



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

**پلیمر شدن رشد مرحله‌ای فنیل یورازول و دی‌اسیدهای فعال نوری جدید با
دی‌ایزوسیانات‌ها و دی‌آمین‌ها با استفاده از تابش ریزموج و حرارت‌دهی
متداول در حلالهای سبز**

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی - پلیمر
محمد دیناری

استاد راهنما
پروفسور شادپور ملک‌پور

دی‌ماه ۱۳۸۶



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی - پلیمر محمد دیناری

تحت عنوان

**پلیمر شدن رشد مرحله‌ای فنیل یورازول و دی‌اسیدهای فعال نوری جدید با
دی‌ایزوسیانات‌ها و دی‌آمینها با استفاده از تابش ریزموج و حرارت‌دهی متداول
در حلالهای سبز**

در تاریخ ۱۳۸۶/۱۰/۱۷ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

پروفسور شادپور ملک‌پور

۱- استاد راهنمای پایان نامه

پروفسور مهران غیائی

۲- استاد داور

دکتر حمید جواهریان نقاش

۳- استاد داور

پروفسور بیژن نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
۲	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- پیدایش پلیمر
۳	۲-۱- تعریف پلیمر و انواع پلیمرها
۵	۳-۱- استفاده از تکنیک ریزموج در سنتز آلی
۶	۴-۱- واکنش‌های پلیمر شدن به کمک تابش ریزموج
۷	۱-۴-۱- پلیمر شدن تراکمی
۱۱	۲-۴-۱- پلیمر شدن حلقه گشایی
۱۲	۳-۴-۱- پلیمر شدن رادیکال آزاد
۱۳	۵-۱- ایزوسیاناتها
۱۴	۱-۵-۱- مهمترین واکنش‌های ایزوسیاناتها
۱۴	۱-۵-۱- الف: آب
۱۵	۱-۵-۱- ب: آمیدها
۱۵	۱-۵-۱- پ: الکل‌ها و فنل‌ها
۱۵	۱-۵-۱- ت: کربوکسیلیک اسیدها:
۱۵	۱-۵-۱- ث: ترکیبات حاوی NH
۱۶	۶-۱- یورازول
۱۸	۱-۶-۱- خواص و کاربرد یورازول‌ها
۱۸	۲-۶-۱- روش‌های سنتز یورازول‌ها
۲۰	۳-۶-۱- واکنش‌های یورازول‌ها
۲۰	۳-۶-۱- الف: اکسایش یورازول‌ها
۲۰	۳-۶-۱- ب: واکنش دیلز-آلدر
۲۰	۳-۶-۱- پ: واکنش آن
۲۲	۴-۶-۱- سنتز پلیمرها بر پایه یورازول‌ها
۲۳	۷-۱- پلی‌اوره‌ها و پلیمرهای وابسته
۲۳	۱-۷-۱- خواص پلی‌اوره‌ها
۲۴	۲-۷-۱- سنتز پلی‌اوره‌ها
۲۵	۳-۷-۱- کاربرد پلی‌اوره‌ها
۲۷	۸-۱- پلی‌آمیدها

..... ۲۷	۱-۸-۱- تاریخچه
..... ۲۹	۲-۸-۱- خواص پلی آمیدها و بهبود برخی از این خواص
..... ۳۰	۳-۸-۱- روشهای سنتز پلی آمیدها
..... ۳۱	۹-۱- مفهوم پلیمر شدن تراکمی مستقیم
..... ۳۱	۱-۹-۱- روشهای مختلف پلیمر شدن تراکمی مستقیم و عوامل مؤثر بر آنها
..... ۳۲	۱- اثر دما
..... ۳۳	۲- ماهیت معرف‌های متراکم کننده
..... ۳۳	۳- ماهیت مونومر
..... ۳۴	۴- ماهیت حلال
..... ۳۴	۵- نمکهای معدنی
..... ۳۶	۱-۱۰-۱- کاربرد الیته و اهمیت آن
..... ۳۶	۱-۱۰-۱- فعالیت نوری در پلیمرها
..... ۳۷	۲-۱۰-۱- تهیه پلیمرهای فعال نوری
..... ۳۸	۱-۱۰-۱- کاربردهای پلیمرهای فعال نوری
..... ۳۹	۱۱-۱- مایعات یونی
..... ۳۹	۱-۱۱-۱- تاریخچه
..... ۴۱	۲-۱۱-۱- خواص مایعات یونی
..... ۴۲	۳-۱۱-۱- کاربردهای مایعات یونی
..... ۴۳	۱۲-۱- هدف
..... ۴۴	فصل دوم: بخش تجربی
..... ۴۴	۱-۲- دستگاهها و تجهیزات
..... ۴۶	۲-۲- مواد اولیه (تهیه و خالص سازی)
..... ۴۶	۳-۲- تهیه ۴،۲،۱-تری آزولیدون-۵،۳-دی اون (۲۶)
..... ۴۶	۴-۲- واکنش پلیمر شدن PHU با هگزا متیلن دی ایزوسیانات (۲۷) در حلال DMAC برای تهیه پلیمر (۳۰)
..... ۴۷	۵-۲- واکنش پلیمر شدن PHU با هگزا متیلن دی ایزوسیانات (۲۷) در حضور تترابوتیل آمونیوم بر مایند بعنوان حلال واکنش برای تهیه پلیمر (۳۰)
..... ۴۷	۶-۲- واکنش پلیمر شدن PHU با هگزا متیلن دی ایزوسیانات (۲۷) در حضور تترابوتیل آمونیوم بر مایند بعنوان حلال واکنش با کمک امواج ریز موج برای تهیه پلیمر (۳۰)
..... ۴۸	۷-۲- واکنش پلیمر شدن PHU با ایزوفوران دی ایزوسیانات (۲۸) در حلال DMAC برای تهیه پلیمر (۳۱)
..... ۴۸	۸-۲- واکنش پلیمر شدن PHU با ایزوفوران دی ایزوسیانات (۲۸) در حضور تترابوتیل آمونیوم بر مایند بعنوان حلال واکنش برای تهیه پلیمر (۳۱)
..... ۴۸	۹-۲- واکنش پلیمر شدن PHU با ایزوفوران دی ایزوسیانات (۲۸) در حضور تترابوتیل آمونیوم بر مایند بعنوان حلال واکنش با

.....	کمک امواج ریز موج برای تهیه پلیمر (۳۱)
.....	۱۰-۲- واکنش پلیمر شدن PHU با تولین دی ایزوسیانات (۲۹) در حلال DMAC برای تهیه پلیمر (۳۲)
.....	۱۱-۲- واکنش پلیمر شدن PHU با تولین دی ایزوسیانات (۲۹) در حضور تترابوتیل آمونیوم بر مایه بعنوان حلال واکنش برای تهیه پلیمر (۳۲)
.....	۱۲-۲- واکنش پلیمر شدن PHU با تولین دی ایزوسیانات (۲۹) در حضور تترابوتیل آمونیوم بر مایه بعنوان حلال واکنش با کمک امواج ریز موج برای تهیه پلیمر (۳۲)
.....	۱۳-۲- تهیه پلی آمیدهای (PA۱-PA۲۰) فعال نوری مشتق شده از فتالیک انیدرید (۳۳)، L-لوسین (۳۴) و دی ایزوسیاناتهای مختلف از طریق پلیمر شدن تراکمی مستقیم در حلال NMP و TBAB
.....	۱-۱۳-۲- تهیه (۲S)-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانویل آمینو] ایزوفتالیک اسید (۳۸) (تهیه مونومر)
.....	۲-۱۳-۲- واکنش تهیه پلی آمیدهای فعال نوری از طریق پلیمر شدن تراکمی مونومر (۳۸) با دی ایزوسیاناتهای مختلف با روش گرمادهی تدریجی در حلال NMP
.....	۳-۱۳-۲- واکنش تهیه پلی آمیدهای فعال نوری از طریق پلیمر شدن تراکمی مونومر (۱۳) با دی ایزوسیاناتهای مختلف در حضور مایع یونی تترابوتیل آمونیوم بروماید (TBAB)
.....	۱۴-۲- تهیه پلی آمیدهای (PA۲۱-PA۳۶) فعال نوری مشتق شده از ۵-آمینو ایزوفتالیک اسید و ۴-آمینو بنزوئیک اسید حاوی زنجیر جانبی کایرال و دی آمین های آروماتیک (A۱-A۸) با استفاده از سیستم NMP/TPP/CaCl ₂ /Py
.....	۱-۱۴-۲- تهیه مونومر (۴۳)
.....	۱-۱۴-۲- الف-تهیه (۲S)-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیک اسید (۳۵)
.....	۱-۱۴-۲- ب-تهیه (۲S)-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیک کلراید (۳۶)
.....	۱-۱۴-۲- پ-تهیه (۲S)-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیک آمینو] بنزوئیک اسید (۴۱)
.....	۱-۱۴-۲- ت-تهیه (۲S)-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیک آمینو] بنزوئیک کلراید (۴۲)
.....	۱-۱۴-۲- ج-تهیه (۲S)-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیک آمینو] بنزوئیک آمینو] ایزوفتالیک اسید (۴۳)
.....	۱۵-۲- تهیه پلی آمیدهای (PA۲۱-PA۳۶) فعال نوری حاوی زنجیر جانبی کایرال (N-فتالویل-L-لوسین) از طریق پلیمر شدن تراکمی مستقیم با استفاده از سیستم NMP/TPP/CaCl ₂ /Py
.....	۱-۱۵-۲- واکنش پلیمر شدن مونومر (۴۳) با دی آمین های آروماتیک (A۱-A۸) به روش گرمادهی متداول با استفاده از سیستم NMP/TPP/CaCl ₂ /Py
.....	۲-۱۵-۲- واکنش پلیمر شدن مونومر (۴۳) با دی آمین های آروماتیک (A۱-A۸) با استفاده از سیستم NMP/TPP/CaCl ₂ /Py و با استفاده از تابش ریزموج
.....	۱۶-۲- تهیه پلی آمیدهای (PA۳۷-PA۵۲) فعال نوری مشتق شده از ۵-آمینو ایزوفتالیک اسید و ۴-آمینو بنزوئیک اسید حاوی زنجیر جانبی کایرال (N-فتالویل-L-لوسین) و دی آمین های آروماتیک (A۱-A۸) در سیستم مایعات یونی و TPP
.....	۱-۱۶-۲- سنتز مایعات یونی از N-تری متیل سیلیل ایمیدازول (۴۴) و آلکیل هالیدها (J-۴۵)
.....	۲-۱۶-۲- واکنش پلیمر شدن مونومر (۴۳) با دی آمین های آروماتیک (A۱-A۸) با انتخاب بهینه مایعات یونی به عنوان حلال و در حضور TPP به روش گرمادهی متداول

۲-۱۶-۳- واکنش پلیمر شدن مونومر (۴۳) با دی آمین های آروماتیک (A۸-A۱) با انتخاب بهینه مایعات یونی به عنوان

حلال و در حضور TPP تحت تابش ریزموج

.....۶۲

فصل سوم: نتایج و بحث

۳-۱- بخش اول: پلیمر شدن مرحله ای ۴،۲،۱-تری آزولیدون-۵،۳-دی اون (۲۶) با هگزا متیلن دی ایزوسیانات (۲۷) با

روشهای مختلف برای تهیه پلیمر (۳۰)

.....۶۳

۳-۲- پلیمر شدن مرحله ای ۴،۲،۱-تری آزولیدون-۵،۳-دی اون (۲۶) با ایزوفوران دی ایزوسیانات (۲۸) با روشهای مختلف

برای تهیه پلیمر (۳۱)

.....۶۸

۳-۳- پلیمر شدن مرحله ای ۴،۲،۱-تری آزولیدون-۵،۳-دی اون (۲۶) تولین دی ایزوسیانات (۲۹) با روشهای مختلف برای

تهیه پلیمر (۳۲)

.....۷۱

۴-۳- بررسی خواص انحلالی پلی اوره های سنتزی

.....۷۵

۳-۵- بخش دوم: سنتز، شناسایی و بررسی ویژگیهای پلی آمیدهای (PA)s فعال نوری مشتق شده از دی اسید (۳۸) با

دی ایزوسیاناتهای آروماتیک و آلیفاتیک در دو حلال NMP و TBAB و مقایسه این دو سیستم

.....۷۶

۳-۵-۱- واکنشهای پلیمر شدن و بررسی اثر متغیرهای گوناگون

.....۷۶

۳-۵-۲- شناسایی PA ها

.....۸۱

۳-۵-۳- ویژگیهای گرمایی PA ها

.....۸۶

۳-۵-۴- بررسی خواص انحلالی PA ها

.....۸۸

۳-۶- بخش سوم: سنتز پلی آمیدهای (PA)s فعال نوری مشتق شده از ۵-آمینوایزوفتالیک اسید، ۴-آمینو بنزوئیک اسید و

دی آمینهای آروماتیک با استفاده از سیستم NMP/TPP/CaCl₂/Py

.....۸۹

۳-۶-۱- تهیه مونومر فعال نوری (۴۳)

.....۸۹

۳-۶-۱- الف- تهیه (۲S)-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیک اسید (۳۵)

.....۸۹

۳-۶-۱- ب- تهیه (۲S)-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیک کلراید (۳۶)

.....۸۹

۳-۶-۱- پ- تهیه (۲S)-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیک آمینو بنزوئیک اسید (۴۱)

.....۸۹

۳-۶-۱- ت- تهیه (۲S)-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیک آمینو بنزوئیک کلراید (۴۲)

.....۹۵

۳-۶-۱- ج- تهیه (۲S)-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانوئیک آمینو بنزوئیک آمینو[ایزوفتالیک اسید (۴۳)]

.....۹۵

۳-۶-۲- تهیه پلی آمیدهای (PA_{۲۱}-PA_{۳۶}) فعال نوری مشتق شده از ۵-آمینوایزوفتالیک اسید و ۴-آمینو بنزوئیک اسید

حاوی زنجیر جانبی کایرال (N-فتالوئیل-L-لوسین) و دی آمین های آروماتیک (A۸-A۱) از طریق سیستم

NMP/TPP/CaCl₂/Py

۳-۶-۲- الف- واکنش پلیمر شدن مونومر (۴۳) با دی آمینهای آروماتیک (A۸-A۱) با استفاده از سیستم

.....۱۰۰

NMP/TPP/CaCl₂/Py به روش گرمادهی متداول

۳-۶-۲- ب- واکنش پلیمر شدن مونومر (۴۳) با دی آمینهای آروماتیک (A۸-A۱) با استفاده از سیستم

.....۱۰۰

NMP/TPP/CaCl₂/Py و با کمک تابش ریزموج

.....۱۰۰

۳-۷- شناسایی PAها

.....۱۰۴

.....۱:۸.....	۸-۳- حلالیت PAها
.....۱:۹.....	۹-۳- بررسی خصوصیات حرارتی PAها
.....۱:۱۰.....	۱۰-۳- تهیه پلی آمیدهای (PA۳۷-PA۵۲) فعال نوری مشتق شده از دی اسید حاوی زنجیر جانبی کایرال (N-فتالوئیل-L-
.....۱:۱۱.....	لوسین) و دی آمین های آروماتیک (A۱-A۸) در سیستم مایعات یونی و TPP
.....۱:۱۲.....	۱۰-۳-۱- سنتز مایعات یونی از N-تری متیل سیلیل ایمیدازول (۴۴) و آلکیل هالیدها (j-۴۵a)
.....۱:۱۳.....	۱۰-۳-۲- واکنش پلیمر شدن مونومر (۴۳) با دی آمین های آروماتیک (A۱-A۸) با انتخاب بهینه مایعات یونی به عنوان
.....۱:۱۴.....	حلال و در حضور TPP
.....۱:۱۵.....	۱۲-۳- خواص انحلالی PAها
.....۱:۱۶.....	۱۱-۳- شناسایی پلیمرها
.....۱:۱۷.....	۱۲-۳- خواص گرمایی
.....۱:۱۸.....	۱۳-۳- واکنش پلیمر شدن مونومر (۴۳) با دی آمین های آروماتیک با انتخاب بهینه مایعات یونی به عنوان حلال و در حضور
.....۱:۱۹.....	TPP با استفاده از تابش ریزموج
.....۱:۲۰.....	۱۴-۳- شناسایی، خواص انحلالی و ویژگیهای گرمایی پلیمرها
.....۱:۲۱.....	۱۵-۳- نتیجه گیری کلی و آینده نگری
.....۱:۲۲.....	مراجع

چکیده:

در این پروژه تحقیقاتی تعدادی از پلی‌اوره‌ها (PU)S و پلی‌آمیدهای (PA)S جدید با روش‌های مختلف سنتز گردید، ساختار و برخی از خواص فیزیکی آنها بررسی شد. در ابتدا به منظور تهیه پلی‌اوره‌های مختلف از مونومر ۴-فنیل یورازول استفاده شد و واکنش پلیمر شدن این ترکیب با دی‌ایزوسیاناتهای متنوع به روش گرمادهی معمولی در حلال دی‌متیل استامید و در حضور مایع یونی تترابوتیل آمونیوم بروماید (TBAB) انجام گردید. سپس این واکنش‌های پلیمری شدن تحت تابش ریزموج در مایع یونی انجام شدند. ویسکوزیته درونی پلیمرهای بدست آمده از این دو روش در حضور TBAB به ترتیب در محدوده $0.29-0.23$ dL/g و $0.30-0.24$ dL/g می‌باشند و از پایداری حرارتی متوسطی نیز برخوردارند. از طرف دیگر برای تهیه پلی‌آمیدهای فعال نوری جدید، واکنش ترکیب (۲S)-(۵-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانویل آمینو)ایزوفتالیک اسید بعنوان مونومر فعال نوری با دی‌ایزوسیاناتهای مختلف انجام شد. برای دستیابی به شرایط بهینه از نظر راندمان و ویسکوزیته ذاتی، به منظور تهیه این سری از پلیمرها، واکنش در حضور کاتالیزورهای مختلف و در شرایط بدون کاتالیزور با دی‌ایزوسیانات MDI بهینه شد و بهترین شرایط برای واکنش با سایر دی‌ایزوسیاناتها انتخاب گردید. در این روش پلیمرهایی با راندمان بالا به دست آمد که گرانشی ذاتی آنها در محدوده $0.63-0.31$ dL/g و دارای پایداری حرارتی نسبتاً خوبی می‌باشند. در مرحله بعد این پروژه مونومر کایرال جدید، (۲S)-(۵-۴-متیل-۲-فتالیمیدیل پنتانویل آمینو)بنزویل آمینو[ایزوفتالیک اسید حاوی قطعات آمینو اسید L-لوسین، فتالیک‌انیدرید، ۴-آمینوبنزوتیک اسید و ۵-آمینوایزوفتالیک اسید در طی پنج مرحله سنتز شد. ساختار شیمیایی این ترکیب با روش‌های مختلف طیف سنجی مانند FT-IR، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، آنالیز عنصری و نیز چرخش ویژه مورد بررسی قرار گرفت. سپس به منظور تهیه پلی‌آمیدهای جدید فعال نوری واکنش‌های پلیمر شدن تراکمی مستقیم این مونومر با دی‌آمین‌های آروماتیک با استفاده از معرف تراکم کننده $\text{NMP/TPP/CaCl}_2/\text{Py}$ به روش گرمادهی متداول و با استفاده از تابش ریزموج انجام گردید. گرانشی ذاتی این پلیمرها به ترتیب در محدوده 0.73dL/g و $0.43-0.73$ dL/g می‌باشد و پایداری حرارتی و راندمان بسیار خوبی را نشان می‌دهند. در مرحله آخر این پروژه واکنش پلیمر شدن این مونومر با دی‌آمین‌های آروماتیک در حضور IL/TPP به عنوان یک محیط جدید و کارآمد برای انجام واکنش پلیمر شدن تراکمی مستقیم، به روش گرمادهی متداول و با استفاده از تابش ریزموج انجام شد که گرانشی ذاتی این پلیمرها به ترتیب در محدوده $0.81-0.46$ dL/g و $0.82-0.39$ dL/g می‌باشند. پلیمرهای بدست آمده از این روش دارای پایداری حرارتی و خواص انحلالی بسیار خوبی می‌باشند که به نظر می‌رسد حضور گروه آویزان ایمیدی در زنجیره پلیمری باعث این امر شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، مشاهده شد که در حضور مایعات یونی پلیمرهای سنتز شده دارای راندمان و ویسکوزیته بهتر نسبت به محیط $\text{NMP/TPP/CaCl}_2/\text{Py}$ می‌باشند. ساختار شیمیایی برخی از پلیمرهای تهیه شده با استفاده از طیف سنجی FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ و آنالیز عنصری شناسایی گردید.

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پیدایش پلیمر

حدود نود سال از کشف پلیمرها و حدود هفتاد سال از شروع مهندسی پلیمر میگذرد. شروع علوم و مهندسی پلیمر توسط پروفیسور مارک^۱ استاد دانشگاه در آمریکا بنیان‌گذار مهندسی پلیمر و مجله علمی پلیمر چنین بنیان‌گرفته است که زندگی بشر و کلیه فعالیت‌های موجود در تمامی زمانها پیشرفت علمی بشری را می‌توان این چنین تصور نمود که همگی دارای دو مرحله: یک آشنایی ناگهانی و کشف و دیگری توسعه تدریجی علمی می‌باشند. این آشنایی ناگهانی با پلیمر در سال ۱۹۲۰ میلادی توسط هرمان استودینگر^۲ در مقاله‌ای کوتاه عنوان گردید. وی در این مقاله به واکنشی بصورت پلیمر شدن اشاره نمود که این مقاله کوتاه مهمترین اثر را در تاریخ و شروع علوم مهندسی پلیمر داشته است.

اصل این مقاله براساس تنها چند پلیمر سنتزی و یا الاستومری است که از آن امروزه بیشتر بصورت یک

۱ - H. Mark

۲ - Hermann Staudinger

نظریه پردازی تا جزئیات کار و نتایج آزمایشگاهی برداشت می‌گردد. این مقاله که بیشتر یک کنجکاوی علمی در زمان خود است، نظریه‌ای است که در مورد مولکولهای بزرگ. نکته جالب توجه در این مقاله تنها اشاره به واکنش پلیمر شدن و آشنایی با آن نمی‌باشد که بصورت یک نظریه ارائه گردیده است، بلکه تحولی است که وی در بیان نظریه خود و به اصلی معتقد و روشن بیان داشته است. نظریه ای در مورد مولکولهای بزرگ که این مولکولها با اتصالهای بلند و وزن مولکولی بسیار زیاد در مقایسه با مولکولهای کوچک، با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰ تا چند میلیون از واکنش گروه‌های OH ، COOH ، NH_2 و غیره تشکیل می‌گردند. ولی این نظریه نه تنها از یک کنجکاوی علمی در زمان خود فراتر رفته است تا ساختارهای بلندی از مولکولهای شیمیایی را که دارای وزن مولکولی زیاد است با اتصالاتی از واکنش‌های شیمیایی در مقایسه با مولکولهای کوچک به یقین پیشنهاد نماید، بلکه ادعا بر پیدایش مولکولهای بزرگ دارد. این مقاله با مخالفت بسیار زیاد روبرو گردید. این مخالفت‌ها به قدری زیاد بود که او با تلاش زیاد تنها ده سال بعد به آزمایش ادامه داد تا در نهایت به دور از هرگونه تردید تشکیل این گونه مولکولهای بزرگ را ثابت کرد. ولی نتیجه این کار در سالهای بعد پراهمیت تر گردید و تحقیقات فراوانی را بر این اصل به مرحله شروع رساند تا علوم شیمی را در بسیاری از واکنش‌های همانند به اثبات برساند و علوم شیمی پلیمر را پایه‌گذاری نماید. مهندسی پلیمر، با اثبات ریز ساختارهای بلورین پلیمرهای الاستومری با استفاده از X-Ray Powder Diffraction (XRD) شروع گردید و ده سال بعد توسط هرمان مارک مولکولهای بزرگ سلولزی و الاستومری به نتایج مشابهی رسید. بلافاصله در مدت کوتاهی حالت ویسکوز پلیمرها در حلال‌ها با معادلات مارک مورد بررسی قرار گرفت و همزمان در آلمان و ژاپن توسط کان^۱ و ساکورادا^۲ کامل و به اثبات رسید و مهندسی پلیمر پا به عرصه وجود گذاشت. بعد از آن مرحله ساخت، تولید و کاربرد پلیمرها شروع گردیده است و با هر ایده جدید، کاربرد جدیدی بدست آمده که به سرعت گسترش یافته است و در همان زمان پاول فلوری^۳ قوانین ترمودینامیک و فازی محلولهای پلیمر را بیان نمود و ساخت پلیمرهای کریستال مایع شروع گردید. از آن زمان تا کنون اهمیت و نقش پلیمر در بسیاری از پیشرفت‌های صنعتی امروزی و زندگی انسانها غیر قابل اجتناب بوده و می‌باشد [۱، ۲].

۱-۲- تعریف پلیمر و انواع پلیمرها

پلیمرها مولکولهای بزرگی هستند که از اتصال تعداد زیادی از مولکولهای کوچکتر ساخته می‌شوند. مولکولهای کوچکی که پلیمر را بوجود می‌آورند مونومر نام دارند و واکنشی که طی آن اتصال این مولکولها به هم انجام می‌شود، پلیمر شدن نامیده می‌شود. در یک مولکول پلیمر صدها، هزاران، دهها هزار و حتی تعداد زیادتری از این مولکولها را می‌توان یافت که بهم متصل شده‌اند. پس هنگامی که از این مولکولها صحبت می‌شود، موادی مدنظر است که وزن مولکولی آنها ممکن است به میلیونها برسد.

۱ - Kahn

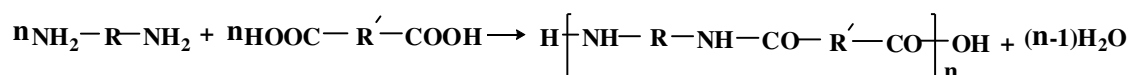
۲ - Sakoada

۳ - Paul Flory

پلیمرها را به دو روش عمده طبقه بندی می کنند. در یکی از طبقه بندی ها، آنها به دو دسته افزایشی^۱ و تراکمی^۲ تقسیم می شوند و در طبقه بندی جدیدتر به پلیمرهای مرحله ای^۳ و زنجیری^۴ تقسیم می شوند. مبنای طبقه بندی افزایشی-تراکمی، اساساً ترکیب و یا ساختار پلیمرهاست در حالیکه در نوع مرحله ای-زنجیری مکانیسم واکنش پلیمر شدن مدنظر می باشد [۳].

الف) طبقه بندی براساس ترکیب و ساختار پلیمر

در سال ۱۹۲۹ اولین طبقه بندی پلیمرها توسط کاروتز^۵ تحت عنوان تراکمی و افزایشی عنوان شد که اساس آن تفاوت در ترکیب پلیمر و مونومر سازنده آن بود. براین مبنا پلیمرهای تراکمی ترکیب‌هایی هستند که از مونومرهای چند عاملی توسط انواع گوناگون واکنش‌های تراکمی در شیمی آلی حاصل می شوند. این واکنش‌ها با حذف مولکولهای کوچک مانند آب، HCl و غیره همراه می باشند. از مثالهای پلیمر شدن تراکمی می توان به تهیه پلی آمیدها، پلی استرها، و پلی اورتانها و غیره اشاره نمود. در زیر واکنش یک دی آمین با یک دی اسید که با حذف مولکول کوچک آب همراه است و منجر به تهیه پلی آمید می شود نشان داده شده است (طرح ۱-۱).



طرح (۱-۱): در این رابطه R و R' گروه‌های آروماتیک و آلیفاتیک می باشند.

بنابر طبقه بندی کاروتز در صورتیکه واکنش مونومرها، با حذف یک مولکول کوچک همراه نباشد، پلیمر بدست آمده افزایشی خواهد بود. بنابراین برخلاف پلیمرهای تراکمی، واحدهای تکراری یک پلیمر افزایشی، ترکیبی مشابه با مونومر خواهد داشت. عمده ترین این پلیمرها آنهایی هستند که از پلیمر شدن مونومرهای حاوی پیوند دوگانه کربن-کربن، مونومرهای وینیلی^۶ حاصل می شوند (طرح ۲-۱).



طرح (۲-۱): نمونه ای از پلیمر شدن بصورت افزایشی

۱ - Addition

۲ - Polycondensation

۳ - Step - Growth

۴ - Chain- Growth

۵ - Wallace Hume Carothers

۶ - Vinyl Monomer

در اینجا Y می‌تواند هر گروه استخلافی مثل هیدروژن، آلکیل، آریل، نیتریل، استر، اسید، کتون، اتر، هالوژن و غیره باشد [۴].

ب) طبقه‌بندی براساس مکانیسم پلیمر شدن
بر مبنای این طبقه‌بندی دو نوع پلیمر مرحله‌ای و زنجیری خواهیم داشت. بدین ترتیب که پلیمر مرحله‌ای از طریق واکنش مرحله به مرحله گروه‌های عاملی واکنش دهنده‌ها پیشرفت می‌کند، بطوریکه در چنین واکنش‌هایی اندازه مولکولهای پلیمر با سرعتی نسبتاً کند افزایش می‌یابد. واکنش از مونومر شروع شده تا دایمر، تریمر، تترامر و غیره ادامه می‌یابد. در طول فرایند پلیمر شدن، احتمال واکنش هر دو نوع مولکول با یکدیگر وجود دارد که این وضعیت با پلیمر شدن زنجیره‌ای کاملاً متفاوت است. در حالت اخیر تقریباً خیلی سریع پس از شروع واکنش، مولکولهای کامل و هم اندازه پلیمر حاصل می‌شوند.

۱-۳- استفاده از تکنیک ریز موج در سنتز آلی

بطور کلی انتقال انرژی مورد نیاز برای انجام واکنشهای آلی بصورت گرما، ضمن اینکه از سرعت بالایی برخوردار نیست، بصورت یکنواخت نیز به اجزاء واکنش دهنده‌ها نمی‌رسد. علاوه بر این، بدلیل امکان ایجاد گرمای موضعی در سیستم، احتمال تجزیه واکنشگرها و محصولات نیز وجود دارد.

اما می‌توان از سایر منابع دیگر انرژی برای فراهم کردن نیروی انجام واکنش بهره برد، مانند انرژی تابش الکترومغناطیس در ناحیه ریز موج که فاقد معایب روش گرمادهی مستقیم می‌باشد.

در طیف الکترومغناطیس، ناحیه تابش ریز موج، بین تابش مادون قرمز^۱ و رادیویی^۲ قرار می‌گیرد. تابش ریز موج دارای فرکانسی بین ۳۰۰ MHz تا ۳۰۰ GHz و یا طول موج ۱ mm تا ۱ m می‌باشند. رادارهای مخابراتی و وسایل ریز موج در این ناحیه از طول موج کار می‌کنند. به منظور جلوگیری از تداخل تابش ریز موج با رادارها، طول موج وسایل ریز موج خانگی و صنعتی در ۱۲/۲ cm و یا ۲۴۵۰ MHz قرار دارند. مطالعات نشان می‌دهد که از تابش ریز موج می‌توان به مدت طولانی برای گرم کردن مواد استفاده کرد. در حقیقت توسعه کوره‌های ریز موج برای گرم کردن غذا تاریخچه ۵۰ ساله دارد [۵].

استفاده از تکنولوژی ریز موج در شیمی معدنی به قبل از سال ۱۹۷۰ میلادی برمی‌گردد در حالیکه کاربرد آن در شیمی آلی به اواسط دهه ۱۹۸۰ میلادی توسط گلیگر^۳ و گدج^۴ می‌باشد [۶]. آنها به طور مستقل نشان دادند که استفاده از تابش ریز موج سرعت واکنش‌های آلی را افزایش می‌دهد. کندی پیشرفته تکنولوژی ریز موج در شیمی آلی به دلیل عدم توانایی در کنترل کردن، تکرارپذیری، جنبه‌های ایمنی و همچنین کمبود دانش درباره اصول حرارت

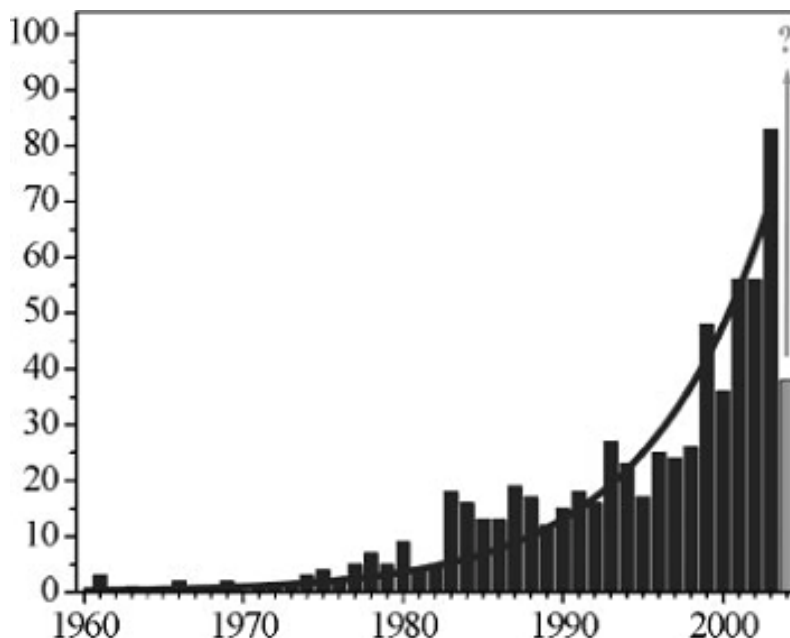
۱ - Infrared

۲ - Radio Frequency

۳ - Giguere

۴ - Gedge

دی الکتریک تابش ریزموج مربوط می‌شد. اما امروزه بدلیل خواص منحصر به فرد این تکنیک در زمینه سنتز مواد آلی و معدنی باعث افزایش چشمگیری در تعداد مقالات منتشر شده در این زمینه شده است (شکل ۱) [۷].



شکل ۱: تعداد مقالات منتشر شده در زمینه سنتز آلی و معدنی از سال ۱۹۹۰-۲۰۰۵

دلیل اصلی برای این افزایش، توانایی وسایل ریزموج تجاری برای مقاصد شیمی آلی، توسعه تکنیک‌های بدون حلال، که افزایش ایمنی و همچنین کاهش زمان واکنش را به همراه داشت، می‌باشد. در واکنش‌های تحت تابش ریزموج بدلیل اینکه ظروف واکنش بکار رفته از مواد شفاف به ناحیه ریزموج (۲/۵۴ GHz) مانند شیشه بورسیلیکاتی یا تفلون، که اکثر آونهای ریزموج در این ناحیه کار می‌کنند ساخته شده‌اند، انرژی تولید شده توسط تابش ریزموج بوسیله ظرف واکنش جذب نشده در نتیجه تولید گرما در تمام قسمت‌های سیستم و نتیجتاً افزایش دما بصورت یکنواخت در تمام نمونه انتقال می‌یابد که باعث جلوگیری از تجزیه واکنشگرها، محصولات و در نهایت عدم تشکیل محصولات جانبی می‌گردد [۸].

۴-۱- واکنش‌های پلیمر شدن به کمک تابش ریزموج

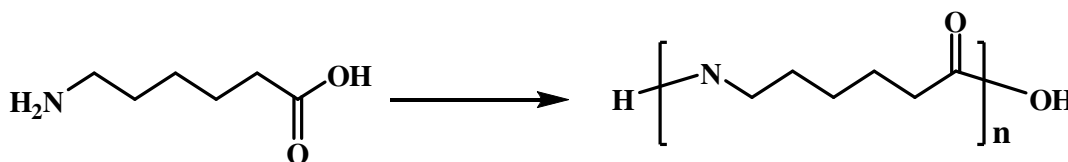
اخیراً توجه زیادی بر روی انجام واکنش‌های پلیمر شدن به کمک تابش ریزموج انجام شده است که این حقیقت را می‌توان از روی رشد نمایی مقالات چاپ شده در سالهای اخیر در این زمینه به اثبات رساند. از مزیت‌های این روش نسبت به روش گرمایی می‌توان به کاهش زمان انجام واکنش، افزایش راندمان و انتخاب پذیری بالاتر اشاره نمود. از جمله فرایندهای پلیمری که با کمک تابش ریزموج مورد بررسی قرار گرفته‌اند می‌توان موارد زیر را نام برد:

پلیمر شدن تراکمی، پلیمر شدن رادیکال آزاد^۱، پلیمر شدن حلقه گشایی^۲، تهیه مواد دندان^۳، پخت رزین های اپوکسی^۴ و بهبود خواص پلیمری [۹].

۱-۴-۱- پلیمر شدن تراکمی

امروز تحقیقات ارزشمندی در زمینه پلیمر شدن تراکمی با کمک تابش ریزموج انجام شده است که این تحقیقات بصورت تصادفی نبوده، بلکه بخاطر نزدیکی خاصی است که بین این نوع از فرایند پلیمر شدن و واکنش های آلی می باشد. از واکنش های این دسته می توان به تهیه پلی آمیدها، پلی ایمیدها، پلی (آمید - ایمید) ها، پلی (استر - اتر)ها و همچنین اتصال پیوند کربن - کربن اشاره نمود، که در زیر به برخی از مهمترین دسته از این پلیمرها اشاره می شود.

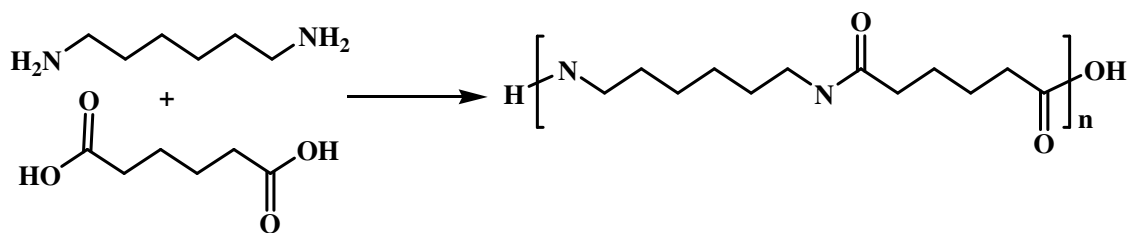
پلی آمیدهای مصنوعی متعددی از واکنش آمینواسیدها به کمک تابش ریزموج سنتز شده اند. بعنوان مثال امائی^۵ و همکارانش با استفاده از آنهای ریزموج خانگی از طریق واکنش پلیمر شدن آمینواسیدهای با ساختار کلی $H_2N(CH_2)_XCOOH$ ، $(X= 5, 6, 10, 11, 12)$ ، موفق به سنتز یک سری از پلی آمیدهای متنوع شدند (طرح ۱-۳) [۱۰، ۱۱].



طرح (۱-۳): تهیه پلی آمیدهای مختلف

بدلیل عدم توانایی مونومر بکار رفته برای سنتز این پلیمرها در جذب تابش ریزموج، این گروه مجبور شدند که واکنش پلیمر شدن را در حلالهایی که قادر به جذب تابش ریزموج بودند انجام دهند. حلالهایی با نقطه جوش و ثابت دی الکتریک بالا مثل متا-کروزل، ارتو-کروزل، اتیلن گلیکول، سولفولان^۶ و N-سیکوهگزیل-۲-پیرولیدون بطور موفقیت آمیز مورد استفاده قرار گرفتند، اما دی فنیل اتر با نقطه جوش بالا بدلیل پایین بودن ثابت دی الکتریک برای انجام این واکنش مفید نبود. این واکنش در داخل آون ریزموج درون یک ظرف سر باز برای تبخیر شدن حلال در مدت پنج دقیقه انجام شد و پلیمری با ویسکوزیته ذاتی بالا در حدود ۰/۵ dL/g بدست آمد. این گروه همچنین موفق به سنتز نایلونهای ۶۴، ۶۶، ۶۸، ۶۱۰، ۸۴، ۱۲۴، ۱۲۶ و ۱۲۸ از طریق واکنش بین دی آمین های آلیفاتیک و دی کربوکسیک اسیدها به کمک تابش ریزموج شدند (طرح ۱-۴) [۱۲، ۱۳].

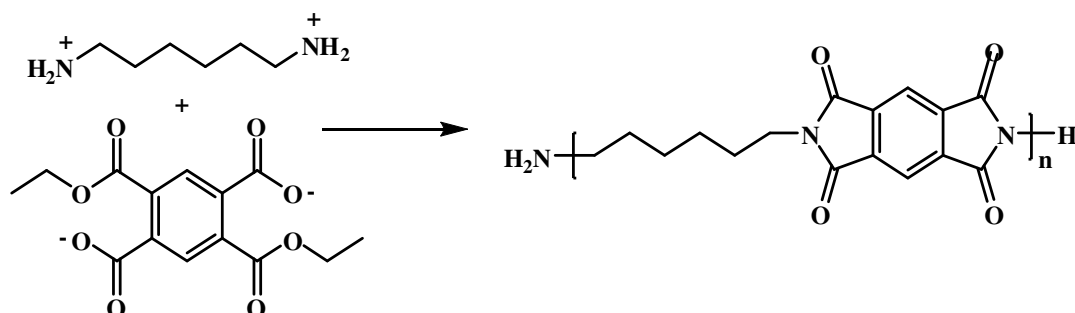
-
- ۱ - Free-Radical
 - ۲ - Ring- Opening
 - ۳ - Dental Material
 - ۴ - Curing Proces
 - ۵ - Y-Imai
 - ۶ - Sulfolane



طرح (۴-۱): تهیه نایلون ۶۶

در سنتز سریع پلی‌آمیدهای آروماتیک از طریق پلیمرشدن تراکمی مستقیم دی‌آمین‌های آروماتیک با دی‌کربوکسیک اسیدهای آروماتیک در حلال NMP با استفاده از پیریدین و تری‌فنیل فسفیت بعنوان معرف متراکم کننده از تابش ریزموج استفاده شده است [۱۴].

تعداد زیادی از پلی‌ایمیدهای حاوی واحد پیرومیلیتویل^۱ در زنجیره اصلی پلیمر سنتز شده اند. امائی و همکارانش از طریق واکنش پلیمرشدن رشد مرحله‌ای تعداد زیادی از دی‌آمین‌های آلیفاتیک با پیروملیتیک اسید و مشتق دی‌استران با کمک تابش ریزموج در آون ریزموج خانگی در حضور حلالهایی با نقطه جوش و ثابت دی‌الکتریک بالا موفق به سنتز تعداد از پلی‌ایمیدهایی با ویسکوزیته ذاتی بالای ۰/۷ dL/g شدند (طرح ۵-۱) [۱۵].



طرح (۵-۱): پلی‌ایمید سنتزی از واکنش هگزامتیلن دی‌آمین و پیروملیتیک اسید دی‌استر

از نتایج تحقیقات این گروه مشخص شد پلیمرهایی که با استفاده از مشتقات دی‌اتیل استر تهیه شده اند دارای ویسکوزیته ذاتی بالاتر در حدود ۱/۶ dL/g می‌باشند.

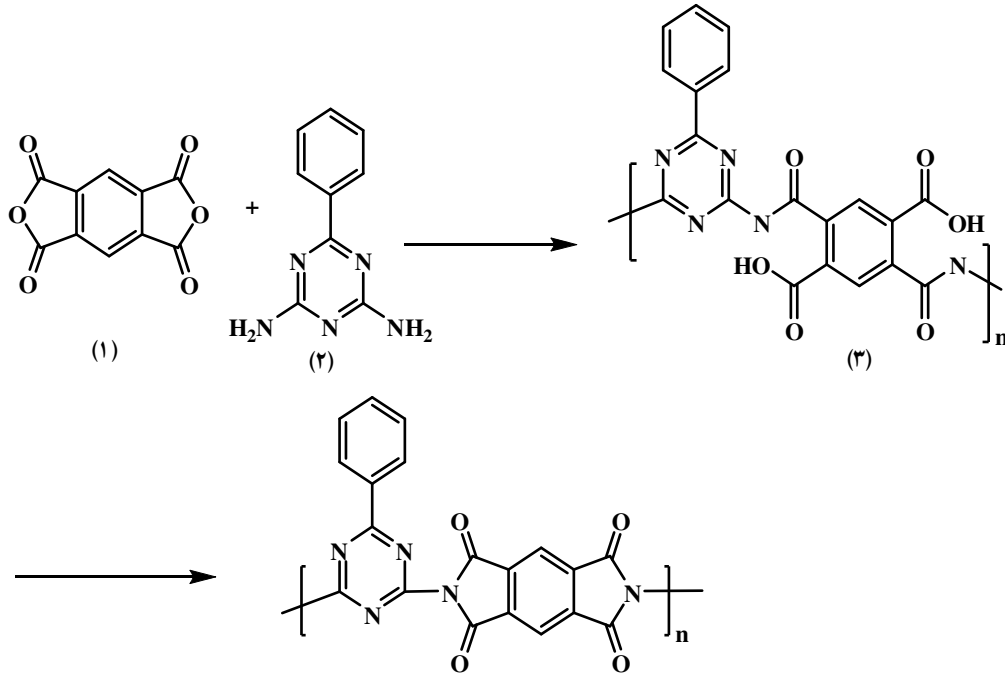
لیو^۲ و همکارانش به منظور تهیه پلیمرهایی با خواص نوری غیر خطی مرتبه سوم موفق به سنتز پلی‌ایمیدهایی با ساختار سخت^۳ از واکنش بین پیروملیتیک اسید دی‌انیدرید (۱) و دی‌آمین‌های آروماتیک از جمله بنزوغوناآمین (۲)

۱ - Pyromellitoyl

۲ - Lu

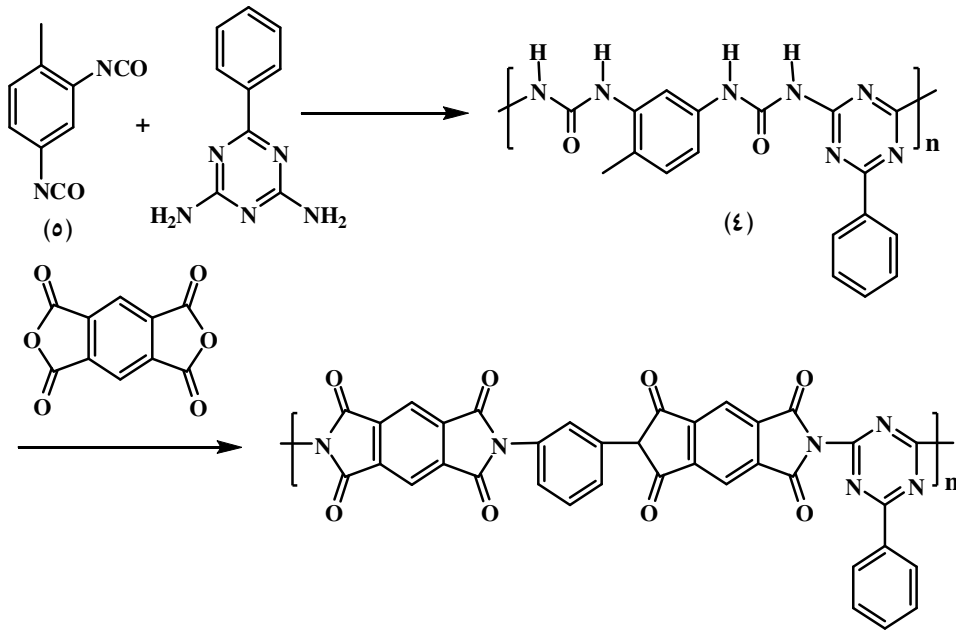
۳ - Rigid

و با گذر از حد واسط پلی آمیک اسید (۳) در طی دو مرحله شدند (طرح ۶-۱) [۱۶، ۱۷].



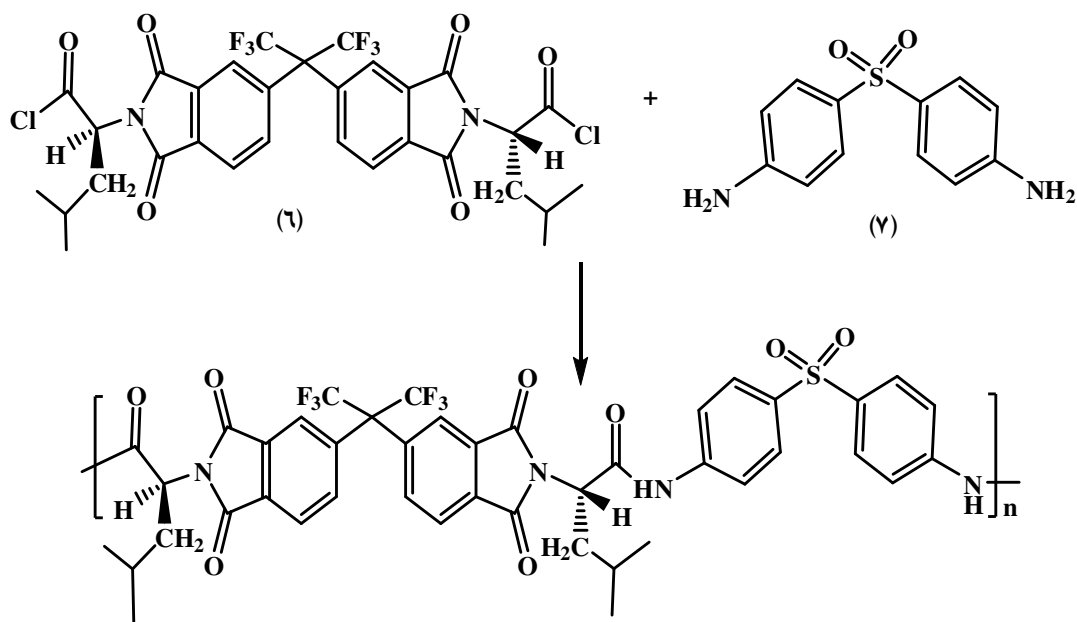
طرح (۶-۱): تهیه پلی ایمید با ساختار سخت از پیروملیتیک انیدرید و بنزوگوانامین با گذر از حد واسط پلی ایمیک اسید

همچنین این گروه از طریق واکنش پیش پلیمر پلی اورهای (۴) که از واکنش بین بنزگوانامین و تولوئن-۴،۲-دی ایزوسیانات (۵) (TDI) بدست می آید با پیروملیتیک اسید دی انیدرید با کمک تابش ریزموج موفق به سنتز پلی ایمیدهای مقاوم حرارتی شدند (طرح ۷-۱) [۱۸].

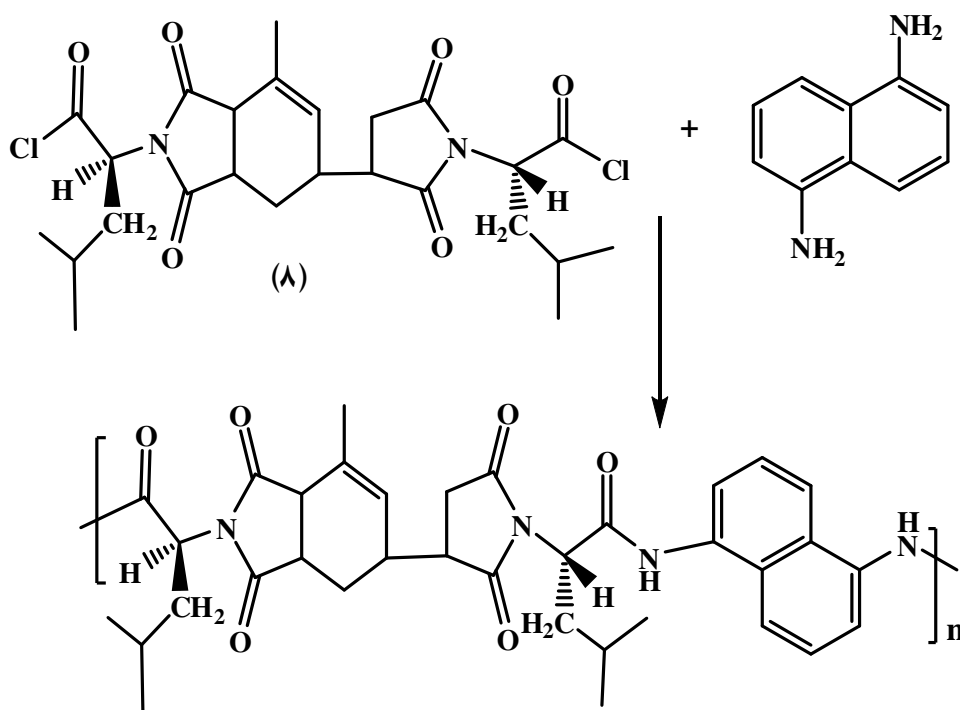


طرح (۷-۱): تهیه پلی ایمید با استفاده از پیش ماده پلی یورتانی و پیروملیتیک اسید دی انیدرید

دسته دیگر از پلیمرهای سنتزی با کمک تابش ریزموج پلی (آمید-ایمید) ها می‌باشند. ملک‌پور و همکارانش با استفاده از پلیمرشدن رشد مرحله‌ای، موفق به سنتز سری جدیدی از پلی (آمید-ایمید)های فعال نوری بر پایه پیرو ملیتویل شده‌اند که پلیمرهای حاصله پتانسیل استفاده در ستون‌های کروماتوگرافی به منظور جداسازی بصورت انانتیو انتخابی را دارا می‌باشند. این پلیمرها که با استفاده از آن ریزموج خانگی سنتز شده‌اند، دارای پایداری حرارتی بالا و ویسکوزیته ذاتی نسبتاً خوبی هستند. از این دسته می‌توان به پلیمر حاصل از واکنش ۴',۴-N'-N- (هگزا فلوئور و ایزوپروپیلدن) بیس- فتالوئیل-L-لوسین دی‌اسید کلراید (۶) با ۴',۴ دی آمینودی فنیل سولفون (۷) طرح (۸-۱) و یا پلی آمیدهای بر پایه‌ای اپی کلون (۸) اشاره نمود که دارای ویسکوزیته ذاتی بین ۰/۵ تا ۱/۹۳ dL/g می‌باشند و مدت زمان انجام واکنش به کمک تابش ریزموج بین ۳ تا ۵ دقیقه می‌باشد (طرح ۸-۱) [۱۹، ۲۰].



طرح (۸-۱): تهیه پلی آمید-ایمید با استفاده از دی‌اسید کلراید حاوی L-لوسین و دی‌آمین حاوی سولفون



طرح (۱-۹): تهیه پلیمر بر پایه اپی کلون

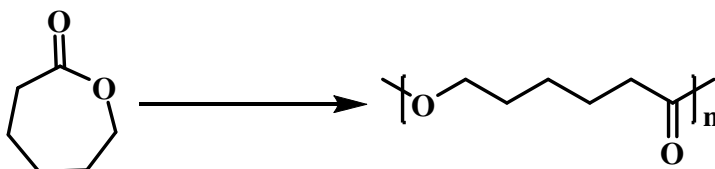
نسبت به پلیمرهای بیان شده کارهای کمتری بر روی تهیه پلی اترها و پلی استرها بوسیله تابش ریزموج و پلیمر شدن از طریق رشد مرحله ای انجام شده است.

۱-۴-۲- پلیمر شدن حلقه گشایی

یکی دیگر از تکنیک های پلیمر شدن، پلیمر شدن حلقه گشایی می باشد که از دیرباز تاکنون نقش عمده ای را در بخش صنعت و دانشگاه ایفا کرده است. این روش مخصوص مونومرهای حلقوی می باشد و اصولاً شامل سه مرحله آغاز، انتشار^۲ و خاتمه^۳ است که برای انجام آن به کاتالیزور نیاز داریم. یکی از مهمترین کاتالیزورهای مورد استفاده در این نوع پلیمر شدن، اکتانئات قلع $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ می باشد. اکسولان^۴ و همکارانش موفق به سنتز پلی (۴- کاپرولاکتون) از طریق پلیمر شدن حلقه گشایی بوسیله ۴- کاپرولاکتون و با استفاده از آب یا بوتان دی ال بعنوان آغازگر تحت تابش ریزموج شدند. مدت زمان انجام واکنش از طریق پلیمر شدن گرمایی مستقیم ۱۲ ساعت است در صورتی که با کمک تابش ریزموج این زمان به ۲ ساعت کاهش یافت و جرم مولکولی پلیمر حاصله بین ۸۶۰۰ تا ۹۹۰۰ گرم برمول

۱ - Initiation
 ۲ - Propagation
 ۳ - Termination
 ۴ - Scola

می باشد و خواص کششی و گرمایی این پلیمر با استفاده از تابش ریزموج و روش گرمادهی مستقیم تغییر چندانی نداشت (طرح ۱-۱۰) [۲۱].

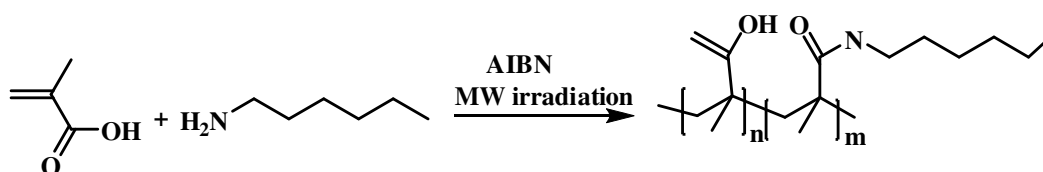


طرح (۱-۱۰): پلیمر شدن حلقه گشایی به کمک تابش ریزموج

زو^۱ و همکارانش همین واکنش را با استفاده از مالئیک اسید بعنوان آغازگر بجای آب استفاده نمودند و نتایج نسبتاً مشابهی را بدست آوردند [۲۲].

۱-۴-۳- پلیمر شدن رادیکال آزاد

پلیمر شدن رادیکال آزاد بوسیله تابش ریزموج نخستین بار توسط گواردین^۲ و همکارانش در سال ۱۹۷۹ میلادی انجام شد [۲۳]. اتصال پلی استرهای غیراشباع به استایرن تحت تابش ریزموج انجام گردید. مادراس^۳ و کارمور^۴ پلیمر شدن خیلی سریع متاکریلات تحت تابش ریزموج را گزارش دادند که این روش از نظر مونومر و آغازگر تفاوتی با روش حرارتی دهی مستقیم ندارد و تنها تفاوت آن در زمان انجام واکنش بود [۲۴]. اخیراً ریترو^۵ همکارانش سنتز (متا) اکریل آمید و سایر مشتقات آن را در آون ریزموج خانگی گزارش دادند [۲۵]. مونومر متاکریل آمید از طریق واکنش تک مرحله‌ای متا اکریلیک اسید و آمین‌های وابسته با کمک آغازگر آزو-دی ایزوبوتیرونیتریل^۶ (AIBN) به کمک تابش ریزموج سنتز می شود (طرح ۱-۱۱) [۲۶].

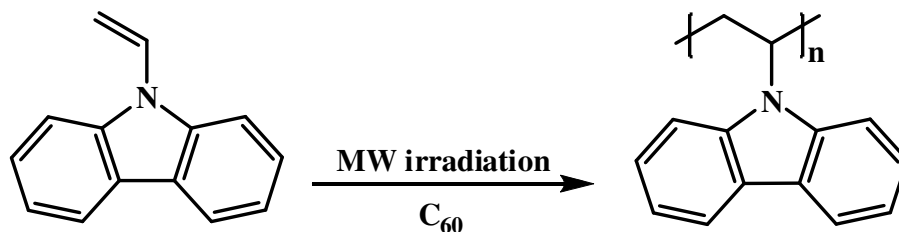


طرح (۱-۱۱): پلیمر شدن و آمیدی شدن همزمان آکریل آمید

مثال دیگر از پلیمر شدن رادیکال آزاد، می توان به واکنش مونومر N-وینیل کاربازول با استفاده از آغازگرهای

۱ - Zhuo
 ۲ - Gourdenne
 ۳ - Madras
 ۴ - Karmore
 ۵ - Ritter
 ۶ - Azodiisobutyronitrile

فلورنی^۱ با کمک تابش ریزموج اشاره نمود. این واکنش حدود ۶۰ مرتبه سریعتر نسبت به روش گرمادهی متداول انجام شد و نتایج رضایت بخش بدست آمد (طرح ۱-۱۲) [۲۷].

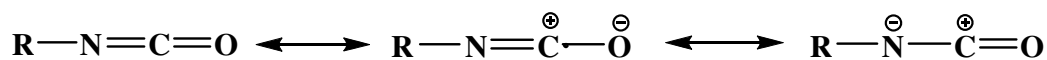


طرح (۱-۱۲): پلیمر شدن N-وینیل کاربازول با استفاده از آغاز گر فلورنی

استفاده از انرژی ریزموج بدلیل انجام واکنش در دمای پایین تر، استفاده بهینه از انرژی، یکنواخت بودن محیط واکنش و تهیه محصولاتی با راندمان بالا حائز اهمیت است. این انرژی از طریق پلاریزه کردن یا جهت گیری مجدد دو قطبی گروه های عاملی در مولکولها، که به انرژی حرارتی تبدیل می شود، جذب می گردد. در نتیجه گرما درون مولکول تولید شده و الگوی حرارت دهی یکنواخت در مواد ایجاد می شود. در حالیکه در فرایندهای حرارتی دیگر، گرما از بیرون به درون ماده با هدایت محیط گرم شونده منتقل می شود و زمان بیشتری برای بدست آوردن یکنواختی بالا در محصول لازم است. در صنایع از انرژی ریزموج برای تهیه کامپوزیت هایی از شیشه یا فیبرهای کربنی و رزین های اپوکسی یا پلی استر استفاده شده است.

۵-۱- ایزوسیاناتها

ایزوسیاناتها ترکیبات بسیار فعالی هستند که بدلیل واکنش پذیری بالا قادر به انجام دسته وسیعی از واکنش ها می باشند. فعالیت زیاد این گروه عاملی به دلیل ماهیت مثبت اتم کربن موجود در آن، بواسطه ساختار رزنانشی زیر است (طرح ۱-۱۳).



طرح (۱-۱۳): ساختارهای رزنانشی ایزوسیاناتها (در این رابطه R میتواند گروه های آروماتیک یا آلیفاتیک باشد)

بار وقتی می تواند روی R گسترش یابد که R یک گروه مزدوج مانند حلقه آروماتیک باشد. امروزه از این ترکیبات بطور وسیعی برای تهیه چسبها، پلیمرها، سموم دفع آفات و بعنوان اصلاح کننده در منسوجات، کاغذ، چرم