

۹۷۰۴۸



وزارت علوم ، تحقیقات و فناوری
دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجهی کارشناسی ارشد
در رشتهی شیمی (گرایش شیمی - فیزیک)

عنوان:

بررسی چند عامل در پایداری بعضی از کمپلکسهای بین پلیمری
حاصل از پلی اکریلیک اسید

استاد راهنما:

دکتر بهمن واشقانی فراهانی

استاد مشاور:

دکتر فرزانه حسین پور رجبی

دانشجو:

اکرم قلهزاده

اسفند ماه ۱۳۸۶

گروه شیمی
دانشکده علوم پایه
دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)


۱۳۸۷ / ۲ / ۱۷

۹۶۰۴۱

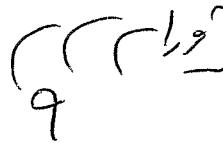
بسمه تعالی
دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

جلسه دفاع از پایان‌نامه کارشناسی ارشد اکرم قله‌زاده دانشجوی رشته شیمی گرایش شیمی
- فیزیک با عنوان "بررسی چند عامل در پایداری بعضی از کمپلکس‌های بین پلیمری
حاصل از پلی اکریلیک اسید" در روز چهارشنبه ۱۳۸۶/۱۲/۱ در مکان آمفی تئاتر دانشکده
علوم پایه تشکیل گردید و مورد تأیید نهایی هیأت داوران زیر قرار گرفت:


۱- استاد راهنما:

دکتر بهمن واشقانی فراهانی



۲- استاد مشاور:

دکتر فرزانه حسین پور رجبی


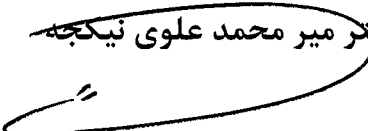
۳- داور داخلی:

دکتر غلام رضا رضایی بهبهانی


۴- داور خارجی:

دکتر فرامرز افشار طارمی


۵- نماینده تحصیلات تکمیلی:

دکتر میر محمد علوی نیکجه




برای

پدر و مادر عزیزم

که همواره راهنمایان روشنگر

راهم و حمایت‌هایشان توان حرکت

بوده است.

و

مریم عزیزم

سپاس فراوان خدایی است که فضل و کرمش را هیچ برابری نکند. صمیمانه‌ترین سپاس خود را خدمت اساتید گرانقدرم سرکار خانم دکتر فرزانه حسین پور رجبی و جناب آقای دکتر بهمن واشقانی فراهانی که با اخلاق نیکو و صبر و حوصله فراوان دانش و تجربیات خود را در اختیار اینجانب قرار داده اند تا از مشاورت آنان بهره مند گردم تقدیم می‌نمایم.

سپس باید از سرمایه‌های زندگی‌م پدر و مادر عزیزم سپاسگزاری کنم که گرما بخش زندگی‌ام بوده‌اند و سعی بیشتر در بیان این مطلب ناگفتنی را امری بیهوده می‌دانم.

همچنین از خواهر و برادران عزیزم که وجودشان همواره مایه امید و دلگرمی برایم بوده است قدر دانی می‌کنم.

و نیز از دوست عزیزم سرکار خانم مهندس سیده فاطمه مشهدی که کمک‌ها و دلگرمی‌هایش در تمامی لحظات شامل حالم بوده است تشکر می‌کنم.

همچنین از جناب آقای مهندس احمدی به خاطر همکاری و همفکری‌اشان در انجام این پایان‌نامه سپاسگزارم.

سرانجام از لطف دوستان عزیزم سرکار خانم مهندس فاطمه زندی و سرکار خانم مهندس فاطمه عبدی به خاطر همه محبت‌هایشان تشکر می‌کنم و برای این عزیزان آرزوی شادی و توفیق الهی دارم.

چکیده

در بخش اول این پایان نامه، پایداری کمپلکس بین پلیمری حاصل از پلی (اکریلیک اسید) (PAA) با پلی (وینیل پیرولیدون) (PVP) جهت بررسی قدرت یونی محیط و تاثیر آن بر روی کمپلکسهای دارای پیوند هیدروژنی و پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از چند نمک معدنی (NaCl, KCl و NH₄Cl) مورد مطالعه قرار گرفت. ثابتهای پایداری و پارامترهای ترمودینامیکی (از جمله: تغییرات آنتالپی (ΔH°) و تغییرات آنتروپی (ΔS°)) این کمپلکس در دماهای مختلف تعیین گردید. تغییرات ΔH° و ΔS° سیستمها با یکدیگر مقایسه گردید.

در بخش دوم، نقش pH در پایداری کمپلکسهای بین پلیمری دارای پیوند الکتروستاتیکی و هیدروژنی در سیستمهای دو و سه جزئی PAA-PVP-PEI, PAA-PEI, PAA-PVP توسط روش پتانسیومتری مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر LnK برای هر سه سیستم در pH های مختلف محاسبه گردید. علاوه بر این مقادیر pH بحرانی برای هر سیستم تعیین گردید.

در بخش سوم، نقش pH محیط در پایداری کمپلکس بین پلیمری PAA-PVP توسط اسپکتروفتومتری FTIR مورد بررسی قرار گرفت.

فصل اول: مقدمه

۱-۱ تاریخچه ۱

فصل دوم: تئوری

۱-۲ پیوندهای شیمیایی ۳

۱-۱-۲ پیوندهای شیمیایی اولیه (قوی) ۳

۲-۱-۲ پیوندهای شیمیایی ثانویه (ضعیف) ۳

۱-۲-۱-۲ نیروهای کولمبی (برهم‌کنشهای الکتروستاتیکی) ۶

۲-۱-۲ پیوند هیدروژنی ۶

۳-۲-۱-۲ نیروهای واندروالسی ۷

۴-۲-۱-۲ برهم‌کنشهای انتقال بار ۷

۵-۲-۱-۲ مبادله دافعی ۸

۶-۲-۱-۲ برهم‌کنشهای آبگریزی (هیدروفوبیک) ۸

۲-۲ اهمیت پدیده کمپلکس شدن درشت مولکولها ۱۰

۳-۲ کمپلکسهای بین پلیمری ۱۱

۴-۲ انواع کمپلکسهای بین پلیمری ۱۶

۱-۴-۲ کمپلکسهای پلی‌الکترولیتی ۱۶

۲-۴-۲ کمپلکسهایی با پیوند هیدروژنی ۱۸

۳-۴-۲ کمپلکسهای فضائی ۲۴

۴-۴-۲ کمپلکسهای انتقال بار ۲۴

۵-۲ عوامل موثر در تشکیل کمپلکسهای بین پلیمری ۲۶

۱-۵-۲ طول زنجیر بحرانی ۲۷

۲-۵-۲ وزن ملکولی پلیمرها ۲۸

۳-۵-۲ نقش pH در تشکیل کمپلکس بین پلیمری و pH بحرانی ۳۲

۴۱.....	۴-۵-۲ نقش قدرت یونی در تشکیل کمپلکس بین پلیمری
۴۸.....	۵-۵-۲ نقش حلالهای آلی در پدیده کمپلکس شدن
	۱-۵-۵-۲ اثر حلال بر روی کمپلکس شدن کوپلیمر
۵۷.....	متا اکریلیک اسید-متا اکریل آمید (MA-MAM) با پلی اتیلن ایمین
۵۹.....	۶-۲ زمان لازم برای کمپلکس شدن پلیمرها
۵۹.....	۷-۲ درجه اتصال
۶۳.....	۸-۲ پارامترهای ترمودینامیکی
۶۷.....	۹-۲ گزینش پذیری و جانشینی در تشکیل کمپلکس بین پلیمری
۶۷.....	۱-۹-۲ کمپلکس شدن انتخابی از یک مخلوط سه تایی پلیمر
۷۰.....	۲-۹-۲ توانایی گزینش پذیری برای تشکیل کمپلکس بین پلیمری
	۱-۲-۹-۲ گزینش پذیری برای تشکیل کمپلکس
۷۱.....	بین PMAA و PEO با طول زنجیره مختلف
۷۳.....	۳-۹-۲ جانشینی در کمپلکسهای بین پلیمری
	۱۰-۲ بررسی و مقایسه کمپلکس شدن PAA-PEO به وسیله
۷۶.....	تکنیکهای فلورسانس و کدرسنجی تحت شرایط مختلف
	۱۱-۲ بررسیهای انجام شده بر روی کمپلکسهای
۸۳.....	بین پلیمری از طریق اسپکتروفتومتری FTIR
۸۸.....	۱۲-۲ کاربرد کمپلکسهای بین پلیمری
۸۹.....	۱-۱۲-۲ کاربرد پلیمرها در داروسازی و پزشکی
۹۱.....	۲-۱۲-۲ کاربرد کمپلکسهای بین پلیمری در صنعت
۹۳.....	۲-۱۲-۲ کاربرد کمپلکسهای پلیمری به عنوان جداکننده (غشاء)
فصل سوم: بحث تجربی و تحلیل داده‌ها	
۹۴.....	۱-۳ دستگاه‌های مورد نیاز برای انجام آزمایشات

۹۴ pH ۱-۱-۳ سنج
۹۴ ۲-۱-۳ ترموستات
۹۵ FTIR اسپکتروفتومتر ۳-۱-۳
۹۵ ۴-۱-۳ سانتریفوژ
۹۵ ۲-۳ مواد مورد استفاده
۹۵ ۱-۲-۳ حلال
۹۶ ۲-۲-۳ پلی اکریلیک اسید (PAA)
۹۷ ۳-۲-۳ پلی اتیلن ایمین (PEI)
۹۸ ۴-۲-۳ پلی وینیل پیرولیدون (PVP)
۹۹ ۵-۲-۳ نمکهای معدنی
۹۹ ۶-۲-۳ اسید و باز
۹۹ ۳-۳ آزمایشات انجام شده
	۱-۳-۳ تاثیر قدرت یونی محیط بر روی پایداری کمپلکس بین پلیمری دارای پیوند هیدروژنی
۱۰۱ با استفاده از PAA-PVP در حضور نمکهای معدنی
	۲-۳-۳ نقش pH محیط در پایداری کمپلکسهای بین پلیمری دارای پیوند هیدروژنی
	و الکتروستاتیکی با بررسی کمپلکسهای با PAA-PEI, PAA-PVP و
۱۱۷ PAA-PVP-PEI
	۳-۳-۳ نقش pH محیط در پایداری کمپلکس بین پلیمری دارای پیوند هیدروژنی با استفاده
۱۲۹ FTIR توسط اسپکتروفتومتری PAA-PVP
۱۳۷ فصل چهارم: نتیجه گیری
۱۴۱ مراجع

A. POLYMERS

PAA	Poly (acrylic acid)
PVA	poly (vinyl alcohol)
PVP	poly (vinyl pyrrolidone)
PEO	poly (ethylene oxide)
PEI	poly (ethylene imine)
PEG	poly (ethylene glycol)
OEI	poly (oligo ethylene imine)
PMAA	poly (methacrylic acid)
PMMA	poly (methyl methacrylate)
PAAm	poly (acryl amide)
PMAm	poly (methacryl amide)
PVPY	poly (vinyl pyridine)
PVEEG	poly (vinyl ether) of ethylene glycol
PVEDEG	poly (vinyl ether) of diethylene glycol
PMC	Poly (methyl cellulose)
PHEC	Poly (hydroxyl ethyl cellulose)

B. COPOLYMERS

AA/AAm	Copolymer of acrylic acid and acrylamide
MA/Mam	Copolymer of methacrylic acid and methacrylamide
MA/MMA	Copolymer of methacrylic acid and methyl methacrylate
PPF	Para bromo phenol-formaldehyd

C. SOLVENTS

MeOH	Methanol
DMF	N,N-Dimethyl formamide
THF	Tetrahydrofuran
DMSO	Dimethyl sulphoxide

D. GENERAL

\overline{M}_w	Weight average molecular weight
\overline{M}_n	Number average molecular weight
um	Unit mole
umr	Unit mole ratio
K	Stability Constant
θ	Degree of linkage
$[\eta]$	Intrinsic viscosity (dl.g ⁻¹)
η_{sp}/C	Reduced viscosity (dl.g ⁻¹)

فصل اول

مقدمه

۱-۱ : تاریخچه

واژه کمپلکسهای درشت مولکول^۱ برای اشاره به دو موضوع متفاوت به کار برده می‌شود: یکی macromolecular metal complexes می‌باشد که شامل پلیمر و یون فلزی است. در کتاب علوم پیشرفته Tsuchida's که در سال ۱۹۹۱ چاپ شد [۱]، نحوه تشکیل و ساختمان این دسته از کمپلکسها و همچنین برهم‌کنشهای دینامیکی و فرآیندهای الکترونیکی آنها آمده است.

دسته دوم intermacromolecular یا polymer-polymer complexes می‌باشد که در واقع یک مشارکت درون مولکولی از دو پلیمر مختلف است که با یکدیگر از طریق نیروهای پیوندی ثانویه پیوند شده‌اند.

تشکیل این کمپلکسها از طریق نیروهای الکتروستاتیکی، هیدروفوبیکی، برقراری پیوند هیدروژنی و غیره می‌باشد. کمپلکسهای ناشی شده از این برهم‌کنشها دارای ویژگیهای مشخصی هستند که متفاوت با اجزای آنهاست.

کمپلکسهای پلی‌الکتrolیت و کمپلکسهای با پیوند هیدروژنی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. در مقالات چاپ شده توسط افراد مختلف و این پایان نامه، سعی بر این شده است که عوامل موثر در تشکیل کمپلکس بین پلیمری، بین پلیمرهای مشخص و شناخته شده، توسط تکنیکهای مختلف مورد بررسی قرار گیرد.

در سال ۱۹۷۰ کمپلکس شدن بین پلیمرهای محلول در آب به وسیله پیوند هیدروژنی جزو تازه‌ترین یافته‌ها بوده است و از پلی کربوکسیلیک اسید به ویژه پلی‌اکریلیک اسید^۲

۱ - Macromolecular complexes

۲ - poly acrylic acid

(PAA) و پلی‌متا‌اکریلیک اسید^۱ (PMAA) به عنوان ترکیبات پروتون دهنده و از پلی اتیلن اکسید^۲ (PEO) یا پلی اتیلن گلیکول^۳ (PEG) و پلی-N-وینیل-۲-پیرولیدون^۴ (PVPO) به عنوان پذیرنده پروتون استفاده می‌شده است.

نتیجه مهم در تشکیل کمپلکس‌های بین پلیمری این است که می‌توان وابستگی شدید به پارامترهای ساختاری پلیمرهای شرکت کننده را در کمپلکس حاصله دید. [۲-۴].

۱ - poly metacrylic acid
۲ - poly ethylene oxide
۳ - poly ethylene glycol
۴ - poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)

فصل دوم

تنويرى

۱-۲ پیوندهای شیمیایی

ترکیبات شیمیایی با ایجاد پیوندهای شیمیایی بین اتمها و مولکولهای خود پایدار می‌شوند و منجر به تشکیل ترکیبات دو و چند اتمی می‌شوند. پیوندهای شیمیایی ممکن است در اثر انتقال الکترون و یا به اشتراک گذاردن الکترون بین دو اتم انجام گیرد و از آنجا که ساختمان الکترونی اتمها در ایجاد پیوند دخالت دارد، عوامل ساختمانی مانند اندازه اتم، پتانسیل یونیزاسیون و قدرت الکترون خواهی در شناسایی و پیش بینی قدرت پیوندی موثر است. پیوندهای شیمیایی را می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم نمود:

۱-۱-۲ پیوندهای شیمیایی اولیه (قوی)

اتمهای مختلف در ترکیبات شیمیایی توسط پیوندهای اولیه به هم اتصال دارند. انرژی لازم جهت شکستن این نوع پیوندها در حدود ۱۰۰-۴۰ کیلوکالری است. این نوع پیوند را می‌توان به سه دسته تقسیم نمود.

- پیوند یونی (الکترووالانس)^۱
- پیوند کووالانسی^۲
- پیوند فلزی^۳

۲-۱-۲ پیوندهای شیمیایی ثانویه (ضعیف)

۱ - Electrovalance bond
۲ - Covalent bond
۳ - Metallic bond

این نوع پیوندها، نیروهای بین مولکولی هستند و انرژی لازم برای شکستن این نوع پیوندها در حدود ۱۰-۱ کیلوکالری است. بعد از اینکه تمام ظرفیتهای اولیه، در داخل مولکولها توسط پیوندهای کووالانسی اشغال گردید، نیروهایی بین مولکولها عمل می کنند که به طور کلی با عنوان والانس ثانویه و یا نیروهای بین مولکولی شناخته شده اند.

واکنشهای بین مولکولی اولین بار توسط اندروالس^۱ در سال (۱۸۷۳) معرفی شد [۵]. او سعی داشت تا انحراف گازهای حقیقی را توضیح دهد و برای به کارگیری معادله قانون گازهای ایده آل برای گازهای حقیقی، می بایستی نیروهای جاذبه و دافعه ای که بین مولکولها موجودند را نادیده می گرفت. از آن زمان به بعد نظریه گشتاور دوقطبی دبای (۱۹۱۲) و نظریه دو قطبی القایی توسط لاندن (۱۹۳۰) در تحقیقات مربوط به واکنشهای بین مولکولی مطرح گردید. از اینرو به آنها نیروهای اندروالس ثانویه گفته می شود. به طور خلاصه تر می توان این گونه بیان کرد که نیروی واندروالس، جاذبه بین دو انتهای بارهای مخالف دو قطبیهای القایی لحظه ای در مولکولهای مجاور می باشد [۶].

زمانی که دو مولکول مختلف (A,B) به هم نزدیک می شوند، انرژیهای مولکولی به واسطه موارد زیر تغییر می کنند:

۱. همپوشانی ابرهای الکترونی A و B

۲. تعویض الکترونها

۳. انتقال الکترون یا تغییر مکان الکترونها متمرکز

۱ - Van der waals

۴. تغییر حالت‌های الکترونی A و B (قطبی شدن‌ها نیز احتمالاً بر اثر تغییر توزیع

الکترونی و یا درآمیختن حالت‌های برانگیخته رخ می‌دهد)

۵. برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی^۱ [بین هسته اتم A (B) و الکترون (A) B، بین

الکترون‌های (A,B) و بین دو هسته اتم از (A,B)]

۶. برهم‌کنش‌های دو قطبی - دو قطبی^۲، زمانی که B و A دارای ممان‌های دو قطبی

می‌باشند.

این عوامل هیچگاه به تنهایی ظاهر نمی‌شوند، یعنی به عنوان مثال، چند عامل در

یک زمان به طور جمعی ظاهر شده و یا یک پدیده، دیگری را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به

همین خاطر این عوامل باید توأمأ مورد بحث قرار گیرند.

نیروهای پیوندی ثانویه به شش دسته به صورت زیر تقسیم می‌شوند:

• نیروهای کولمبی^۳ (برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی)

• پیوند هیدروژنی^۴

• نیروهای واندروالسی^۵

• نیروهای انتقال بار^۶

• نیروهای پراکندگی (مبادله دافعی)^۷

• برهم‌کنش‌های آبگریزی (هیدروفوبیکی)^۸

۱ - Electrostatic forces

۲ - Dipole – dipole interaction

۳ - Colombic forces

۴ - Hydrogen bonding forces

۵ - Vander waals forces

۶ - Ion exchange forces

۷ - Dispersion forces

۸ - Hydrophobic interaction

۲-۱-۲-۱ نیروهای کولمبی (نیروی برهم کنشهای الکتروستاتیکی)

نیروی کولمبی بین دو مولکول باردار ایجاد می‌شود. این برهم کنش به واسطه دامنه تقریباً وسیع و نیروی نسبتاً زیادش که در حدود 10 kcal/mol می‌باشد و همچنین متفاوت بودنش با سایر نیروهای برهم کنش کننده، قابل شناسایی است [۵].

۲-۲-۱-۲ پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی در نتیجه برهم کنش بین یک اتم هیدروژن با کمبود الکترون و اتمی با دانسیته الکترونی بالا به وجود می‌آید. پیوند هیدروژنی بر دو نوع است [۵،۷]:

۱- پیوندهای هیدروژنی که در آن اتم هیدروژن به اتمهایی با الکترونگاتیویته‌ای بیشتر از اتم هیدروژن متصل می‌شود (مولکول آب).

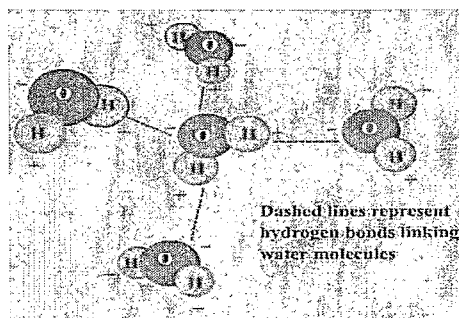
۲- پیوندهای هیدروژنی که در آن اتم هیدروژن به اتمهایی با الکترونگاتیویته^۱ کمتر از اتم هیدروژن متصل می‌شود (پیوند بورانها).

ویژگیهای قابل توجه در پیوندهای هیدروژنی عبارتند از:

الف: انرژی پیوند هیدروژنی نسبتاً پایین می‌باشد (در حدود $3-6 \text{ kcal/mol}$)

ب: پیوندهای هیدروژنی توسط معادله زیر تبیین می‌شوند:





۲-۱-۲ نیروهای واندروالسی

نیروهای واندروالسی [۸] نیروهایی با دامنه نسبتاً کوتاه می‌باشند که بین مولکولهایی با قطبیت دائمی یا مولکولهایی با قطبیت القایی شکل می‌گیرند و تقریباً در تمامی مولکولها وجود دارند. این برهم‌کنشها به برهم‌کنشهای دوقطبی - دو قطبی و همچنین برهم‌کنشهای دو قطبی - دو قطبی القایی تقسیم می‌شوند.

در صورتی که مولکولها با قطبیت دائمی، آرایشی اتفاقی و تصادفی به خود گیرند، متوسط انرژی پتانسیل برابر صفر خواهد بود (آرایش با انرژی کمتر محتملتر می‌باشد). در مولکولهایی با آرایش کاملاً متقارن، مثلاً He و Ar، توزیع الکترون به ناگاه به صورت نامتقارن درمی‌آید و ممان دوقطبی لحظه‌ای (دوقطبی موقت) حاصل می‌شود. یک چنین دوقطبی لحظه‌ای، قطبیت را در مولکولهای دیگر القا نموده و در نهایت به واکنش بین آنها منجر می‌شود. حداکثر نیروهای واندروالسی در حدود 1 kcal/mol می‌باشند.

۲-۱-۲-۴ برهم‌کنشهای انتقال بار

برهم‌کنشهای انتقال بار نیروهای جاذبه‌ای هستند که به علت انتقال بار بین یک دهنده الکترون (با انرژی پتانسیل یونی کم) و یک پذیرنده الکترون (با الکترون‌گاتیویته بالا) رخ می‌دهند [۹]. انرژی پتانسیل به صورت زیر بیان می‌شود:

$$U = -\beta^2 / (I_b - A_a + C)$$

که در آن:

I_b ، A_a ، β و C به ترتیب انرژی پتانسیل یونی الکترون دهنده، میزان تمایل به جذب الکترون در پذیرنده الکترون، انرژی تعویض الکترون و یک مقدار ثابت می‌باشند.

۲-۱-۲-۵ مبادله دافعی:

زمانی که دو مولکول به هم خیلی نزدیک می‌شوند، هم‌پوشانی ابرهای الکترونی و در نتیجه تبادل الکترونی صورت می‌گیرد. این مسئله باعث افزایش نیروهای رانشی بین مولکولها می‌گردد.

۲-۱-۲-۶ برهم‌کنشهای آبگریزی (هیدروفوبیکی) (۱):

در صورتی که هیدروکربنها در محیط آبی حل شوند برهم‌کنشهای هیدروفوبیکی به وقوع می‌پیوندند. این برهم‌کنشها به طور اساسی با نیروهای برهم‌کنش کننده‌ای که پیشتر راجع به آنها بحث شد متفاوتند، چون این برهم‌کنشها به طور مستقیم به واسطه نیروهای چسبندگی بین مولکولها شکل نمی‌گیرند، بلکه به علت ساختار خاص مولکولهای آب پدید می‌آیند. یک مولکول آب، چهار پیوند هیدروژنی با مولکولهای آب همسایه تشکیل می‌دهد تا هسته یا کپه‌ای را به وجود آورد. کاوزمن^۲ [۱۰] تجمع گروههای حجیم و غیر قطبی (آبگریز) را به عنوان عامل پایداری پروتئینهای مراتب بالاتر بیان کرده است.

۱ - Hydrophobic interactions

۲ - Kauzmann