی و شیمیایی) منجر به رفتار الاستومری پلی یورتانها می شوند [۱۷].

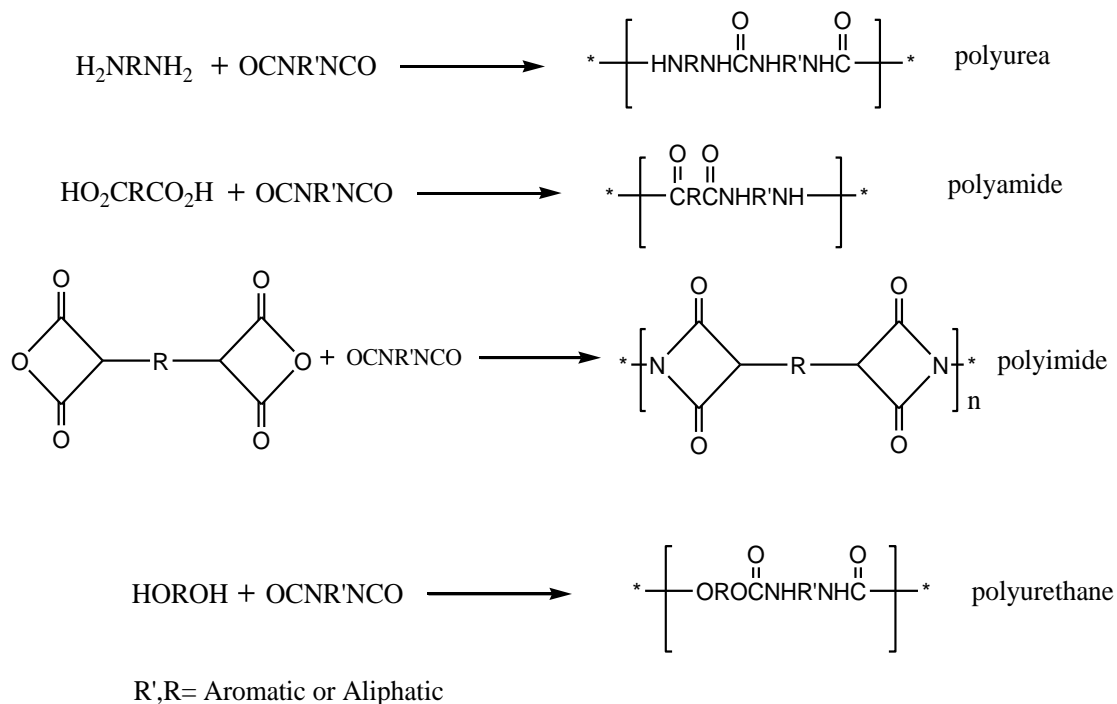
۱-۲-۲-۱ ایزوسیاناتها:

صنایع مدرن پلی یورتان وابسته به شیمی ایزوسیانات ها است. به همین خاطر چندین شرکت بزرگ دنیا مانند ICI، BASF، Bayer و ... به صورت وسیعی این محصولات را تولید می کنند. گروه عاملی ایزوسیانات می تواند دسته وسیعی از واکنشها را انجام دهد که این موضوع به دلیل فعالیت زیاد این گروه می باشد. فعالیت زیاد این گروه عاملی، به دلیل ماهیت مثبت اتم کربن موجود در آن و داشتن ساختارهای رزونانسی زیر است (طرح ۱-۳). اگر R یک گروه مزدوج با ایزوسیانات مثلاً حلقه آروماتیک باشد بار می تواند روی آن گسترش یابد.



طرح ۱-۳: ساختار رزونانسی در ایزوسیاناتها

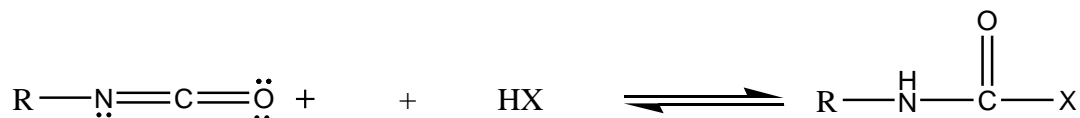
علاوه بر این ماهیت استخلافهای موجود روی حلقه آروماتیک بر روی فعالیت گروه ایزوسیانات مؤثر است. از جمله ویژگیهای شاخص ایزوسیاناتها فعالیت زیادشان در برابر نوکلئوفیلها، واکنشهای حلقه زایی^۱ با سیستم های اشباع، واکنش دیلز آلدر و ... است [۱۱ و ۱۴ و ۲۰]. به همین علت از بین انواع گوناگون مونومرهای تراکمی مورد استفاده در تهیه پلیمرها، دی ایزوسیاناتها از جمله با ارزش ترین آنها به شمار می آیند. ایزوسیاناتها در تهیه انواع مختلفی از پلیمرها مانند پلی ایمیدها، پلی آمیدها و پلی یورتانها استفاده می شوند (طرح ۱-۴) [۲۱-۲۰].



^۱ -Cycloaddition

طرح ۱-۴: تهیه انواع پلیمرهای مرحله ای (تراکمی) از ایزوسیاناتها

تشکیل مشتقات اسید کاربامیک از مهمترین واکنشهای ایزوسیاناتها است که در نتیجه واکنش با مواد حاوی گروه -OH رخ می دهد (طرح ۱-۵).



HX: H₂O, ROH, RCOOH,...

طرح ۱-۵: تشکیل مشتق کربامیک اسید

با افزایش ماهیت هسته دوستی HX، این واکنش راحت تر و در دمای پایین تر رخ می دهد. در دمای بالاتر، ایزوسیاناتها و HX قابل بازیابی هستند. واکنش افزایشی تشکیل مشتقات اسید کاربامیک، یک واکنش تعادلی است و می تواند به طور کامل تحت تأثیر کاتالیزورها قرار گیرد. مواد اسیدی (از جمله اسیدهای معدنی و اسیدها) باعث کندتر شدن واکنش می شوند در حالیکه مواد بازی بویژه آمینهای نوع سوم سرعت واکنش را زیاد می کنند.

برخی مواد فلزی (نمکهای Sn, Zn, Fe) و اسیدهای لوئیس نیز اثر تسریع کنندگی بر روی واکنش دارند [۲۴-۲۲]. طرح (۱-۶) انواع واکنشهایی را که ایزوسیاناتها با مواد مشخص و یا با خودشان انجام می دهند را نشان می دهد. این واکنشها به دو دسته اولیه و ثانویه دسته بندی می شوند. به عنوان مثال واکنش ایزوسیانات با آمین یا الکل که منجر به تشکیل باندهای اوره و یورتانی می شود یک واکنش اولیه محسوب می شود زیرا محصول ایجاد شده به علت دارا بودن هیدروژن، فعال است و همچنان قابلیت حمله هسته دوستی به ایزوسیانات را دارد البته به علت کمتر بودن فعالیت آنها نسبت به آمین و الکل واکنش ثانویه تحت شرایط سخت تر انجام می شود. در نتیجه واکنش ثانویه، آلفانات و یا بی اوره بدست می آید. پیوندهای آلفانات^۱ به طور معمول در محدوده دمایی ۱۵۰-۱۲۰ °C و بی اوره^۲ در محدوده دمایی ۱۵۰-۱۰۰ °C تشکیل می شوند. به علت مقاومت دمایی کم این ترکیبها، آنها در بالاتر از ۱۵۰ °C به مواد اولیه خود تجزیه می شوند.

۱-۲-۳- برخی از واکنشهای ایزوسیاناتها [۲۴-۲۲، ۲۰]:

¹ -Allophanate

² -Biuret

۱-۲-۳-الف- **الکها و فنلها:** الکهای نوع اول خیلی سریع با اغلب ایزوسیاناتها واکنش می دهند و محصول کمی، از یورتانها تولید می کنند. فعالیت الکهای نوع دوم اندکی از الکهای نوع اول کمتر است اما الکهای نوع سوم به طور قابل ملاحظه ای سرعت کمتری در واکنش با ایزوسیاناتها دارند. واکنش فنلها به مقدار قابل توجهی از الکهای آلیفاتیک کمتر است و فقط در حضور کاتالیزور امکانپذیر است و علاوه بر این امکان انجام واکنشهای جانبی نیز وجود دارد. از جمله کاتالیزورهای مورد استفاده در واکنش گروه هیدروکسی با دی ایزوسیاناتها، ترکیبهای آلی فلزی از جمله قلع، سرب، آهن، کادمیم و آمینهای نوع سوم را می توان نام برد. آمینهای نوع سوم، نمکهای قلیایی، کلرید آلومینیم و کلرید روی به ویژه برای واکنش فنلها مناسب هستند [۲۵].

۱-۲-۳-ب- **ترکیبهای حاوی گروه NH:** دسته وسیعی از مواد حاوی گروه NH وجود دارند که تقریباً تمامی آنها در واکنش با ایزوسیاناتها فعال هستند. سرعت واکنش آمینهای نوع اول و دوم با ایزوسیاناتها که منجر به تشکیل اوره و مشتقات آن می شود بسیار بالاست. آمینهای آلیفاتیک نوع اول به علت ویژگی هسته دوستی قوی و ماهیت خود کاتالیزوری به شدت با ایزوسیاناتها واکنش می دهند. محصول بدست آمده به دلیل دارا بودن یک پروتون دیگر روی اتم نیتروژن می تواند با ایزوسیانات واکنش داده و بی اوره را تولید کند. آمینهای آروماتیک هسته دوستهای ضعیف تری نسبت به آمینهای آلیفاتیک بوده و واکنش آنها با ایزوسیاناتها ملایم تر است. از جمله کاتالیزورهای مربوط به واکنش گروه NH با ایزوسیاناتها می توان به دابکو^۱، ترکیبهای آلی فلزی سرب، قلع، کبالت و روی اشاره کرد [۲۵].

۱-۲-۳-پ- **آمیدها:** پروتون NH در آمیدها و مشتقات آنها، به علت اثر کشندگی گروه کربونیل مجاور، فعالیت کمتری نسبت به آمینهای آلیفاتیک و آروماتیک دارند. محصول تولید شده از واکنش آنها با ایزوسیاناتها، آسیل اوره و مشتقات آن است.

۱-۲-۳-ت- **آب:** واکنش ایزوسیاناتها با آب بسیار شدید و پیچیده است. شدت واکنش در حضور کاتالیزورها افزایش می یابد. در این واکنش ابتدا یک حدواسط ناپایدار کاربامیک اسید تولید می شود که با از دست دادن CO₂ به آمین تبدیل می شود. آمین حاصله با ایزوسیاناتهای باقیمانده واکنش داده و منجر به شاخه ای شدن از طریق پیوندهای بی اوره می شود. در سیستم های پلیمر شدن^۲، به دلیل جرم مولی کم آب در مقایسه با پلیمر یورتانی، حتی مقدار کم آب تأثیر قابل ملاحظه ای می تواند در روند پلیمر شدن داشته باشد [۲۶-۲۵]. از جمله کاتالیزورهایی که واکنش آب با دی ایزوسیاناتها را تسریع می کنند می توان به دابکو، آمینهای نوع سوم و ترکیبهای آلی فلزی قلع اشاره کرد [۱۴].

۱-۲-۳-ث- **کربوکسیلیک اسیدها:** کربوکسیلیک اسیدها هم نظیر آمینها یا الکها، موادی هستند که با ایزوسیاناتها واکنش می کنند و در عین حال اثر خود کاتالیزوری در واکنش با ایزوسیاناتها دارند. این مواد در مقایسه با آمینها، آب و الکها فعالیت بسیار ملایم تری از خود نشان می دهند. محصول این واکنش با از دست دادن CO₂،

¹ -DABCO(Diazabicyclooctane)

² -Polymerization

یک آمید می باشد. دابکو، آمینهای نوع سوم و ترکیبهای آلی فلزی کبالت، آهن، منیزیم از جمله کاتالیزورهای مورد استفاده در واکنش کربوکسیلیک اسیدها با دی ایزوسیاناتها هستند [۱۴].

۱-۲-۳-ج- اپوکسیدها: ۲،۱- اپوکسیدها در حضور کاتالیزورهای مناسب مانند آمینهای نوع سوم با ایزوسیاناتها واکنش داده و حلقه ۲-اکسازولیدین را بوجود می آورند. از این واکنش می توان در افزایش مقاومت گرمایی پلی یورتانها استفاده کرد.

۱-۲-۳-چ- یورتان: گروه NH یورتانی، مجاور یک گروه الکترون کشنده کربونیلی و یک گروه الکترون دهنده -O- می باشد. این پروتون به اندازه کافی فعال است تا بتواند در شرایط ملایم تا شدید با ایزوسیاناتها واکنش داده و پیوندهای آلفاناتی تولید نماید. این پیوند سست است و در دمای حدود 150°C شکسته می شود. از جمله کاتالیزورهای مربوط به تشکیل پیوندهای آلفاناتی می توان به ترکیبهای آلی فلزی سرب، آهن، کبالت، روی و کادمیم اشاره کرد [۱۴].

۱-۲-۳-ح- واکنش دایمر شدن: ایزوسیاناتهای آروماتیک می توانند دایمر شوند و حلقه یورتیدون^۱ را ایجاد کنند. دایمر شدن در مورد بعضی از ایزوسیاناتها مثل MDI می تواند در حین نگهداری هم ایجاد شود. به همین دلیل است که MDI به طور معمول در دمای صفر درجه سانتی گراد نگهداری می شود. از جمله کاتالیزورهای مربوط به واکنش دایمر شدن می توان به فسفینها و آمینهای نوع سوم اشاره کرد [۱۴].

۱-۲-۳-خ- واکنش تریمر شدن: تریمر شدن می تواند هم برای ایزوسیاناتهای آلکیلی و آروماتیکی رخ دهد. محصول تریمر شدن، یک ایزوسیانات سه استخلافه است. کاتالیزورهای آن آلکیل فسفینها و همچنین تعدادی از اسیدها، بازها و کربوکسیلاتها می باشند. برخلاف دایمرها، تریمرها کاملاً پایدارند. جدول ۱-۱ برخی از دی ایزوسیاناتهای متداول را نشان می دهد [۱۱].

۱-۲-۴- پلی الها [۱۴-۱۱ و ۲۷]:

پلی الها مواد فعالی هستند که حداقل دارای دو گروه قابل واکنش با ایزوسیاناتها در مولکول واحد هستند. انواع گوناگون پلی الها وجود دارند. اما اغلب پلی الهای مورد استفاده را می توان به دو دسته بزرگ تقسیم بندی نمود:

الف: پلی الهای دارای گروه انتهای هیدروکسیل

ب: پلی الهای دارای گروه انتهای آمین

پلی الها یا ماکروگلیکولها، اثرات قابل ملاحظه ای روی ویژگیهای نهایی پلی یورتانها دارند. نوع ساختار پلی ال می تواند هم روی نحوه فرایند و هم روی ویژگیهای نهایی پلی یورتانها تأثیر گذار باشد. در حقیقت قسمت عمده اتصالاتی که در یک پلی یورتان یافت می شوند از اتصالاتی موجود در پلی ال نشأت می گیرد. پس اگر یک پلی

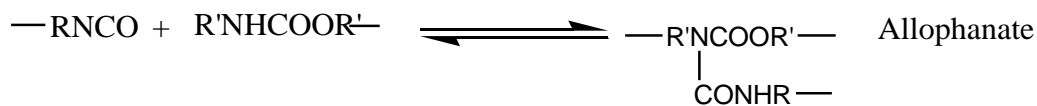
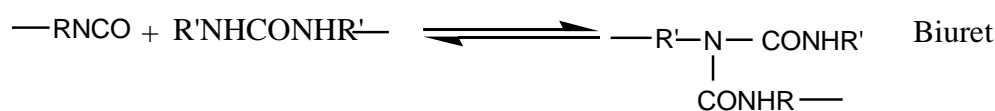
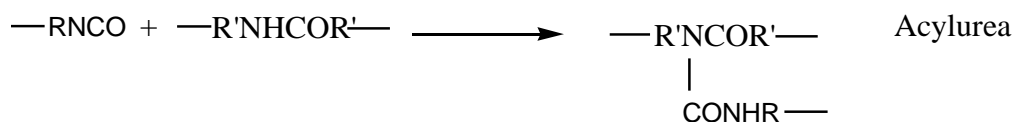
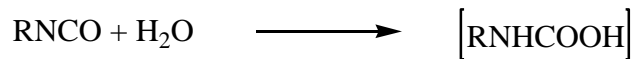
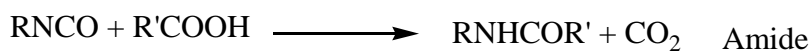
^۱ -Uretidion

ال استری یا پلی ال اتری برای تهیه پلی یورتان مصرف شود یک پلی یورتان اتری یا پلی یورتان استری بدست می آید. لذا، پلی یورتانها را با پسوند نوع پلی ال مشخص می کنند. افزون بر ساختار شیمیایی پلی ال، جرم مولکولی و عاملیت^۱ (تعداد گروههای عاملی) آن نیز به همان اندازه مهم است.

پنج دسته عمده پلی الها بر اساس ساختار عبارتند از:

پلی اتر پلی الها، پلی اترهای دارای گروه انتهایی آمین، پلی استر پلی الها، پلی کاپرولاکتون استرها و پلی

کربناتها



طرح ۱-۶: برخی از انواع واکنشهای ایزوسیانات و محصولهای بدست آمده از آن

یکی از انواع پلی الها مورد استفاده در تهیه پلی یورتانها به عنوان فاز نرم، PEG (پلی اتیلن گلیکول) می باشد. پلی اتر PEG ویژگیهای ارجحی مانند عدم سمیت، انعطاف پذیری، آبدوستی و زیست سازگاری دارد. افزون بر این کاربرد، PEG در تهیه کوپلیمرهای زیست تخریب پذیر مورد توجه قرار دارد که به دلیل ویژگیهای جالبی مانند حلالیت در آب و بسیاری از حلالهای آلی، پاکسازی سریع از بدن، عدم تحریک سیستم ایمنی، تحرک بالا و حجم کاهش یافته^۲ می باشد. اعتقاد بر این است که هنگامیکه PEG با بلوک های دیگر جفت می شود بسیاری از این ویژگیها را نیز به محصول نهایی منتقل می کند [۳۱-۲۸].

^۱ -Functionality

^۲ -Large exclusion volume