

دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده‌ی علوم

گروه آموزشی شیمی

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی شیمی گرایش آلی

عنوان:

پلیمرهای هتاریل-آزویی بر پایه پیرازولون با ساختار ابر شاخه ای در مقیاس

نانو: سنتز، شناسایی و بررسی خواص اسپکتروسکوپی و پلیمری

استاد راهنما:

محمد رضا زمانلو

اساتید مشاور:

یعقوب منصوری

پژوهشگر:

ناصر فتاحی

شهریور 1394

عنوان: پلیمرهای هتاریل-آزویی بر پایه پیرازولون با ساختار ابر شاخه ای در مقیاس نانو: سنتز، شناسایی و بررسی خواص اسپکتروسکوپی	
استاد (اساتید) راهنما: دکتر محمد رضا زمانلو استاد (اساتید) مشاور: دکتر یعقوب منصوری	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی	گرایش: آلی دانشگاه: محقق اردبیلی تاریخ دفاع: 94/6/31 تعداد صفحات: 104
چکیده: رنگ‌های آزوی هتروسیکلی نسبت به رنگ‌های بنزنوئیدی دارای مزایایی مانند امکان دسترسی به ساختارهای توتومری بیشتر و لذا اصلاح پذیر بودن ساختار و قابلیت کئوردیناسیون بهتر می‌باشند. لذا کنترل بهتر خواص جذبی نوری و پایداری نوری و اکسایشی را می‌توان برای چنین ساختارهایی انتظار داشت. وارد کردن چنین گروه‌های رنگزا در ساختارهای پلیمری از نوع ابرشاخه‌ای می‌تواند خواص بهبود یافته‌ای ناشی از ترکیب خواص رنگی و پلیمری را ایجاد کند. در ادامه کارهای گذشته، در این پروژه سنتز پلیمرهای ابرشاخه‌ای حاوی رنگ آزوی هتروسیکلی از مونومر با نوع A ₂ B گزارش می‌شود. سنتز مونومر طی سه مرحله، واکنش دیازوتاسیون، کوپل شدن آزو و سپس بسته شدن حلقه پیرازولون انجام شد. شناسایی و بررسی ساختار ترکیب حدواسط و مونومر با استفاده از روشهای طیف‌سنجی IR, NMR و Mass انجام گرفت. سپس واکنش‌های پلیمر شدن خود تراکمی مونومر جهت تشکیل پلیمر با ساختار ابرشاخه‌ای انجام گرفت. شرایط واکنش طوری تنظیم شد که محصول با ابعاد نانومتری یکنواخت بدست آمد. پس از آن با واکنش استری شدن گروه‌های سطحی با دی اتیلن گلیکول مونو متیل اتر، اصلاح گروه‌های پایانی انجام گرفت. با توجه به وجود گروه‌های کربوکسیلیک در محیط پیرامونی ذرات پلیمری اولیه و حذف آنها طی واکنش اصلاحی، امکان وقوع پدیده تجمع در هر دو پلیمر بررسی شد. با استفاده از روشهای طیف‌سنجی IR و NMR شناسایی پلیمرها انجام گرفته و برخی از خواص فیزیکی آنها شامل گرانیروی و خواص گرمایی بررسی شدند.	
کلیدواژه‌ها: پلیمر ابر شاخه، رنگ هتاریل آزو، پیرازولون، پلیمریزاسیون تراکمی، تجمع	

فصل اول: مقدمه

1-1 پلیمرهای ابرشاخه.....	2
1-1-1 مقدمه‌ای بر پلیمرهای ابرشاخه.....	2
1-1-2 سنتز و ویژگی‌های ساختاری پلیمرهای ابرشاخه.....	4
1-2 ویژگی‌های پلیمرهای ابرشاخه.....	6
1-2-1 ویژگی‌های حرارتی و مکانیکی.....	6
1-2-2 انحلال پذیری.....	7
1-1-4-3 گرانروی.....	7
1-3 پلی آمیدهای ابر شاخه‌ی.....	8
1-3-1 پلی آمیدهای ابر شاخه‌ای آروماتیک.....	8
1-3-2 پلی آمیدهای ابر شاخه‌ی آلیفاتیک.....	10
1-4 خودآرایی پلیمرهای ابرشاخه.....	11
1-4-1 خودآرایی در محلول.....	11
1-4-1-1 خودآرایی در مقیاس ماکروسکوپی.....	12
1-4-1-2 خودآرایی در مقیاس مزوسکوپی.....	13
1-4-1-3 خودآرایی در مقیاس میکروسکوپی.....	15
1-4-2 خودآرایی بین سطحی.....	15
1-4-3 خودآرایی ترکیبی.....	16
1-5 رنگ‌های آزو.....	17
1-5-1 روش‌های مختلف سنتز رنگ‌های آزو.....	17
1-5-1-1 دیازودار کردن مستقیم آمین آروماتیک.....	17
1-5-1-2 دیازو دار کردن غیر مستقیم.....	18
1-5-1-3 دیازودار کردن در حلال‌های آلی.....	19
1-5-2 خواص رنگ‌های آزو.....	20
1-5-3 رنگ‌های آزوی هتروسیکلی.....	21
1-5-4 پلیمرهای آزویی و خواص آن‌ها.....	22
1-5-4-1 اصلاح و بهبود خواص پلیمرهای آزویی.....	24
1-5-4-1-1 افزایش انحلال پذیری پلی آمیدها از طریق روش یونیزاسیون.....	24
1-5-4-1-2 تهیه مواد هیبرید سیلیکا/ پلیمر به منظور افزایش پایداری حرارتی.....	25

3-1-4-5-1 وارد کردن گروه‌های حجیم آویزان در زنجیره فرعی و یا زنجیره اصلی پلیمر.....26

فصل دوم: بخش تجربی

- 2-1-2 دستگاه‌ها و تجهیزات.....29
- 2-1-1 مواد شیمیایی.....30
- 2-1-2 خالص سازی مواد.....30
- 2-2 سنتز و شناسایی متیل پارا- آمینو بنزوات (ترکیب 1).....30
- 2-3 سنتز و شناسایی پارا- آمینو بنزوئیدرازید (ترکیب 2).....31
- 2-4 سنتز و شناسایی رنگ اولیه 3- اتیل (5- ایزوفتالیک اسید) هیدرازونو- 3- اوکسو بوتیرات (ترکیب III).....31
- 2-5 سنتز و شناسایی رنگ مونومر 2- [1- (4- آمینو بنزوئیل)]- 5- متیل- 4- [2- (ایزوفتالیک اسید) هیدرازینیلیدین]-.....31
- 2-4 دی هیدرو- 3- پیرازول- اون (ترکیب IV).....33
- 2-6 خود پلیمریزاسیون مونومر AB₂ جهت دستیابی به شرایط بهینه (HBPA-COOH).....34
- 2-7 اصلاح پلیمر ابرشاخه.....35
- 2-8 اندازه گیری گرانشی پلیمرها.....36
- 2-9 مطالعه‌ی رفتار حرارتی پلیمرها.....36
- 2-10 بررسی‌های اسپکتروسکوپی.....37
- 2-11 بررسی انحلال پذیری پلیمرها.....37

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- 3-1 مقدمه.....39
- 3-2 تهیه و شناسایی [5- (1- اتوکسی- او3- دی اوکسوبوتان- 2- ایل) دیازو بنزیل] ایزوفتالیک اسید [III].....39
- 3-2-1 خواص اسپکتروسکوپی جذبی ترکیب (III).....41
- 3-3 تهیه و شناسایی ترکیب مونومر [5- (4- آمینو بنزوئیل)- 3- متیل- 5- اوکسو- 4 و 5- دی هیدرو- H1- پیرازول-.....41
- 4- ایل) دیازنیل] ایزوفتالیک اسید [IV].....45
- 3-3-1 خواص اسپکتروسکوپی جذبی ترکیب (IV).....48
- 3-4 تعیین شرایط بهینه واکنش پلیمری شدن برای تهیه پلی‌اسید ابر شاخه.....51
- 3-5 تهیه پلی‌اسید ابرشاخه‌ای (HBPA).....52
- 3-5-1 شناسایی طیفی پلی‌اسید سنتز شده.....53
- 3-6 اصلاح پلی‌اسید ابرشاخه.....53
- 3-7 بررسی خواص پلیمرهای سنتز شده.....55
- 3-7-1 بررسی حلالیت پلیمرهای سنتز شده.....55
- 3-7-2 گرانشی درونی پلیمرهای سنتز شده.....55
- 3-7-3 بررسی ساختار ریخت شناسی و تجمع پلیمرهای سنتز شده در محیط‌های آبی.....61

64 3-7-4 بررسی پایداری حرارتی پلیمرهای ابرشاخه‌ای سنتز شده
65 نتیجه‌گیری
65 نظریات و پیشنهادات
66 فهرست منابع و مأخذ
	پیوست‌ها و
71 ضمائم

جدول (3-1): ماکزیمم طول موج‌های جذبی ترکیب III در نسبت حلال مختلف کلروفرم و DMSO با غلظت 2×10^{-5} مولار	43
جدول (3-2): ماکزیمم طول موج‌های جذبی رنگ آزو در pHهای مختلف با غلظت حدود 2×10^{-5} مولار	44
جدول (3-3): ماکزیمم طول موج‌های جذبی ترکیب IV در نسبت حلال مختلف با غلظت حدود 2×10^{-5} مولار	50
جدول (3-4): خواص انحلال‌پذیری مونومر، ترکیب IV	51
جدول (3-5): بررسی اثر زمان و دمای واکنش پلیمریزاسیون روی راندمان و مورفولوژی پلیمر	52
جدول (3-6): خواص انحلال‌پذیری پلیمرهای سنتز شده در انواع حلال‌ها	56
جدول (3-7): نتایج گرانیروی درونی پلی‌اسید ابرشاخه در غلظت‌های مختلف در حلال DMF	57
جدول (3-8): نتایج گرانیروی درونی پلی‌اسید ابرشاخه در غلظت‌های مختلف در محلول NaOH	59
جدول (3-9): نتایج تجربی بررسی اثر دما بر گرانیروی درونی پلی‌اسید ابرشاخه در حلال DMF	59
جدول (3-10): نتایج تجربی بررسی اثر دما بر گرانیروی درونی پلی‌اسید ابرشاخه در حلال DMF	60
جدول (3-11): نتایج گرانیروی درونی پلی‌اسید اصلاح شده در غلظت‌های مختلف در حلال DMF	60
جدول (3-12): نتایج خواص گرمایی پلیمرهای سنتز شده و مونومر	64

فهرست شکل‌ها

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل (4-1): طیف FT-IR ترکیب III در پودر KBr	71
شکل (4-2): طیف FT-IR مونومر ترکیب IV در پودر KBr	72
شکل (4-3): طیف FT-IR پلی‌اسید ابرشاخه در پودر KBr	73
شکل (4-4): طیف FT-IR پلی‌اسید اصلاح شده به صورت لایه نازک روی قرص NaCl	74
شکل (4-5): طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ (400MHz) ترکیب III در حلال DMSO- d6	75
شکل (4-6): طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ (400MHz) مونومر (ترکیب IV) در حلال DMSO- d6	76
شکل (7-4): طیف $^{13}\text{C NMR}$ (100MHz) مونومر (ترکیب IV) در حلال DMSO- d6	77
شکل (4-8): طیف جرمی ترکیب (IV)	78
شکل (4-9): طیف جرمی ترکیب (IV)	79
شکل (10-4): طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ (400MHz) مونومر (ترکیب IV) در حلال DMSO- d6 و در حضور D_2O	80
شکل (4-11): الف) - تصاویر با بزرگنمایی 10000 برابر SEM از نمونه پودری پلی‌اسید تهیه شده در زمان 6 ساعت و دمای 80°C ب) - تصویر SEM با بزرگنمایی 50000 برابر از نمونه پودری پلی‌اسید تهیه شده در زمان 6 ساعت و دمای 80°C	81
شکل (4-12): الف) - تصویر با بزرگنمایی 50000 برابر SEM از نمونه تعلیق شده در آب بر روی لام از پلی‌اسید تهیه شده در شرایط بهینه، زمان 6 ساعت و دمای 80°C ب) تصویر با بزرگنمایی 10000 برابر SEM از نمونه پودری پلی‌اسید تهیه شده در زمان 6 ساعت و دمای 100°C	82
شکل (4-13): الف) - تصویر با بزرگنمایی 50000 برابر SEM از نمونه پودری پلی‌اسید تهیه شده در زمان 6 ساعت و دمای 100°C ب) تصویر SEM با بزرگنمایی 50000 برابر از نمونه تعلیق شده در آب بر روی لام از پلی‌اسید اصلاح شده	83
شکل (4-14): تصاویر SEM با بزرگنمایی 50000 برابر از الف) - نمونه تهیه شده در $\text{pH}=2$ ب) - نمونه تهیه شده در $\text{pH}=11/5$	84
شکل (4-15): طیف UV-vis ترکیب III در سیستم حلال کلروفرم و DMSO با نسبت‌های مختلف	85
شکل (4-16): طیف جذبی رنگ آزو در حلال‌های کلروفرم و DMSO با نسبت‌های مختلف با غلظت حدود 5×10^{-2} مولار	85
شکل (4-17): طیف UV-vis ترکیب III در محلول‌های آبی با pHهای مختلف	86
شکل (4-18): طیف TGA- DTA (الف) مونومر ب) پلی‌اسید ج) پلی‌اسید اصلاح شده	87

فهرست علائم اختصاری

علامت اختصاری	مفهوم یا توضیح
DB	Degree of Branching
DMF	N, N-Dimethylformamide
DMSO	Dimethyl Sulfoxide
DTA	Differential Thermal Analysis
FT-IR	Fourier Transform Infrared
HB	Hyper Branched
NMP	N-Methyl Pyrrolidone
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Py	Pyridine
SEM	Scanning Electron Microscopy
T _g	Glass Transition Temperature
THF	Tetrahydro Furan
TLC	Thin Layer Chromatography

فصل اول:

مقدمه

1-1- پلیمرهای ابرشاخه

1-1-1- مقدمه‌ای بر پلیمرهای ابرشاخه

شکل مولکول‌های آلی یکی از مهمترین فاکتورها در تعیین ویژگی‌های آن‌ها می‌باشد. در طول 15 سال گذشته دانشمندان، به‌ویژه شیمی‌دانان پلیمر فرضیه جدید ماکرومولکول‌های دندریمری را معرفی کردند و مولکول‌های کروی بسیاری را به دست آوردند. ماکرومولکول‌های دندریتیکی به سه دسته دندرون‌ها، دندریمرها و پلیمرهای ابرشاخه، که دارای واحدهای شاخه‌ای می‌باشند، تقسیم بندی می‌شوند. دندرون‌ها و دندریمرها به دلیل اینکه توسط واکنش‌های چند مرحله‌ای تهیه می‌شوند، دارای شکل و اندازه کنترل شده می‌باشند که معمولاً سنتزین نوع ماکرومولکول‌ها سخت و خسته کننده است. از طرف دیگر پلیمرهای ابر شاخه به وسیله خود پلیمریزاسیون مونومرهای چند عاملی AB_x تهیه می‌شوند که اغلب روش‌های سنتز پلیمرهای ابرشاخه با سهولت انجام می‌گیرد (Kakimoto et al, 2000). سنتز چند-مرحله‌ای و خسته‌کننده‌ی دندریمرها منجر به محصولات با قیمت بالا و استفاده محدود برای مقیاس‌های بزرگ در کاربردهای صنعتی می‌شود. برای بسیاری از کاربردها که نیاز به نظم ساختاری کامل نیست، استفاده از پلیمرهای ابر-شاخه می‌تواند محدودیت‌های استفاده از دندریمرها را جبران نماید. برخلاف دندریمرها، پلیمرهای ابرشاخه با ویژگی‌های مشابه می‌توانند به آسانی با واکنش‌های تک مرحله‌ای سنتز گردند و بنابراین محصول با صرفه اقتصادی بالا تولید می‌گردد که می‌توان این محصول را در مقیاس صنعتی به کار برد. در حال حاضر کمپانی‌های زیادی از جمله کمپانی Perstrop کشور سوئد، پلی‌استرهای آلیفاتیک Boltron، شکل (1-1) را به صورت انبوه تولید می‌کند، (Seiler et al, 2006).

حدود 50 سال بعد از معرفی فرضیه ماکرومولکولی توسط اشتودینگر، تمام حوزه‌های علم پلیمر از نظر معماری به

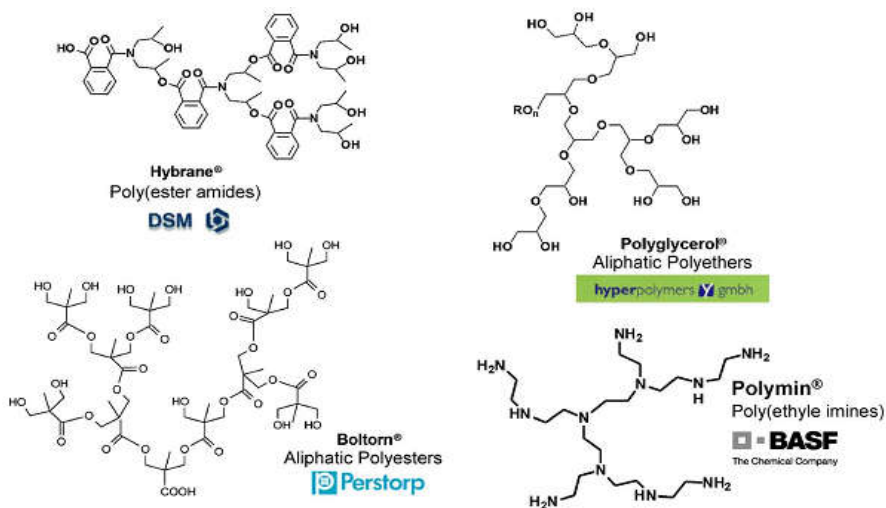
دو طبقه‌بندی بزرگ تقسیم بندی شدند:

1-توپولوژی خطی که به عنوان ترموپلاستیک‌ها¹ شناخته می‌شوند.

2-معماری با اتصال‌های عرضی که به عنوان ترموست‌ها² شناخته می‌شوند.

1. Thermoplastics

2. Thermosets



شکل (1-1): پلیمرهای ابرشاخه‌ای که به صورت تجاری در دسترس می‌باشند

در حال حاضر، در شروع قرن بیست و یکم پلیمرها با توجه به خواص و معماری در چهار حوزه‌ی تقسیم بندی می‌-

شوند (Seiler et al, 2006):

الف- پلیمرهای خطی و ترموپلاستیک‌های ماریچی تصادفی مثل پلکسی‌گلاس‌ها یا نایلون

ب- ترموست‌ها با اتصال عرضی مثل لاستیک‌ها یا رزین اپوکسی

ج- سیستم‌های شاخه‌دار با زنجیره‌های طولانی مثل پلی‌الفین‌ها (پلی اتیلن با دانسیته پایین)

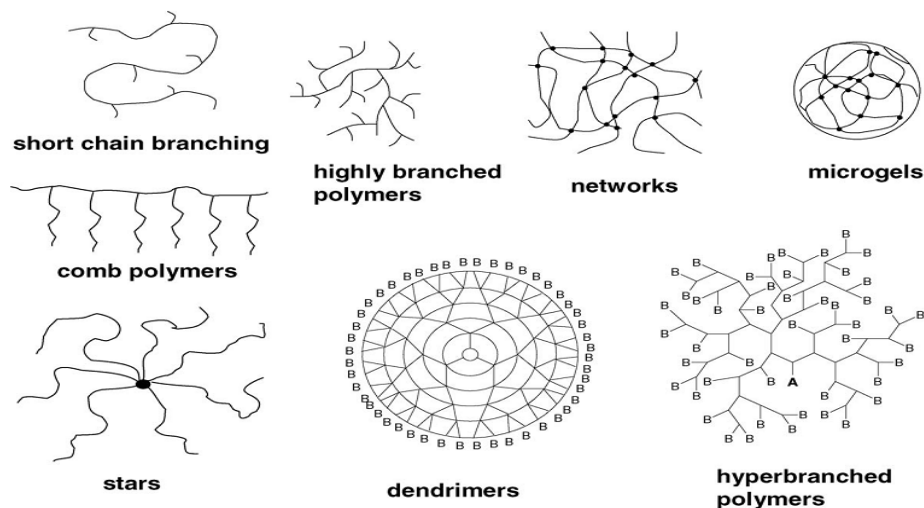
د- پلیمرهای دندریتیکی که شامل سه زیر مجموعه بر پایه درجه‌ای از کنترل ساختاری هستند: (1) پلیمرهای ابرشاخه‌ی

تصادفی (2) پلیمرهای دندریتیکی پیوندی 3^3 دندریمرها، شکل (1-2).

I. Linear	II. Cross-linked	III. Branched	IV. Dendritic		
			(a)	(b)	(c)
1930 s Plexiglass Nylon	1940 s Rubbers Epoxies	1960 s Low Density Polyethylene	Present		

شکل (1-2): تقسیم‌بندی پلیمرها براساس شکل معماری

جدا از پلیمرهای دندریتیکی، در علوم پلیمر، توپولوژی‌های شاخه‌دار دیگری مثل پلیمرهای شانه‌ای و ستاره‌ای، پلیمرهای شبکه‌ای و میکروژل، شکل (1-3) وجود دارند (Seiler et al, 2006).



شکل (1-3): توپولوژی‌های شاخه‌دار

1-1-2- سنتز و ویژگی‌های ساختاری پلیمرهای ابرشاخه

تکنیک‌های سنتزی برای پلیمرهای ابر شاخه را می‌توان به دسته اصلی تقسیم بندی کرد: دسته اول، شامل روش-های تک مونومری⁴(SMM) می‌باشد که در آن ماکرومولکول‌های ابر شاخه به وسیله پلیمریزاسیون مونومرهای AB_x و AB^* یا مونومرهای پنهان AB_x به دست می‌آیند. روش تک مونومری حداقل دارای چهار رویکرد بخصوص می‌باشد: 1 (پلیمری شدن چند تراکمی مونومرهای AB_x ، برای تهیه پلی فنیلن‌ها، پلی استرها، پلی آمیدها و پلی کربنات‌ها، 2) پلیمری شدن خودتراکمی وینیل (SCVP)⁵، برای سنتز پلی استیرن‌ها، پلی متاکریلات‌ها و پلی آکریلات‌ها، 3 (پلیمریزاسیون خود تراکمی باز شدن حلقه (SCROP)⁶، روشی برای سنتز پلی آمیدها، پلی اترها و پلی استرها، و 4 (پلیمری شدن انتقال پروتون (PTP)⁷، که در سنتز پلی سیلوکسان‌های ابرشاخه و پلی اترهای ابرشاخه با گروه‌های انتهایی اپوکسی و هیدروکسی بکار می‌رود (Gao & Yan, 2004). دسته دوم شامل روش‌های دو مونومری می‌باشند که بسته به جفت مونومر انتخاب شده و مسیرهای مختلف واکنش به دو دسته تقسیم بندی می‌شود: 1) پلیمریزاسیون مونومرهای $2 + AB_2$ ، که برای سنتز سه معماری بزرگ پلیمرها که شامل پلی آمیدها، پلی کربنات‌ها و پلی اوره‌ها، کاربرد دارد (Yates &

1. Single-monomer methodology
 1. Self-condensing vinyl polymerization
 2. Self-condensing ring-opening polymerization
 3. Proton-transfer polymerization

Hayes, 2004).² پلیمریزاسیون به روش کوپل مونومر (CMM)⁴، که ترکیبی از روش‌های تک مونومری و $A_2 + B_2$ می‌باشد که برای سنتز بسیاری از پلیمرهای ابرشاخه مثل پلی سولفون آمین‌ها، پلی استر آمین‌ها و پلی اورتان‌ها استفاده می‌شود (Gao & Yan, 2004).

مهمترین ویژگی پلیمرهای ابرشاخه‌ای تصادفی درجه‌ی شاخه‌دار شدن (DB)⁵ یا فاکتور شاخه‌ای شدن است که به صورت نسبت مجموع واحدهای دندریتیکی (D) و واحدهای انتهایی (T) به مجموع واحدهای ساختاری (دندریتیکی، انتهایی و خطی) می‌باشد. DB برای یک دندریمر کامل برابر یک، و برای یک پلیمر خطی و پلیمر ابرشاخه‌ای به ترتیب صفر و کمتر از یک است. دو معادله‌ی مختلف برای DB میانگین پیشنهاد شده است. نخستین معادله پیشنهادی توسط فرچت به صورت جمع واحدهای شاخه‌دار و واحدهای تکرارشونده‌ی پایانی به جمع همه واحدهای موجود در ساختار است، معادله (1-1).

$$DB_{\text{frechet}} = \frac{D + T}{D + T + L} \times 100 \quad \text{معادله (1-1):}$$

D و T و L به ترتیب تعداد شاخه‌های شاخه‌دار، پایانی و خطی هر ماکرومولکول را نشان می‌دهند. با استفاده از این معادله برای پلیمرهای با جرم مولی کم، تعداد واحدهای انتهایی زیادی تخمین زده می‌شود که منجر به DB نادرست می‌شود، بنابر این فری¹ و همکاران معادله (1-2) را پیشنهاد کردند که شامل واحدهای انتهایی نیست و ادعا شده که در جرم‌های مولی پایین، از معادله (1-1) دقیق‌تر است (Boye et al, 2010).

$$DB_{\text{frey}} = \frac{2D}{2D + L} \times 100 \quad \text{معادله (1-2):}$$

اجزای تکرار شونده‌ی D و T و L همیشه به‌وسیله اسپکتروسکوپی NMR تعیین می‌شوند. به طور معمول DB پلیمرهای ابرشاخه در گستره‌ی 0/4-0/7 بوده و حداکثر درجه‌ی دست‌یافتنی شاخه‌بستگی به مسیر سنتز به کار برده شده دارد (Haag et al, 2009).

4. Couple-monomer methodology

5. Degree of branching

1. Frey

1-2- ویژگی‌های پلیمرهای ابرشاخه

1-2-1- ویژگی‌های حرارتی و مکانیکی

پایداری حرارتی پلیمرهای ابرشاخه و پلیمرهای خطی با ساختار شیمیایی آنها ارتباط دارد اما تعدادی عوامل سبب اختلاف خواص حرارتی پلیمرهای ابرشاخه‌ای در مقایسه با پلیمرهای خطی می‌شود. در پلیمرهای خطی با افزایش وزن مولکولی نقش گروه‌های انتهایی کاهش می‌یابد، اما در پلیمرهای ابرشاخه با افزایش نقش گروه‌های عاملی انتهایی می‌توان خواص این پلیمرها از جمله حلالیت و دمای گذار شیشه‌ای (T_g) را کنترل کرد. وقتی پلیمری را به حالت مذاب در می‌آوریم زنجیرها در کنار هم آزادانه حرکت می‌کنند که آن را حرکات ماکروبراونی می‌گویند. اگر با کاهش دما حرکات ماکروبراونی را متوقف کنیم، جسم ویسکوز سیال به حالت فیزیکی جامد تبدیل می‌شود ولی بعد از این مرحله، قطعاتی از زنجیرها (نه کل زنجیر) در لابه‌لای فضاهای خالی بین زنجیرها حرکت می‌کنند که این حرکات را حرکات میکروبراونی می‌گویند. اگر با کاهش دما حرکات میکروبراونی را متوقف کنیم، در دمای مشخصی، پلیمر تبدیل به جسم سخت و شکننده می‌شود. این دما را که پایین‌تر از آن حرکات میکروبراونی متوقف می‌شوند و پلیمر به جسم سخت و شکننده تبدیل می‌شود، دمای گذار یا انتقال شیشه‌ای (T_g) می‌گویند. دمای گذار شیشه‌ای پلیمرهای ابر شاخه‌ای از چندین عامل متاثر است، از جمله می‌توان به درجه‌ی شاخه‌دار شدن، برهمکنش‌های فضایی ناشی از ازدحام، استحکام استخوان بندی و قطبی بودن ترکیب اشاره کرد. به دلیل ساختار پرشاخه، پلیمرهای ابرشاخه جزو مواد بی ریخت (آمورف) محسوب می‌شوند (Seiler et al, 2004). پلیمرهای ابر شاخه به دلیل عدم در هم رفتگی ماکرومولکول‌ها، خواص مکانیکی ضعیفی دارند که منجر به شکننده بودن این پلیمرها می‌شود که این مساله، استفاده از آن‌ها را به مثابه‌ی ترموپلاست‌ها محدود کرده است (Lechner et al, 2006).

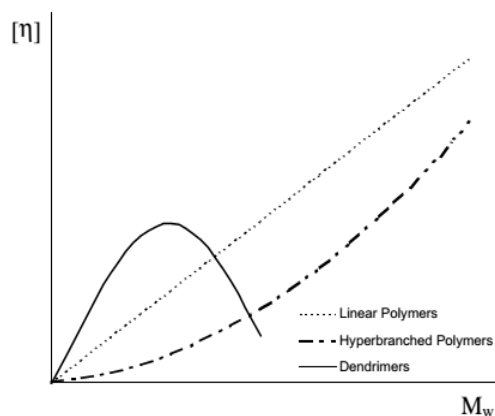
1-2-2- انحلال پذیری

یکی از ویژگی مشترک تمام ساختارهای ابر شاخه حلالیت بالای غیرعادی در حلال‌های متداول (در ترکیب با یسکوزیته پایین به علت ساختار ابرشاخه‌ی شان) می‌باشد، البته طبیعت گروه‌های انتهایی تاثیر قابل توجهی بر روی حلالیت دارد. گروه‌های انتهایی قطبی مانند کربوکسیلیک اسیدها و گروه‌های هیدروکسیل حلالیت در حلال‌های قطبی مانند الکل را افزایش می‌دهند. پلی استرهای ابرشاخه با گروه‌های انتهایی کربوکسیلات در آب و $DMSO$ حل می‌شوند

اما در THF^{۱۴} نامحلول اند به عنوان مثال دندریمرهای آبگریز مثل پلی اترها و پلی کربوسیلانها را با اصلاح سطح آب دوست کرد، برعکس، دندریمرهای محلول در آب را می توان با اصلاح سطح پلیمر با گروه های آب گریز، در آب نامحلول ساخت (Inoue et al, 2000).

3-2-1- گرانروی

گرانروی ذاتی بر حسب جرم مولکولی برای پلیمرهایی با معماری های متفاوت را می توان به صورت شکل 1-4) مشاهده کرد. با توجه به منحنی می توان به وضوح مشاهده کرد که دندریمرها و پلیمرهای ابرشاخه ای انحراف از رابطه توزیع نشان می دهند. ویسکوزیته محلول ماکرومولکول های دندریتیک کمتر از پلیمرهای خطی می باشد که ناشی از در هم رفتگی کم آنها به سبب شکل کروی شان است. همچنین ویسکوزیته ذاتی پلیمرهای ابر شاخه چه در حالت مذاب و چه در حالت محلول از آنالوگ های خطی مشابه کمتر می باشد، که با توجه به طبیعت شاخه دار شدن پلیمرهای ابر شاخه و دندریمرها می توان این پدیده را توجیح کرد. برای پلیمرهای ابر شاخه ای، اگر چه ویسکوزیته ذاتی با افزایش جرم مولکولی افزایش می یابد، ولی شیب منحنی برای پلیمرهای ابر شاخه کمتر از پلیمرهای خطی می باشد. ماکرومولکول های ابر شاخه ای موقعی به ویسکوزیته ذاتی ماکزیمم می رسند که پلیمر رشد کرده و جرم مولی آن افزایش یافته است. به طور کلی علت ویسکوزیته ذاتی پایین پلیمرهای ابر شاخه ای در شاخه دار بودن و شکل کروی این ماکرومولکولها نهفته است (Yates & Hayes, 2004).



شکل (1-4): مقایسه ویسکوزیته ذاتی پلیمرهای خطی، دندریمری و ابرشاخه ای تصادفی

3-1- پلی آمیدهای ابرشاخه

پلی آمیدهای ابر شاخه ای بر اساس تفاوت در نوع مواد سنتزی به دو دسته تقسیم می شود :

1-3-1- پلی‌آمیدهای ابر شاخه‌ای آروماتیک

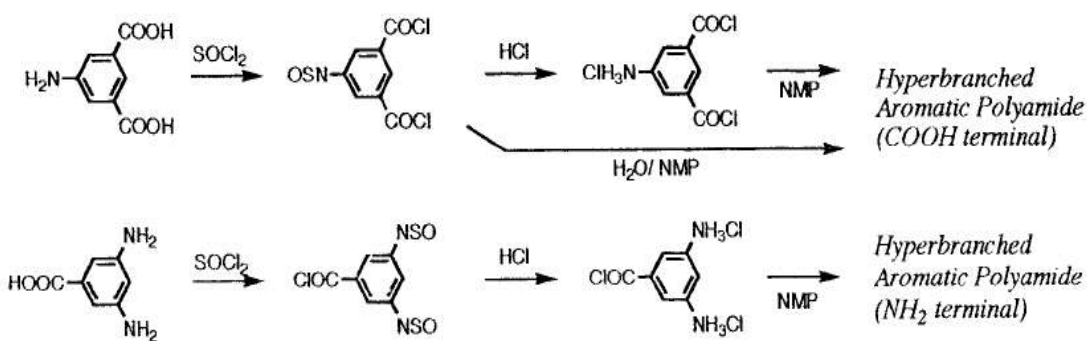
پلی‌آمیدهای آروماتیک در صنعت به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند، چون این پلیمرها از فرآیند پذیری بالایی به دلیل پایداری بسیار زیاد گرمایی، مکانیکی، نوری و شیمیایی برخوردار هستند. اما این پلیمرها به دلیل وجود واحدهای تکرار شونده صلب و پیوند هیدروژنی بین مولکولی در حلال‌های آلی در دمای اتاق حل نمی‌شوند، همچنین دمای ذوب و گذار شیشه‌ای بالایی دارند که فرآیند پذیری آن‌ها را کاهش داده و کاربردشان را محدود ساخته است. برای حل این مشکل باید ساختار اصلاح شود که ساختار ابرشاخه تا حد زیادی این معایب را بر طرف ساخته است. از طرف دیگر در پلی‌آمیدهای ابر شاخه‌ای آروماتیک در مقایسه با نوع آلیفاتیک آن واسطه وجود حفره‌ها و فضاهای خالی بهبود بیشتر در حلالیت صورت می‌گیرد (Jikei et al, 2003; Nechifor, 2009). مطالعات فشرده روی سنتز پلی‌آمیدهای ابر شاخه‌ای آروماتیک از سال 2004 توسط جی کی^{۱۳} و کاکیموتو^{۱۴} آغاز شد. آن‌ها با استفاده از هموپلیمر شدن و کوپلیمر شدن مونومرهای AB₂ یا از کوپلیمر شدن مونومرهای نوع «A_x و B_y» در حضور عوامل متراکم کننده تری‌فنیل فسفیت و پیریدین در شرایط پلیمری شدن تراکمی، پلی‌آمیدهای ابر شاخه‌ای آروماتیک محلول را سنتز کردند.

دو روش کلی برای سنتز تمام پلی‌آمیدهای آروماتیک وجود دارد:

1- واکنش پلیمری شدن تراکمی دمای پایین آمین‌های آروماتیک با اسید کلریدها

اولین پلی‌آمید آروماتیک ابرشاخه توسط کیم^{۱۵} گزارش شد که از پلیمری شدن تراکمی دمای پایین مونومرهای AB₂ به دست آورد. در این سنتز، هیدرو کلریک اسید خشک در حلال آمیدی (NMP) و در دمای 0°C به اسید کلریدهای به دست آمده از دو مونومر زیر اضافه شد. سپس در دمای اتاق برای 2 ساعت به طور مرتب پلیمریزه شده و در نهایت پلی‌آمیدهایی با واحدهای انتهایی اسید و آمین را ایجاد می‌کند که در حلال‌های آمیدی مثل NMP, DMF و DMAC حل می‌شوند، شکل (5-1). علاوه بر این پلی‌آمیدها با واحدهای انتهایی آمینو در آب نیز حل می‌شوند زیرا گروه آمین طی پلیمریزاسیون به نمک کلریدش تبدیل می‌شود.

1. Jikei
2. Kakimoto
1. Kime



شکل (5-1): پلیمری شدن تراکمی دمای پایین برای تهیه پلی آمیدهای ابرشاخه‌ای آروماتیک

2- پلیمری شدن تراکمی مستقیم آمین‌های آروماتیک و کربوکسیلیک اسیدها در حضور عامل‌های متراکم کننده پلیمری شدن تراکمی مستقیم در حضور عامل متراکم کننده برای سنتز پلی آمیدهای ابرشاخه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این روش دارای مزیت پایداری مونومرها در دمای اتاق بوده که امکان امتحان انواع مونومرهای A₂B و AB₂ (به عنوان مواد آغاز کننده) را فراهم می‌کند.

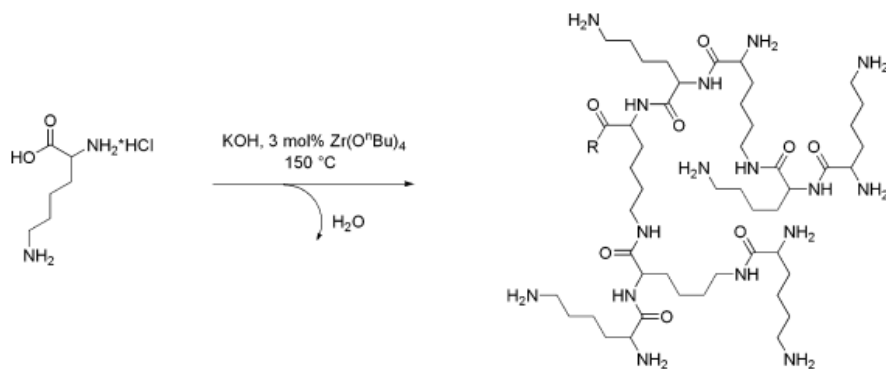
تری‌فنیل فسفیت و پیریدین و همچنین تری‌اتیل آمین و DBOP^{۱۶} به عنوان عامل‌های متراکم کننده برای این نوع پلیمری شدن گزارش شده‌اند. پلیمری شدن معمولاً به صورت هموزن در یک حلال قطبی غیر پروتیک (همانند پلی-آمیدهای آروماتیک خطی) انجام می‌شود. حلالیت و ویژگی‌های گرمایی پلی آمیدهای به دست آمده به ماهیت گروه‌های عاملی انتهایی بستگی دارد. همچنین گرانی ذاتی این پلیمرها همانند سایر پلیمرهای ابرشاخه و دندریمری پایین است. درجه شاخه‌دار شدن پلی آمیدهای ابرشاخه به شدت به شکل مونومر آغاز کننده وابسته است. ممانعت فضایی و همچنین تغییر واکنش پذیری مونومر در طی پلیمریزاسیون DB را تحت تاثیر قرار می‌دهد. اثر مونومر چند ظرفیتی روی درجه شاخه‌دار شدن توسط کاکسی^{۱۷} و همکارانش امتحان شد، که آنالیز ساختاری بوسیله ¹H NMR نشان داد که DB با افزایش ظرفیت مونومر افزایش می‌یابد. (از 0/32 برای پلیمرهای تهیه شده از مونومر نوع AB₂، به 0/74 برای AB₄ و 0/84 برای نوع AB₈). همچنین DB به وسیله کوپلیمر شدن مونومرهای AB₂ و AB₄ به ترتیب از 0/3 تا 0/7 کنترل می‌شود. اگرچه افزایش DB اثر قابل ملاحظه‌ای نشان نداد اما DB متفاوت، معماری و احتمالاً ویژگی‌های ظاهری متفاوت را در پلیمرها ایجاد می‌کند.

2-3-1- پلی آمیدهای ابر شاخه‌ای آلیفاتیک

سنتز این دسته از پلیمرهای ابرشاخه‌ای در مواردی مانند زیر گزارش شده است:

2. Diphenyl (2,3-dihydro-2-thioxo-3-benzoxazolyl) phosphate
1. Kaki

الف - پلیمری شدن گرمایی آمینواسیدهای نوع AB₂ مثل آسپارتیک اسید، گلوتامیک اسید و لیزین، که راحت‌ترین روش برای سنتز این نوع پلیمرها می‌باشد، شکل (6-1).



شکل (6-1): پلیمری شدن گرمایی L-لیزین هیدروکلرید در حضور پتاسیم هیدروکسید

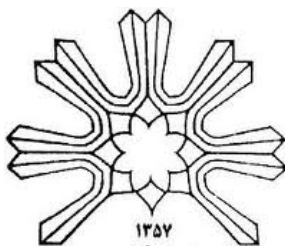
ب- پلیمری شدن انتقال پروتون مثل باز شدن حلقه N- (بنزیل‌اکسی‌کربونیل) -L- لیزین N کربوکسی‌انیدرید (Z - Lys NCA) در محلول دی‌اکسان.

ج - پلیمری شدن تراکمی مونومرهای چند عاملی، برای مثال کوپلیمری شدن تری‌میک اسید (B₃)، -E کاپرلاکتام (AB) و 5- آمینوایزوفتالیک اسید (AB₂) (Scholl et al, 2009).

1-4- خودآرایی پلیمرهای ابرشاخه

خودآرایی فرایندی است که در آن مولکول یا قسمتی از مولکول به صورت خودبه‌خود و به وسیله برهم‌کنش‌های غیر کوالانسی مثل برهم‌کنش‌های واندروالسی، کولمبی، برهم‌کنش‌های هیدروفوبیکی، پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های π-π تجمع تشکیل می‌دهند (Zhou et al, 2009). از نظر وایت ساید¹⁸، خودآرایی علمی جالب و از نظر تکنولوژی بسیار مهم می‌باشد و برای نظر خود سه دلیل دارد: 1) سلول‌ها شامل محدوده‌ی شگفت‌انگیز از ساختارهای پیچیده می‌باشند که توسط فرایند خودآرایی تشکیل شده‌اند، از این ساختارها می‌توان به غشاهای چربی، نوکلئیک اسیدها و ماشین‌های مولکولی اشاره کرد. 2) خودآرایی رویکرد امیدوار کننده برای طیف وسیعی از مواد با نظم ساختاری بالا، شامل کریستال‌ها، کریستال‌های مایع، پلیمرهای نیمه کریستالی و غیره می‌باشد. 3) خودآرایی جدیدترین استراتژی برای تولید نانو ساختارها با نظم بسیار زیاد است. بنابراین خودآرایی نقش مهمی در بسیاری از زمینه‌ها شامل شیمی، فیزیک، بیولوژی، علم مواد و نانو تکنولوژی بازی می‌کند.

Family name: Fattahi	Name: Naser
Title of Thesis: Pyrazolone Based Hetarylazo-polymers with Hyperbranched Nanostructures: Synthesis, Characterization and Investigation of Spectroscopic and Polymeric Properties	
Supervisor(s): Dr. Mohammad Reza Zamanloo Advisor(s): Dr. Yagoub Mansoori	
Graduate Degree: M.Sc	
Major: Chemistry	Specialty: Organic Chemistry
University: Mohaghegh Ardabili	Faculty: Science
Graduation date: 2015	Number of pages: 87
<p>Abstract:</p> <p>Hetaryl-azo dyes have advantages in compared with benzenoidic dyes such as: availability of more tautomeric structures, better modification of structure and coordination capability. So control of photo absorption, photo-resistance and photo-oxidation properties is feasible for these dyes. The introduction of such chromophores into the hyperbranched polymers will have benefits of two species gathered in one structure. In continuation to our recent works, we report here the hetaryl-azo hyperbranched polymers derived from an A₂B type monomer. The monomer was synthesized at three steps: dizotation, azo coupling and pyrazolone ring closer. The characterization and structural investigation of intermediate and monomer was performed using IR, NMR and Mass spectroscopic techniques. Then self-polycondensation reaction of monomer was conducted to obtain hyperbranched polymer. The reaction conditions were adjusted to produce uniform nano-size product. After that, modification of peripheral functions was performed by esterification with diethyleneglycole monomethyl ether. Due to the presence of carboxylic acid groups around the polyacid particles and absence of them in modification stage, the possibility of aggregation process was investigated on the both polymers. IR and NMR spectroscopic techniques were applied to characterize the synthesized polymers and then some of physical properties such as viscosity and thermal property were investigated.</p>	
Keywords: Hyperbranched polymer, Hetarylazo dye, Pyrazolone, Direct polycondensation, Aggregation	



University of Mohagheh Ardabili

Faculty of science

Department of Applied Chemistry

**Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of
M.Sc in Organic Chemistry**

Title:

**Pyrazolone Based Hetarylazo-polymers with Hyperbranched
Nanostructures: Synthesis, Characterization and Investigation of
Spectroscopic and Polymeric Properties**

Supervisor(s):

Dr. Mohammad Reza Zamanloo(Ph. D)

Advisor(s):

Y. Mansoori, Prof.

By:

Naser fattahi

September – 2015