





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

ستز و شناسایی پلی استرایمید و نانو کامپوزیت‌های پلی استرایمید / دی اکسید  
تیتانیوم جدید فعال نوری زیست تحریب پذیر حاوی آمینواسیدهای مختلف در  
زنجیره اصلی و شاخه جانبی.

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی-پلیمر

پروین اسدی

استاد راهنما

پروفسور شادپور ملک پور



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی - پلیمر خاتم پروین اسدی

### تحت عنوان

سنتز و شناسایی پلی استرایمید و نانو کامپوزیت های پلی استرایمید / دی اکسید تیتانیوم  
جدید فعال نوری زیست تخریب پذیر حاوی آمینو اسید های مختلف در زنجیره اصلی و  
شاخه جانبی

در تاریخ ۱۳۸۹/۱/۱۶ توسط کمیته تخصصی زیر مود بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- |                         |                               |
|-------------------------|-------------------------------|
| پروفسور شادپور ملک پور  | ۱- استاد راهنمای پایان نامه   |
| پروفسور مهران غیاثی     | ۲- استاد مشاور پایان نامه     |
| دکتر حمید جواهريان نقاش | ۳- استاد داور                 |
| دکتر امیر عبدالملکی     | ۴- استاد داور                 |
| پروفسور بیژن نجفی       | سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

خدا یا، آتش مقدس شک آن چنان در من بیفروز تا همه یقین‌هایی که در من نقش کرده‌اند،  
بسوزند و آن گاه از پس توده این خاکستر، لبختند مهراوه بر لب‌های صبح، یقینی شسته از هر غبار،  
طلوع کنند. دکتر شریعتی

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی  
رهوان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوش‌چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت. اکنون در پایان مرحله‌ای  
دیگر از تحصیل، به پاس نعمات بی‌حد پروردگار بر خود لازم می‌دانم سپاسگزار تمام عزیزانی باشم که در برابر  
سختی‌ها و ناملایمات این راه، یاریم نمودند.

در آغاز از زحمات پدر ارجمند و مادر مهربانم دو گوهر پر تلاعلو زندگی ام که وجود همه برایشان رنج و  
وجود ایشان همه برایم مهر بود تشکر می‌کنم. آنان که مویشان سپیدی گرفت تا رویم سپید بماند، آنان که فروغ  
نگاهشان و گرمی کلامشان سرمایه‌های زندگی ام هستند، آنان که راستی قامتم در شکستگی قامتشان تجلی یافت. در  
برابر وجود گرامیشان زانوی ادب به زمین می‌نهم و با دلی مملو از عشق و محبت بر دستانشان بوسه می‌زنم.  
همچنین از زحمات بی‌دریغ، تلاش‌های بی‌وقفه و راهنمایی‌های ارزشمند استاد گرامی خود جناب آقای دکتر  
**شادپور ملک پور** تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از جناب آقای دکتر **مهران غیاثی** که علاوه بر مشاوره پایان‌نامه، افتخار شاگردیشان را داشتم، متشرکرم.  
از اساتید محترم آقایان دکتر **جواهريان** و دکتر **عبدالملکی** که زحمت داوری و بازخوانی پایان‌نامه را به  
عهده داشتند بسیار سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر **يوسف خايب** ریاست محترم دانشکده شیمی و آقای دکتر **بيژن نجفي** سرپرست محترم  
تحصیلات تکمیلی نیز نهایت تشکر را دارم.

مراتب سپاس صمیمانه خود را از خواهان و برادران عزیزم به ویژه مرضیه، سعید و نسرین دارم که در تمام  
مراحل تحصیل همواره مشوق و پشتیبان برایم بوده و با رهنماوهای ارزنده خود راهگشای اینجانب بوده‌اند.  
از تمام دوستام در آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر به خاطر کمک و هم‌فکری‌شان به خصوص خانم‌ها سلطانیان،  
میرکریمی، زراعت پیشه، مدنی، مسلمی، و آقایان دیناری، تیرگیر، شاهنگی، سید‌جمالی براتی، و حاتمی بی‌نهایت  
سپاسگزارم.

از هم‌اتاقی‌هایم سرکار خانم مهناز اسماعیلیان و زهرا غافری، دنیا ولی خانی و فاطمه راشدی که خاطرات خوبی  
را با هم در خوابگاه داشتیم صمیمانه تشکر کرده و برای این عزیزان آرزوی موفقیت و خوشبختی دارم.

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

ثمره تمام زندگی تحصیلی ام را در اوج ناقابلی تقدیم می کنم به:

## پدرم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی اش از کلمه ایثار

## مادرم

به پاس محبت‌های بی‌درباره که هر گز فروکش نمی‌کند

اگر چه از این اوراق بی‌بها مستغنیند.

## فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
.....	فهرست مطالب
.....	فهرست جداول
.....	فهرست شکل ها
.....	چکیده
.....	<b>فصل اول : مقدمه</b>
۱	۱- تاریخچه
۲	۲- انواع پلیمر
۳	۳- ساختار پلیمرها
۴	۴- فرایندهای پلیمر شدن
۵	۴-۱- پلیمر شدن تراکمی (مرحله‌ای)
۶	۵- شناسایی پلیمرها
۷	۱-۵-۱- جرم مولکولی
۸	۱-۶-۱- پلی استر
۹	۱-۶-۲- تاریخچه پلی استر
۱۰	۱-۶-۳- تهیه پلی استر
۱۱	۱-۶-۴- پلی استری شدن های توده در دمای بالا
۱۰	۱-۶-۵- پلی استری شدن مستقیم دی کربوکسیلیک اسید و دی ال (طرح ۵-۱):
۱۱	۱-۶-۶- پلیمر شدن تبادل استری:
۱۲	۱-۶-۷- استری شدن ایندریدها با دی ال ها
۱۱	۱-۶-۸- پلی استری شدن های غیر تعادلی
۱۲	۱-۶-۹- واکنش اسید کلرید- الکل
۱۳	۱-۶-۱۰- واکنش های محلول
۱۲	۱-۶-۱۱- واکنش های بین سطحی
۱۳	۱-۶-۱۲- فعال کردن منورهای اولیه برای تهیه استرها
۱۳	۱-۶-۱۳- ترکیب های فسفر
۱۴	۱-۶-۱۴- ترکیب های سولفور
۱۵	۱-۶-۱۵- $N,N$ -دی آلکیل کاربودیمیدها
۱۶	۱-۶-۱۶- کاربرد پلی استرها
۱۷	۱-۶-۱۷- ارتباط بین ساختار و خصوصیت در پلی استرها
۱۸	۱-۶-۱۸- ارتباط ساختار و دمای ذوب در پلی استر
۱۹	۱-۶-۱۹- تخریب حرارتی و گرمای اکسید شوندگی

۱۹.....	- واکنش های شیمیایی اتصالات استری	-۱-۳-۵-۶-۱
۲۰.....	- آمینواسید	-۱-۷-۱
۲۰.....	- تاریخچه	-۱-۷-۱
۲۱.....	- ساختار اسیدهای آمینه	-۱-۲-۷-۱
۲۱.....	- ایزومری در اسیدهای آمینه	-۱-۳-۷-۱
۲۱.....	- انواع اسیدهای آمینه	-۱-۴-۷-۱
۲۴.....	- کاربرد آمینو اسیدها	-۱-۵-۷-۱
۲۴.....	- پلیمرهای بر پایه آمینو اسید	-۱-۶-۷-۱
۲۵.....	- تیروسین	-۱-۷-۷-۱
۲۵.....	- طراحی و سنتز منورهای دی فلی مشتق شده از تیروسین	-۱-۸-۷-۱
۲۶.....	- خصوصیت پلیمرهای سنتز شده بر اساس تیروسین	-۱-۸-۷-۱
۲۸.....	- پلیمرهای فعال نوری	-۱-۸-۱
۲۹.....	- پلیمرشدن سنتزی نامتنازن	-۱-۸-۱
۲۹.....	- پلیمرشدن انتخابی مارپیچی	-۱-۸-۱
۲۹.....	- پلیمرشدن انانتوی انتخابی	-۱-۳-۸-۱
۳۰.....	- زیست تخریب پذیری پلیمرها	-۱-۹-۱
۳۱.....	- پلیمرهای سنتزی غیر تخریب پذیر	-۱-۹-۱
۳۱.....	- پلیمرهای تخریب پذیر	-۱-۲-۹-۱
۳۲.....	- روش های تخریب پلیمرهای زیست تخریب پذیر	-۱-۳-۹-۱
۳۲.....	- تخریب از طریق نور	-۱-۳-۹-۱
۳۲.....	- تخریب از طریق میکروبی	-۱-۲-۳-۹-۱
۳۲.....	- تخریب شیمیایی	-۱-۳-۳-۹-۱
۳۳.....	- کاربرد پلیمرهای سنتزی زیست تخریب پذیر	-۱-۴-۹-۱
۳۳.....	- سنتز پلیمرهای زیست تخریب پذیر	-۱-۵-۹-۱
۳۳.....	- عوامل موثر بر روی تخریب پذیری	-۱-۶-۹-۱
۳۴.....	- تخریب پلیمرها در خاک	-۱-۷-۹-۱
۳۴.....	- آنالیز حرارتی پلیمر	-۱-۱۰-۱
۳۴.....	- گرمای وزن سنجی (TGA)	-۱-۱۰-۱
۳۵.....	- نانو کامپوزیت های پلیمری	-۱-۱-۱
۳۶.....	- مزایای نانو کامپوزیت های پلیمری:	-۱-۱۱-۱
۳۶.....	- نانو تیتانیوم دی اکسید	-۱-۱۱-۱
۳۷.....	- روش های آنالیز نانو کامپوزیت ها	-۱-۱۱-۱
۴۰.....	هدف	

۴۱.....	فصل دوم : بخش تجربی .....
۴۱.....	۱-۲- دستگاهها و تجهیزات .....
۴۳.....	۲-۲- مواد اولیه (تهیه و خالص سازی).....
۴۳.....	۳-۲- ساخت مونومرهای دی اسید فعال نوری .....
۴۳.....	۱-۳-۲- سنتر مونومر -۵-(۳-فталیمیدیل بوتانویل آمینو) ایزوفتالیک اسید (۱۷).....
۴۵.....	۲-۳-۲- مشخصات مونومر -۵-(۴-متیل -۲-فталیمیدیل پتانویل آمینو) ایزوفتالیک اسید (۱۸).....
۴۶.....	۳-۳-۲- مشخصات مونومر -۳-(۳-متیل -۲-فталیمیدیل پتانویل آمینو) ایزوفتالیک اسید (۱۹).....
۴۷.....	۴-۳-۲- مشخصات مونومر -۳-(فینیل -۳-فталیمیدیل پروپانویل آمینو) ایزوفتالیک اسید (۲۰).....
۴۷.....	۴-۲- سنتر دی ال فعال نوری N <sup>-</sup> -(پایرومیلیتیک دی ایمیدو) بیس -L-تیروسین متیل استر (۲۶) [۸۸].....
۴۷.....	۱-۴-۲- سنتر متیل استر هیدرو کلرايد -L-تیروسین (۲۲).....
۴۸.....	۲-۴-۲- سنتر L-تیروسین متیل استر (۲۳).....
۴۸.....	۳-۴-۲- سنتر N <sup>-</sup> -(پایرومیلیتیک دی ایمیدو) بیس -L-تیروسین متیل استر (۲۶).....
۴۹.....	۲- بررسی خواص بیولوژیکی و زیست تخریب پذیری مونومرها .....
۴۹.....	۱-۵-۲- روش تست سمیت در محیط کشت قارچ .....
۴۹.....	۲-۵-۲- ارزیابی تجزیه پذیری در خاک .....
۵۰.....	۲- سنتر و شناسایی پلی استرایمیدهای فعال نوری جدید مشتق شده از -۵-(۳-فталیمیدیل بوتانویل آمینو) ایزوفتالیک اسید (۱۷) حاوی زنجیر جانبی کاپرال و دی ال N <sup>-</sup> -(پایرومیلیتیک دی ایمیدو) بیس -L-تیروسین متیل استر (۲۶) به روش ویلز-مایر.....
۵۱.....	۱-۶-۲- مشخصات طیفی پلی استرهای سنتری S (PEI) .....
۵۱.....	۷-۲- بررسی خواص بیولوژیکی و زیست تخریب پذیری پلی استرایمیدها .....
۵۲.....	۱-۷-۲- روش تست سمیت در محیط کشت قارچ .....
۵۲.....	۸-۲- تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری .....
۵۲.....	۱-۸-۲- تهیه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با γ-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) تحت شرایط امواج فرا صوت .....
۵۲.....	۲-۸-۲- تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی استرایمید و دی اکسید تیتانیوم (PEI/TiO <sub>2</sub> ) تحت تابش دهی فرا صوت .....
۵۳.....	فصل سوم : بحث و نتیجه گیری .....
۵۳.....	۱-۳- سنتر مونومر -۵-(۳-متیل -۲-فталیمیدیل بوتانوئیل آمینو) ایزوفتالیک اسید (۱۷).....
۵۳.....	۱-۱-۳- سنتر ترکیب -۳-متیل -۲-فталیمیدیل بوتانوئیک اسید (۱۵).....
۵۴.....	۲-۱-۳- سنتر ترکیب -۳-متیل -۲-فталیمیدیل بوتانوئیل کلرايد (۱۶).....
۵۵.....	۱-۳- سنتر مونومر -۵-(۳-متیل -۲-فталیمیدیل بوتانوئیل آمینو) ایزوفتالیک اسید (۱۷).....
۵۷.....	۲-۳- سنتر مونومر N <sup>-</sup> -(پایرومیلیتیک دی ایمیدو) بیس -L-تیروسین متیل استر (۲۶).....
۵۷.....	۱-۲-۳- سنتر ترکیب L-تیروسین متیل استر (۲۳).....
۵۷.....	۲-۲-۳- سنتر مونومر N <sup>-</sup> -(پایرومیلیتیک دی ایمیدو) بیس -(L-تیروسین متیل استر) (۲۶).....
۵۷.....	۳-۲-۳- سنتر مونومر N <sup>-</sup> -(پایرومیلیتیک دی ایمیدو) بیس -(L-تیروسین متیل استر) (۲۶).....

۳-۳-۱-۳-۳	بررسی سمیت مونومرها	۵۹
۳-۳-۲-۳-۳	بررسی تخریب پذیری مونومرها در خاک	۵۹
۴-۳-۲	واکنش‌های پلیمرشدن	۶۰
۱-۴-۳	شناسایی پلی استرایمیدها	۶۳
۲-۴-۳	خواص انحلالی پلی استرایمیدها	۶۴
۳-۴-۳	بررسی خواص حرارتی PEI ها	۶۵
۴-۴-۳	زیست تخریب پذیری پلی استرایمیدها	۶۵
۴-۴-۳-۱	روش ارزیابی سمیت در محیط کشت قارچ	۶۵
۵-۳	تهیه و شناسایی نانو کامپوزیت‌های پلی استرایمید و دی‌اکسید تیتانیوم (PE/TiO <sub>2</sub> ) تحت تابش امواج فرا صوت	۶۵
۱-۵-۳	تهیه پلی استرایمید	۶۵
۲-۵-۳	تهیه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با γ-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان(γ-APTES) تحت امواج فرا صوت	۶۶
۲-۵-۳	تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی استرایمید و دی‌اکسید تیتانیوم (PE/TiO <sub>2</sub> ) تحت تابش امواج فرا صوت	۶۶
۳-۵-۳	بررسی طیف IR-FT نانو ذرات اصلاح شده و نانو کامپوزیت	۶۷
۴-۵-۳	بررسی طیف سنجی پراش پرتو ایکس برای نانو کامپوزیت	۶۷
۵-۵-۳	بررسی مشاهدات SEM برای نانو کامپوزیت	۶۷
۶-۵-۳	بررسی طیف مرئی - فرابنفش برای نانو کامپوزیت	۶۸
۷-۵-۳	بررسی خواص حرارتی نانو کامپوزیت	۶۸
۶-۳	نتیجه‌گیری و آینده نگری	۶۸
	مراجع	۱۱۰

## فهرست جداول

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۷.....	جدول ۱-۱: کاربرد بعضی از پلی استرهاي ترموموپلاستیک
۱۷.....	جدول ۱-۲: تعدادی از پلی استرهاي تخریب پذیر
۵۴.....	جدول ۱-۳: آنالیز عنصری ترکیب ۱۴
۵۶.....	جدول ۲-۱: آنالیز عنصری دی اسید ۱۷
۵۹.....	جدول ۲-۲: آنالیز عنصری دی ال ۲۶
۶۰.....	جدول ۲-۳: بررسی فعالیت میکروبی در محیط خاک
۶۳.....	جدول ۳-۵: برخی خواص فیزیکی پلی استرایمیدها (PEI1-PEI4) سنتز شده
۶۴.....	جدول ۳-۶: آنالیز عنصری PEI1
۶۴.....	جدول ۳-۷: آنالیز عنصری PEI2
۶۴.....	جدول ۳-۸: حلالیت پلی استر ایمیدها
۶۵.....	جدول ۳-۹: خواص حرارتی پلی استرایمیدها
۶۸.....	جدول ۳-۱۰: خواص حرارتی نانو کامپوزیت های سنتزی

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۶۲.....	نمودار ۳-۱: بهینه کردن شرایط واکنش برای زمان.
۶۲.....	نمودار ۳-۲: بهینه کردن شرایط واکنش برای نسبت مولی تاسیل کلراید به دی اسید.
۷۰.....	شکل (۱-۳): طیف (KBr) FT-IR، دی اسید (۱۷).
۷۱.....	شکل (۲-۳): طیف ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، دی اسید (۱۷).
۷۲.....	شکل (۳-۳): طیف ( $^{13}\text{C-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، دی اسید (۱۷).
۷۳.....	شکل (۴-۳): طیف (KBr) FT-IR، دی اسید (۱۸).
۷۴.....	شکل (۵-۳): طیف (KBr) FT-IR، دی اسید (۱۹).
۷۵.....	شکل (۶-۳): طیف (KBr) FT-IR، دی اسید (۲۰).
۷۶.....	شکل (۷-۳): طیف (KBr) FT-IR، L-تیروسین (۲۱).
۷۷.....	شکل (۸-۳): طیف (KBr) FT-IR، L-تیروسین متیل استر (۲۳).
۷۸.....	شکل (۹-۳): طیف (KBr) FT-IR، دی ال (۲۶).
۷۹.....	شکل (۱۰-۳): طیف ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، دی ال (۲۶).
۸۰.....	شکل (۱۱-۳): طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، دی ال (۲۶).
۸۱.....	شکل (۱۲-۳): طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، دی ال (۲۶).
۸۲.....	شکل (۱۳-۳): طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، دی ال (۲۶).
۸۳.....	شکل (۱۴-۳): طیف ( $^{13}\text{C-NMR}$ ۱۲۵ MHz)، دی ال (۲۶).
۸۴.....	شکل (۱۵-۳): طیف بسط یافته ( $^{13}\text{C-NMR}$ ۱۲۵ MHz)، دی ال (۲۶).
۸۵.....	شکل (۱۶-۳): طیف بسط یافته ( $^{13}\text{C-NMR}$ ۱۲۵ MHz)، دی ال (۲۶).
۸۶.....	شکل (۱۷-۳): طیف بسط یافته ( $^{13}\text{C-NMR}$ ۱۲۵ MHz)، دی ال (۲۶).
۸۷.....	شکل (۱۸-۳): رشد قارچ های ساپروفیت روی توده پنج آمینو ایزو فتالیک اسید و دی اسید.
۸۸.....	شکل (۱۹-۳): رشد کلونی های قارچ و باکتری از عصاره خاک روی توده دی اسید.
۸۹.....	شکل (۲۰-۳): طیف (PEI۱) FT-IR (KBr).
۹۰.....	شکل (۲۱-۳): طیف (PEI۲) FT-IR (KBr).
۹۱.....	شکل (۲۲-۳): طیف (PEI۳) FT-IR (KBr).
۹۲.....	شکل (۲۳-۳): طیف (PEI۴) FT-IR (KBr).
۹۳.....	شکل (۲۴-۳): طیف ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، PEI۱.
۹۴.....	شکل (۲۵-۳): طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، PEI۱.
۹۵.....	شکل (۲۶-۳): طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، PEI۱.
۹۶.....	شکل (۲۷-۳): طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ ۵۰۰ MHz)، PEI۱.

۹۷.....	شکل (۲۸-۳): طیف ( $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz) PEI۲،
۹۸.....	شکل (۲۹-۳): طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz) PEI۲،
۹۹.....	شکل (۳۰-۳): طیف بسط یافته ( $^1\text{H-NMR}$ (۵۰۰ MHz) PEI۲،
۱۰۰.....	شکل (۳۱-۳): بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA) مربوط به ۱.....PEI۱
۱۰۱.....	شکل (۳۲-۳): بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA) مربوط به ۲.....PEI۲
۱۰۲.....	شکل (۳۳-۳): بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA) مربوط به ۳.....PEI۳
۱۰۳.....	شکل (۳۴-۳): بررسی پایداری حرارتی (منحنی TGA) مربوط به ۴.....PEI۴
۱۰۴.....	شکل (۳۵-۳): رشد قارچ های ساپروفیت روی توده پلی استر لوسین (راست) و پلی استر والین (چپ).
۱۰۵.....	شکل (۳۶-۳): طیف (KBr) FT-IR نانو کامپوزیت (PEI/TiO <sub>2</sub> )
۱۰۶.....	شکل (۳۷-۳): طیف XRD پلی استر ایمید و نانو کامپوزیت ۱۰٪.
۱۰۷.....	شکل (۳۸-۳): طیف SEM پلی استر ایمید و نانو کامپوزیت
۱۰۸.....	شکل (۳۹-۳): طیف Uv نانوذرات و نانو کامپوزیت
۱۰۹.....	شکل (۴۰-۳): آنالیز حرارتی درصدهای مختلف نانو کامپوزیت

## چکیده

در طی این تحقیق، برای نخستین بار سری جدیدی از پلی استرایمیدهای فعال نوری جدید حاوی قطعات آمینو اسید مختلف هم در زنجیر اصلی و هم در زنجیر جانبی به روش پلیمرشدن تراکمی مستقیم سنتز شدند. برای این منظور مونومرهای فعال نوری به گونه‌ایی تهیه شدند که باعث برهم زدن نظم و اجتماع زنجیرها در پلی استرایمیدهای حاصله شدند و این منجر به حلالیت خوب آنها در حلال‌های آلی شد. در ابتدا مونومر دی‌ال آروماتیک و چهار مونومر دی‌اسید کاپرال در چندین مرحله با راندمان و خلوص بالا سنتز شدند. ساختار شیمیایی و خلوص این ترکیبات با روش‌های مختلف طیف‌سنجدی مانند FT-IR، H-NMR، C-NMR، آنالیز عنصری و نیز چرخش ویژه مورد تأیید قرار گرفت. با به کار بردن شرایط واکنش یامازاکی-هیگاشی و استفاده از معرف متراکم کننده TsCl/DMF/Py پلی استرایمیدهای جدید حاصل از مونومرهای دی‌اسید و دی‌ال سنتز شدند. راندمان‌های خوب و زمان واکنش کوتاه از مشخصه‌های مهم این روش می‌باشدند. ساختار شیمیایی برخی از پلیمرهای تهیه شده با استفاده از طیف‌سنجدی FT-IR و H-NMR و آنالیز عنصری شناسایی گردید. گرانروی ذاتی این پلیمرها در محدوده  $0.35\text{--}0.33\text{ g/L}$  می‌باشد و پایداری حرارتی نسبتاً خوبی را نشان می‌دهند. پلی استرایمیدهای حاصل به دلیل حضور قطعه‌ی آمینو اسید در ساختار خود نه تنها چرخش نوری از خود نشان دادند، بلکه دارای خاصیت زیست‌سازگاری و زیست‌تخربی‌پذیری هم شدند. برای این منظور زیست‌تخربی پذیری پلیمرها با قرار دادن آنها در محیط بیولوژیکی مورد بررسی قرار گرفت. در طول این مدت عوامل بیولوژیکی مثل باکتری، قارچ و آنزیم‌ها ماده پلیمری را به عنوان غذا مصرف کرده، که باعث تغییرات در سطح نمونه شد که این تغییرات به همراه رشد و طبیعت میکرواورگانیسم‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. اطلاعات بدست آمده زیست‌تخربی پذیری این ترکیبات به اثبات رسانید.

در بخش دوم پژوهه، از پلی استرایمیدهای سنتز شده در مرحله اول برای ساختن نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات تیتانیوم دی‌اسید استفاده شد. به منظور پراکندگی مناسب نانوذرات از معرف کوپل-کننده ۷-آمینو پروپیل تری‌اتوکسی سیلان به منظور کپسوله کردن نانوذرات استفاده شد. ساختار نانوکامپوزیت‌های سنتزی با استفاده از طیف‌سنجدی UV, XRD, FT-IR, TGA و تصاویر SEM نشان دهنده یکنواخت بودن ترکیب‌های ایجاد شده می‌باشدند. **واژه‌های کلیدی:** پلیمرهای فعال نوری، پلیمرشدن تراکمی، آمینو اسید، زیست‌تخربی‌پذیری، نانوکامپوزیت، تیتانیوم دی‌اسید

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- تاریخچه

بشر اولین کسی نبود که به پتانسیل بسیار زیاد مولکول‌های با زنجیره طولانی پی برد. میلیون‌ها سال پیش طبیعت ماکرومولکول‌ها را برای اهداف زیادی ایجاد کرده است. به عنوان مثال سلولز را می‌توان نام برد که مسئول شکل و پایداری برگ‌های نازک یونجه و حتی بزرگ‌ترین درخت‌ها در طوفان‌های شدید می‌باشد. طبیعت از این نکته که تبدیل مولکول‌های کوچک به مولکول‌هایی با جرم مولکولی بالاتر، حلالیت را تغییر می‌دهد، برای ذخیره انرژی استفاده می‌کند، برای مثال می‌توان تبدیل شکر به نشاسته<sup>۱</sup> یا گلیکوژن<sup>۲</sup> را نام برد. علاوه بر این فیلم‌ها و الیاف پلیمری نازک در طبیعت به میزان زیادی به کار برد می‌شود، به این صورت که عنکبوت آن را برای شکار حشرات، کرم ابریشم برای ساختن پیله، پرنده‌گان برای ساختن پروپستانداران برای پوستشان استفاده می‌کنند. ولی مهمترین استفاده طبیعت از پلیمر برای ذخیره اطلاعات مهم زندگی بوسیله‌ی پلیمر(دی‌اکسی‌ریبونوکلئیک اسید)<sup>۳</sup> می‌باشد [۱]. پلیمر ماده‌ای است که شامل حداقل چند صد اتم متصل به هم در یک زنجیره می‌باشد و جرم مولکولی بالای دارد. داشتن چنین آرایشی در مولکول منجر به خصوصیاتی کاملاً متفاوت نسبت به مواد دارای وزن مولکولی کم می‌شود.

1. Starch

2. Glycogen

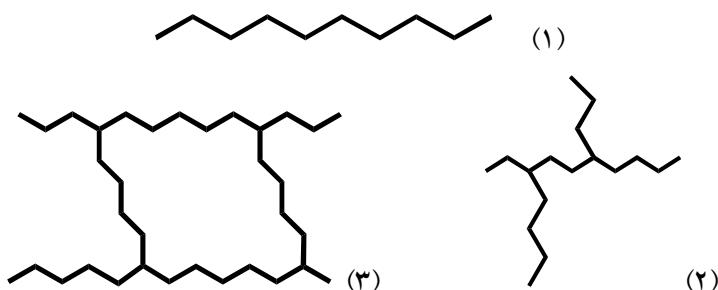
3. Deoxyribonucleic Acide (DNA)

## ۲-۱- انواع پلیمر

در یک طبقه بندی پلیمرها بر اساس موقعیت شیمیایی طبقه بندی می‌شوند، وقتی پلیمر تنها شامل کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن، هالوژن و فسفر باشد این پلیمر، پلیمر آلی نامیده می‌شود. اگر علاوه بر عناصر فوق، پلیمر دارای فلز یا کربن آزاد در زنجیره باشد به طوری که استخلاف عرضی معدنی داشته باشد، مثل پلی سیلوکسان، پلی سیلان، پلی فسفازون و غیره چنین پلیمرهایی پلیمرهای آلی فلزی یا هیریدی نامیده می‌شوند، سرانجام اگر پلیمرها هیچ کربنی نداشته باشند، مثل پلی سولفور، چنین پلیمرهایی، پلیمرهای معدنی نامیده می‌شوند. پلیمرها نمی‌توانند هر سه حالت فیزیکی جامد، مایع و گاز را داشته باشند. بیشتر پلیمرها قبل از اینکه به جوش آیند تخریب می‌شوند و یا پلیمرهای دارای اتصال عرضی قبل از اینکه ذوب شوند تخریب می‌شوند. بر اساس این خصوصیت، پلیمرها به صورت گرمانرم<sup>۱</sup>، گرماسخت<sup>۲</sup>، لاستیک<sup>۳</sup> و الاستومرهای ترمoplastیک می‌باشند [۲].

## ۳-۱- ساختار پلیمرها

پلیمرها می‌توانند به صورت خطی، شاخه دار (دارای شاخه جانبی) و یا دارای اتصالات عرضی (اتصال یک زنجیره به زنجیره دیگر) باشند (طرح ۱-۱) [۱].



طرح ۱-۱: (۱) پلیمر خطی، (۲) شاخه دار، (۳) دارای اتصالات عرضی [۱]

## ۴-۱- فرایندهای پلیمر شدن

به طور کلی پلیمرها به دو گروه اصلی پلیمرهای افزایشی<sup>۴</sup> و تراکمی<sup>۵</sup> طبقه بندی می‌شوند. این طبقه بندی ابتدا توسط کاروتز<sup>۶</sup> در سال ۱۹۲۹ میلادی صورت گرفت که اساس آن ترکیب و ساختار پلیمر می‌باشد. سپس در سال ۱۹۵۰ میلادی توسط مارک<sup>۷</sup> این تقسیم بندی اصلاح و به دو دسته پلیمر شدن زنجیری<sup>۱</sup> و مرحله‌ای<sup>۲</sup> که اساس آن

1. Thermoplastic

2. Thermoset

3. Rubber

4. Polyaddition

5. Polycondensation

6. Carothers

7. Mark

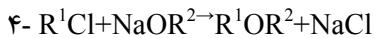
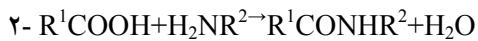
مکانیسم واکنش پلیمری است، تبدیل شد [۳ و ۴].

باید توجه داشت که روش‌های پلیمر شدن متفاوت ممکن است تفاوتها بی در وزن مولکولی، شیمی فضایی و یا شاخه‌ای شدن زنجیر اصلی ایجاد کنند ولی در خواص طیف‌سنگی و تجزیه‌ی عنصری پلیمرهای تولید شده، تفاوتی ایجاد نخواهد کرد [۴].

مدت زمان لازم جهت رشد کامل اندازه‌ی مولکولهای پلیمر اساس تفاوت در پلیمر شدن مرحله‌ای و زنجیری خواهد بود. پلیمر شدن مرحله‌ای از طریق واکنش مرحله به مرحله گروههای عاملی واکنش دهنده‌ها پیشرفت می‌کنند، به طوریکه در چنین واکنشهایی اندازه‌ی پلیمر با سرعت نسبتاً کند افزایش می‌یابد. خاتمه‌ی واکنش، رسیدن به مولکولهایی بزرگ حاوی تعداد زیادی از مولکولهای منومر خواهد بود. در حالت اخیر تقریباً پس از شروع واکنش، خیلی سریع مولکولهای کامل و هم اندازه‌ی پلیمر حاصل می‌شوند.

#### ۱-۴-۱-پلیمر شدن تراکمی (مرحله‌ای)

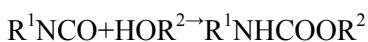
پلیمر شدن تراکمی برای فرایند تولید ماکرومولکول از اتصال مولکولهای کوچک با یکدیگر به کار می‌رود. واژه واکنش‌های تراکمی از همان زمان‌های اولیه علم شیمی وجود داشته است. مثال‌های رایج چنین واکنش‌هایی در علم پلیمر به صورت طرح (۲-۱) می‌باشند:



$R^1, R^2 = Alkyl$  or aryl groups

طرح ۱-۲: مثال‌هایی از واکنش تراکمی [۵].

مشاهده می‌کنیم که در تمام واکنش‌های بالا یک محصول جانبی خارج می‌شود. البته در واکنش‌های تراکمی همیشه خارج شدن یک مولکول کوچک الزامی نیست (طرح ۱-۳).



طرح ۱-۳: نمونه‌ای از یک واکنش تراکمی بدون خارج شدن مولکول کوچک به عنوان محصول جانبی

پلیمر شدن تراکمی به دو دسته‌ی کلی پلیمر شدن تراکمی مستقیم<sup>۳</sup> و تراکمی غیرمستقیم<sup>۴</sup> طبقه‌بندی می‌شود [۶]. در سنتز بعضی از پلیمرهای تراکمی از جمله پلی‌استرها و پلی‌آمیدها به روش پلیمر شدن تراکمی غیرمستقیم،

1. Chain Growth Polymerization
2. Step Growth Polymerization
3. Direct Polycondensation
4. Indirect Polycondensation

دی اسید کلریدها یکی از رایج ترین منومرهای مورد استفاده می باشند، اما به دلیل فعالیت بسیار بالا و هیدورلیز شدن بسیار سریع، محدودیت هایی در تهیه و نگهداری آنها وجود دارد. علاوه بر این، فعالیت بالای این منومرهای منجر به انجام واکنش های جانبی می شود که این واکنش ها به تشکیل پلیمرهایی با وزن مولکولی پایین منجر می شوند. یکی از روش های رفع این مشکل، استفاده از دی کربو کسیلیک اسیدها برای تشکیل پلیمر در دمای بالا و با سرعت بالاست که به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم انجام می شود. پلیمر شدن تراکمی مستقیم با استفاده از معروفهای متراکم کننده<sup>۱</sup> برای فعالسازی دی کربو کسیلیک اسیدها با تولید و مصرف همزمان و سپس تراکم تحت شرایط ملایم انجام می گردد [۷].

#### ۱-۵- شناسایی پلیمرها

برای شناسایی ترکیبات با وزن مولکولی کم، کافی است که تعداد محدودی خصوصیت های فیزیکی و شیمیایی مثل نقطه ذوب، نقطه جوش، زاویه چرخش نوری، شاخص بازتاب و غیره را مورد بررسی قرار دهیم. اگر دو نمونه که دارای وزن مولکولی کم هستند در این خصوصیات یکسان باشند، آن دو نمونه یکسان هستند. شناسایی پلیمرها به طور قابل ملاحظه ای سخت تر است. به خاطر نیروهای بین مولکولی بالا، پلیمرها تبخیر پذیر نیستند، مگر اینکه تخریب شوند و به خاطر همین نمی توان برای آنها نقطه جوش در نظر گرفت. از طرفی نقطه ذوب بعضی از پلیمرهای کریستالی معمولاً دقیق نیست و یا پلیمرهای آمورف<sup>۲</sup> معمولاً اول نرم می شوند و سپس تخریب می شوند، علاوه بر این برای آنالیز عنصری پلیمر، اطلاعات دیگری مثل حلایت، ویسکوزیته محلول، متوسط وزن مولکولی و درجه کریستالی باید مشخص شود.

اساسی ترین مشکلی که در مواد پلیمری وجود دارد این است که برخلاف کوچک مولکولها آنها نمی توانند در یک حالت یکنواخت ساختاری و مولکولی قرار گیرند و تا این زمان بیشتر احتمالات برای تعیین ساختار و اندازه پلیمر نسبی می باشد و نتایج متوسط را به ما می دهد. از آنجا که خصوصیت های پلیمر به میزان قابل توجهی تحت تاثیر تغییرات کوچک در مولکول می باشد و این به نوبه ای خود به شرایط واکنش بستگی دارد، لازم است هنگام گزارش داده ها برای شناسایی پلیمر، نه تنها نوع اندازه گیری وزن مولکولی از طریق گروه انتها (یا)، بلکه حتی نوع تهیه پلیمر (مثل پلیمر شدن با یک کاتالیست آلی-فلزی در دمای  $20^{\circ}\text{C}$ ) باید ذکر شود. در زیر بعضی از خواص مهم پلیمرها و روش های شناسایی آنها آمده است [۱].

الف) ترکیب و ساختار پلیمر: عواملی که در ساختار و ترکیب پلیمر اهمیت دارند، خود به روش های مختلف اندازه گیری می شوند:

ترکیب شیمیایی: برای بدست آوردن ترکیب شیمیایی پلیمر و کوپلیمرها، می توان از آنالیز عنصری<sup>۳</sup>، طیف

1. Condensing Agent

2. Amorph

3. Elemental Analysis

مادون قرمز<sup>۱</sup> (FT-IR)، طیف رزونانس مغناطیسی هسته<sup>۲</sup> (NMR)، اسپکتروسکوپی جرمی و پیرولیز<sup>۳</sup> استفاده کرد. ویسکوزیته محلول، ویسکوزیته مذاب و انتشار نور<sup>۴</sup> تکنیک‌هایی هستند که برای بررسی شاخه‌دار بودن پلیمر استفاده می‌شوند.

اتصالات عرضی با استفاده از روش‌های ویسکوزیته محلول، ویسکوزیته مذاب و ضریب الاستیکی<sup>۵</sup> مورد بررسی قرار می‌گیرد.

ایزومرهای سیس و ترانس و نظم فضایی توسط روش‌های اسپکتروسکوپی تعیین می‌شوند.

فعالیت نوری، شاخص انعکاس و ناحیه بلور مایع به ترتیب بوسیله پلاریمتر، انعکاس‌سنجدی<sup>۶</sup> و پراش اشعه ایکس<sup>۷</sup> اندازه‌گیری می‌شود.

ب) وزن‌مولکولی: برای مشخص کردن وزن‌مولکولی روش‌های مطلق و روش‌های نسبی وجود دارد. از روش‌های مطلق می‌توان آنالیز گروه انتهایی، اسمومتري غشایی<sup>۸</sup>، اسمومتري فشار بخار<sup>۹</sup>، اسپکتروسکوپی جرمی و از روش‌های نسبی می‌توان ویسکوزیته محلول<sup>۱۰</sup>، ویسکوزیته مذاب<sup>۱۱</sup> و کروماتوگرافی اندازه طردی<sup>۱۲</sup> را نام برد.

ج) ابعاد زنجیره: ابعاد زنجیره در پلیمرها را می‌توان از طریق ویسکوزیته محلول، اندازه‌گیری رسوب تشکیل شده و پراش اشعه X بدست آورد.

د) خصوصیات توده: برای بدست آوردن خصوصیات توده به صورت زیر عمل می‌شود:

دانسیته بوسیله تکنیک پیکنومتر<sup>۱۳</sup> یا روش غوطه ور سازی<sup>۱۴</sup> تعیین می‌شود.

▪ کریستالیته و دمای ذوب کریستال از طریق گرماسنجدی روبشی تفاضلی (DSC)<sup>۱۵</sup> و دمای انتقال شیشه

(T<sub>g</sub>) بوسیله‌ی تجزیه‌ی گرمایی تفاضلی (DTA)<sup>۱۶</sup> و گرماسنجدی روبشی تفاضلی تعیین می‌شود.

▪ خصوصیات سطح از طریق میکروسکوپی الکترونی رویشی<sup>۱۷</sup>، اندازه‌گیری زاویه تماس<sup>۱۸</sup> و طیف‌سنجدی

انعکاس کلی کاهش یافته<sup>۱۹</sup> (ATR) بدست می‌آید.

1. Inferrared Spectroscopy
2. Neuclear Magnetic Resonanse
3. Pyrolysis
4. Light Scattering
5. Modulus of Elasticity
6. Refractometry
7. X-ray Scattering
8. Membrane Osmometry
9. Vaper Pressure Osmometry
10. Solution Viscosity
11. Melt Viscosity
12. Size Exclusion Chromatography
13. Pyknometer Technique
14. Flotation Method
15. Differential Scanning Calorimetry
16. Diffrential Thermal Analysis
17. Scanning Electron Microscopy
18. Contact Angle Measurement
19. Attenuated Total Reflectauce Spectroscopy

## ۱-۵-۱- جرم مولکولی

جرم مولکولی پلیمرها یکی از عواملی است که تاثیر زیادی روی حلالیت، ویسکوزیته مذاب، فرآیندپذیری و خصوصیات مکانیکی پلیمر دارد، لذا ضروری است تا روشی جهت تشخیص آن داشته باشیم.

تعیین وزن مولکولی پلیمرها به طور قابل ملاحظه به دو علت عمدۀ بسیار پیچیده‌تر است. اول اینکه در فرایند پلیمر شدن، رشد تمام زنجیره‌های در حال رشد به طور یکسان غیر ممکن است، بنابراین باید میانگین وزن مولکولی را در نظر گرفت. (برخی از پلیمرهای طبیعی به ویژه آنها که وزن‌های مولکولی مشخص دارند از این قائده مستثنی می‌باشند). دوم اینکه، تکنیک‌هایی مانند کاهش نقطه انجماد، افزایش نقطه جوش و تیتراسیون فقط برای پلیمرهای با وزن مولکولی کم قابل استفاده می‌باشد.

تکنیک‌هایی که برای تعیین وزن مولکولی پلیمر استفاده می‌شوند بیشتر شامل اسمو متري پخش نور می‌باشد. ولی امروزه راحت‌ترین روشی که برای اندازه‌گیری وزن مولکولی پلیمر به کار می‌رود، شامل اندازه‌گیری ویسکوزیته محلول می‌باشد.

با استفاده از آنالیز گروه انتهاهی هم می‌توان وزن مولکولی پلیمرهایی که دارای گروه انتهاهی هستند را بدست آورد. اگر ماکرومولکول در یک نمونه پلیمری شامل گروههای انتهاهی باشد، به طوری که این گروههای انتهاهی به طور کیفی و کمی تشخیص داده شوند و از طرفی وزن مولکولی ماکرومولکول زیاد نباشد (کمتر از  $5 \times 10^5 \text{ g/mol}$ )، متوسط وزن مولکولی را می‌توان بدست آورد. در اینجا باید روش‌های تجزیه‌ای خیلی دقیق و ویژه به کار برده شوند زیرا گروه انتهاهی کسر کوچکی از ماکرومولکول (کمتر از ۰٪/۵) می‌باشد. برخی از روش‌های رایج تعیین گروههای انتهاهی عبارتند از [۴]:

الف) تیتر کردن با استفاده از معرف‌ها: تکنیک‌های پتانسیومتری که مهمترین آنها پتانسیومتری pH است برای این منظور استفاده می‌شوند.

ب) آنالیز عنصری گروههای انتهاهی ویژه (برای مثال آنالیز هالوژن، هنگامی که پارا دی برمو بنزوئیل پروکسید به عنوان آغازگر در واکنش‌های رادیکالی استفاده می‌شود).

ج) روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز و فرابنفش برای زمانی که یک گروه انتهاهی با یک کروموفور قابل جذب وجود داشته باشد.

د) استفاده از تکنیک‌های طیف سنجی مغناطیس هسته (NMR)، مخصوصاً برای پلیمرهایی که از واکنش‌های پلیمرشدن مرحله‌ای بوجود می‌آیند.

در کاربرد آنالیز گروه انتهاهی نمی‌توان پلیمرهای شاخه‌دار به کار برد، مگر اینکه تعداد شاخه‌ها با دقت کافی شمرده شده باشد. در یک پلیمر خطی گروههای انتهاهی به اندازه دو برابر مولکول‌های پلیمر می‌باشد ولی اگر تنها یک گروه قابل شناخت و اندازه‌گیری باشد، تعداد این نوع برابر با تعداد مولکول‌های پلیمر می‌باشد. این روش تنها زمانی بکار گرفته می‌شود که مکانیسم مرحله شروع و مرحله پایانی پلیمرشدن در کشده باشد [۸].

آنالیز گروه انتهاهی برای هر دو گروه ماکرومولکول‌های حاصل از پلیمرشدن مرحله‌ای و رادیکالی به کار برد