

شهبازی لگران	نام : محمد نام خانوادگی :
-سیستین: سنتز، شناسایی و بررسی خواص گرمائی، گرانروی و اعنوان : پلیمرهای فعال نوری بر پایه اسید آمینه فعالیت نوری	
استاد راهنما : دکتر محمد رضا زمانلو	استاد مشاور : دکتر یعقوب منصوری
رشته : شیمی	گرایش : آلی - پلیمر
دانشگاه : علوم	دانشگاه : محقق
تعداد صفحه ۹۸	مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد
	تاریخ فارغ التحصیلی : ۸۸/۱۲/۱۶
	اردبیلی
سیستین اسید، پلیمر شدن تراکمی مستقیم، سولفونیک اسید - کلید واژها : پلی آمید-ایمید، اسید آمینه	

چکیده:

- سیستمین اسید حاوی L در این پروژه تحقیقاتی پلی(آمید-ایمید)های فعال نوری جدیدی بر پایه آمینو اسید گروههای سولفونیک اسید به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم سنتز شده و برخی خواص فیزیکی آنها مورد - سیستمین و پیرو ملیتیک دی L در ابتدا مونومر دی اسید (5) طی دو مرحله از آمینو اسید مطالعه قرار گرفته اند انیدرید تهیه شد. پس از آنکه ساختار ترکیب حد واسط و مونومر دی اسید (5) به کمک تکنیکهای طیف سنجی و اندازه گیری چرخش نوری شناسایی و تأیید شد، واکنش پذیری مونومر دی اسید (5) با IR، ¹H-NMR و گروههای آمینی، با سنتز ترکیب مدل از واکنش آن با پارا تولوئیدین مورد تأیید قرار گرفت. سپس واکنش پلیمر (به TPP شدن تراکمی مستقیم مونومر دی اسید (5) با دی آمینهای آروماتیک مختلف در حضور تری فنیل فسفیت) انجام شد. برای پیدا کردن شرایط بهینه پلیمر شدن، با NMP عنوان عامل تراکم، پیریدین، کلسیم کلراید و حلال انتخاب دی آمین اتری به عنوان دی آمین مبناء، تعدادی واکنش در دماها، غلظتهای مختلف مونومر دی اسید و زمانهای واکنش مختلف انجام گرفت، سپس سایر دی آمینها در شرایط بهینه با CaCl₂(5)، مقادیر مختلف ۲ مونومر دی اسید (5) وارد واکنش شدند. پلیمرهای بدست آمده پس از ترسیب در متانول برای حذف ناخالصیهای شناسایی شدند. گرانیوی درونی محلول پلیمرهای حاصل در سولفونیک اسید IR آلی، توسط طیف سنجی ۰/۳۳ - ۰/۲ بودند و فعالیت نوری این ترکیبات نیز با اندازه گیری چرخش نوری تأیید ⁻¹dlg غلیظ در محدوده و ... محلول ولی در حلالهای DMSO، DMAC، NMP شد. پلیمرهای سنتز شده در حلالهای آلی قطبی مانند آلی مرسوم مانند متانول و ... نامحلول بودند. محلول این پلیمرها از قابلیت تشکیل فیلم برخوردار بودند. بررسی از دست دادن گروههای سولفونیک TGA پایداری حرارتی آنها به کمک تکنیک تجزیه حرارتی وزن سنجی ، دمای گذار شیشه ای DSC اسید را نشان می دهد. از سوی دیگر استفاده از گرماسنجی پوشی تفاضلی ۹۷-۶۴ نشان می دهد. C. پلیمرها را در محدوده

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱-۱ پلی آمیدها..... ۱
- ۱-۱-۱-۱ خواص پلی آمید ها..... ۳
- ۱-۱-۱-۲ سنتز پلی آمید ها..... ۴
- ۱-۱-۲-۱ واکنش دی اسید کلراید ها با دی آمین ها..... ۴
- ۱-۱-۲-۲ آمیدی شدن مستقیم..... ۶
- ۱-۱-۲-۳ آمیدی شدن از طریق فسفریل دار کردن..... ۷
- ۱-۱-۲-۴ پلیمر شدن در فاز بخار..... ۹
- ۱-۱-۲-۵ سنتز پلی آمید به کمک تابش ریز موج..... ۹
- ۱-۱-۲-۶ سنتز پلی آمید در مایعات یونی..... ۱۰
- ۱-۱-۳ مروری بر تحقیقات انجام گرفته روی پلی آمیدها برای بهبود خواص..... ۱۰
- ۱-۲ پلی ایمیدها..... ۱۲
- ۱-۲-۱ ساختار و خواص..... ۱۲
- ۱-۲-۲ سنتز پلی ایمید ها..... ۱۴
- ۱-۲-۳ مروری بر تحقیقات انجام گرفته روی پلی ایمیدها برای بهبود خواص..... ۱۶
- ۱-۳-۱ پلی (آمید-ایمید)ها..... ۱۸
- ۱-۳-۱ سنتز پلی (آمید-ایمید)ها..... ۱۹
- ۴-۱ فعالیت نوری..... ۲۰
- ۴-۱-۱ ترکیبات فعال نوری..... ۲۰
- ۴-۱-۲ ایجاد مرکز کایرال و سنتز مولکولهای فعال نوری..... ۲۱
- ۴-۳-۱ فعالیت نوری در پلیمر ها..... ۲۲
- ۴-۳-۱-۱ سنتز و کاربرد پلیمرهای فعال نوری..... ۲۳
- ۱-۵ تیول ها..... ۲۵
- ۱-۵-۱ روشهای تهیه تیول..... ۲۵

۲۶.....	۱-۶ سولفونیک اسیدها
۲۸.....	۱-۶-۱ کاربرد پلیمرهای حاوی گروههای سولفونیک اسید و سولفون
۲۸.....	۱-۶-۱-۱ جداسازی انانتیومرها
۲۹.....	۱-۶-۱-۲ استفاده از پلیمرهای حاوی گروه سولفونیک اسید برای جداسازی گاما-گلوبولین
۳۱.....	۱-۶-۱-۳ استفاده از پلیمرهای حاوی گروه سولفونیک اسید به عنوان کاتالیزور
۳۴.....	۱-۶-۱-۴ استفاده از پلیمرهای حاوی گروه سولفونیک در غشاهای مبادله کننده یون در پیلهای سوختی
۳۵.....	اهداف پروژه

فصل دوم : بخش تجربی

۳۶.....	۲-۱ دستگاه ها و تجهیزات
۳۷.....	۲-۲ مواد شیمیایی
۳۷.....	۳-۲ خالص سازی مواد
۳۷.....	۲-۴ سنتز ترکیب دی اسید(۵)
۴۰.....	۲-۵ تهیه ترکیب مدل
۴۱.....	۲-۶ پلیمریزاسیون مونومر دی اسید (۵) با دی آمین ϵ -دی آمینو دی فنیل اتر برای به دست آوردن شرایط بهینه
۴۵.....	۲-۷ اندازه گیری گرانروی پلیمرها
۴۶.....	۲-۸ مطالعه رفتار حرارتی پلیمرها
۴۶.....	۲-۹ بررسی انحلال پذیری پلیمرها

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۴۷.....	۳-۱ مقدمه
۴۷.....	۳-۲ تهیه مونومر
۴۹.....	سیستئین(۴).....L۴۷- پیرومیلیتیک دی ایمیدو-دی-N, $1N'$ ۳-۲-۲ سنتز مونومر(۵)
۴۹.....	۳-۲-۲-۱ بررسی اثر غلظت هیدروژن پراکسید روی واکنش اکسیداسیون

۵۰	۳-۲-۲-۲ بررسی اثر دما روی واکنش اکسیداسیون
۵۱	۳-۲-۲-۳ بررسی اثر زمان روی واکنش اکسیداسیون
۵۳	۳-۳ تهیه و شناسایی ترکیب مدل
۵۵	۳-۴ تهیه پلی (آمیدها - ایمید)ها
۵۷	۳-۴-۱ بررسی اثر غلظت مونومر روی پلیمریزاسیون
۵۸	۳-۴-۲ بررسی اثر دما
۵۹	۳-۴-۳ بررسی اثر زمان
۵۹	۳-۴-۴ بررسی اثر نوع حلال
۶۱	۳-۵ شناسایی پلی آمیدها
۶۱	۳-۷ بررسی انحلال پذیری پلیمرها
۶۲	۳-۸ بررسی گرانیروی پلی (آمید- ایمید)ها
۶۳	۳-۹ بررسی فیلم‌های پلی (آمید- ایمید)ها سنتز شده
۶۴	۳-۱۰ بررسی خواص حرارتی پلی (آمید- ایمید)ها
۶۶	۳-۱۱ نتیجه گیری
۶۶	۳-۱۲ ادامه کار در ارتباط با پروژه حاضر
	بازده پلیمرها ۶۷ ۱۳-۳ نمودارهای تغییرات گرانیروی و

فصل چهارم: پیوستها و ضمائم

ترکیب (۴)	۶۷ FT-IR شکل (۱-۴) طیف
۶۸ DMSO-d ₆ مونومر (ترکیب ۴) در حلال ¹ H-NMR (400MHz) شکل (۲-۴) طیف	
۶۹ DMSO-d ₆ ترکیب ۴ در حلال ¹³ C-NMR (400MHz) شکل (۳-۴) طیف	
ترکیب (۵)	۷۰ FT-IR شکل (۴-۴) طیف
۷۱ DMSO-d ₆ مونومر (ترکیب ۵) در حلال ¹ H-NMR (400MHz) شکل (۵-۴) طیف	
۷۲ DMSO-d ₆ ترکیب ۵ در حلال ¹³ C-NMR (400MHz) شکل (۶-۴) طیف	
ترکیب مدل	۷۳ FT-IR شکل (۷-۴) طیف
۷۴ DMSO-d ₆ ترکیب مدل در حلال ¹ H-NMR (400MHz) شکل (۸-۴) طیف	
۷۵ DMSO-d ₆ ترکیب مدل در حلال ¹³ C-NMR (75 MHz) شکل (۹-۴) طیف	

طيف	PAI _a ٧٦	شکل FT-IR	(١٠-٤)
طيف	PAI _b ٧٧	شکل FT-IR	(١١-٤)
طيف	PAI _c ٧٨	شکل FT-IR	(١٢-٤)
طيف	PAI _d ٧٩	شکل FT-IR	(١٣-٤)
طيف	PAI _e ٨٠	شکل FT-IR	(١٤-٤)
طيف	PAI _f ٨١	شکل FT-IR	(١٥-٤)
طيف	PAI _g ٨٢	شکل FT-IR	(١٦-٤)
شکل	PAI _h ٨٣	طيف FT-IR	(١٧-٤)
طيف)	PAI _a ٨٤	شکل TGA	(١٨-٤)
طيف)	PAI _a ٨٥	شکل DSC	(١٩-٤)
طيف)	PAI _b ٨٦	شکل TGA	(٢٠-٤)
طيف)	PAI _b ٨٧	شکل DSC	(٢١-٤)
طيف)	PAI _e ٨٨	شکل TGA	(٢٢-٤)
طيف)	PAI _e ٨٩	شکل DSC	(٢٣-٤)

فصل اول

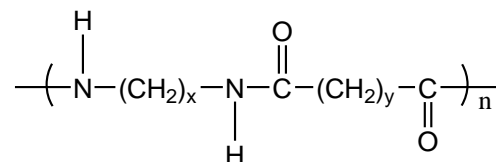
مقدمه

۱-۱ پلی آمیدها

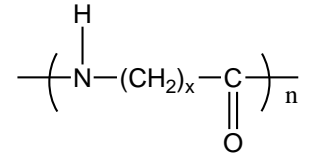
پلی آمیدها یک دسته از پلیمرهای تراکمی با اتصالات آمیدی بوده که از بخش‌های هیدروکربنی آلیفاتیک، جزئی آروماتیک و یا تمام آروماتیک تشکیل شده‌اند. ماهیت هیدروکربن مورد استفاده بر انعطاف پذیری زنجیر و نظم ساختاری تاثیر می‌گذارد و این در تشکیل فاز بلورین حائز اهمیت است. هنگامی که گروه‌های آمیدی در پلی- آمیدها از هر دو انتها به حلقه‌های آروماتیکی وصل شوند این پلیمرها را ((آرامید)) می‌نامند که از اوایل دهه ۱۹۷۰ مشهور شده‌اند. واکنشگرهای چند عاملی نظیر تری آمین‌ها، تترا آمین‌ها و اسیدهای سه عاملی، به تشکیل شاخه، اتصال عرضی یا پلیمرهای شبکه‌ای منتهی می‌شوند که موجب تنوع تهیه و ساختار متفاوت پلی آمیدها می‌گردد.

پلی آمیدها را می‌توان بر اساس روش سنتز به دو بخش تقسیم کرد:

پلی آمیدهای سنتز شده از دی آمین‌ها و دی اسیدها که از نوع AA-BB می‌باشند و در طرح (۱-۱) نشان داده شده‌اند و پلی آمیدهای ساخته شده بر اساس آمینو اسیدها که از نوع AB می‌باشند و در طرح (۱-۲) نشان داده شده‌اند (مارتین روگر و همکاران، ۲۰۰۳).



طرح (۱-۱)



طرح (۲-۱)

پلی آمیدها در طبیعت به صورت پروتئین‌ها و الیاف طبیعی مانند ابریشم و پشم و نیز به صورت سنتزی در الیاف مصنوعی و پلاستیک‌ها یافت می‌شوند. در سال ۱۹۴۳ اولین الیاف سنتزی توسط یک شیمیدان امریکایی به نام والاس هیوم^۱ کاروترز^۲ در شرکت دوپونت ساخته شد. این شرکت نام تجاری نایلون را برای اولین بار در سال ۱۹۳۸ بر روی پلی آمیدها گذاشت (مورگان و همکاران، ۱۹۸۲). در آن زمان پلی آمیدی که از پنتا متیلن دی آمین و سباسیک اسید تهیه شد به دلیل استحکام بیشتر نسبت به ابریشم و بی‌اثر بودن نسبت به رطوبت و حلال‌های آلی جایگزین مناسبی برای الیاف مصنوعی شناخته شد. در سال ۱۹۳۵ کاروترز، پدر شیمی پلیمر در امریکا، پلی (هگزا متیلن آدیپامید) را از واکنش هگزا متیلن دی آمین و آدیپیک اسید ساخت. این پلیمر یکی از مهمترین پلیمرهای سنتزی می‌باشد که به نام نایلون ۶،۶ معروف بوده و از نظر استحکام، سختی، انعطاف پذیری، مقاومت سایش و حرارتی، قابلیت رنگ پذیری و مقاومت در برابر حلال‌های آلی بسیار ممتاز شناخته شده است. چند سال بعد نخ نایلون به صورت تجاری به تولید بی‌سابقه خود رسید. تقریباً سالانه ۱۳۶۰۰۰ تن از این پلیمر در کاربردهای خاصی نظیر پلاستیک‌ها، ظروف آشپزخانه، الیاف بافته شده و الکتریکی و مصارف دیگر استفاده می‌شود.

در سال ۱۹۵۶ شرکت دوپونت فیبرهای پلی آمیدی آروماتیک کولار^۳ (۱) و نومکس^۴ (۲) به ترتیب پلی (پارافنیلن تر فتالامید) و پلی (متا فنیلن ایزو فتالامید) را به صورت تجاری ساخت. این فیبرها، دارای پایداری حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بسیار بالایی بوده و قابلیت احتراق پایینی دارند. در دو دهه گذشته عملکرد

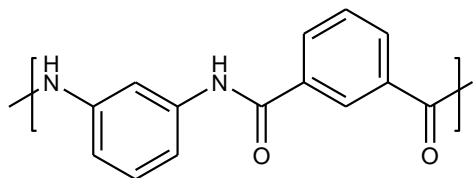
1- Wallace Hume

2- Caruthers

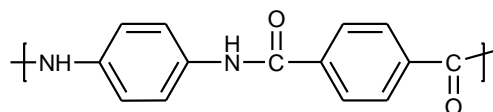
3 - Kevlar

4 - Nomex

فیبرهای کولار بسیار برجسته بوده و در تکنولوژی الیاف مورد استفاده قرار گرفته است. کولار به شدت بلورین بوده و قدرت آن از فولاد بیشتر است در دمای بالاتر از 600°C بدون ذوب شدن تجزیه شده و به عنوان نخ تاپر خودرو مورد استفاده قرار می‌گیرد. نومکس ضدشعله بوده و در اجزای سازنده قطعات الکتریکی و الکترونیکی و به عنوان لباس‌های محافظ در برابر آتش استفاده می‌شود (طرح ۱-۳) (جاده‌ها و همکاران، ۱۹۸۹).



(۱)



(۲)

(طرح ۱-۳)

۱-۱-۱ خواص پلی آمیدها

پلی آمیدها دارای مقاومت فیزیکی، شیمیایی و حرارتی بالایی هستند. پلی آمیدهای خطی متقارن، بلورین دارای پیوند هیدروژنی بوده و از خواص مکانیکی بسیار خوبی برخوردارند. به طور کلی پلی آمیدهای خطی تقارن مناسبی برای تشکیل بلور داشته و معمولاً در شبکه بلور با آرایش زیگزاگ قرار می‌گیرند، مگر این که وجود گروه‌هایی یا اتصالات حجیم و نامتقارن با اشکال هندسی خاص از ایجاد چنین وضعیتی در پلیمر جلوگیری کند و توانایی آن را برای بلورین شدن کاهش بدهد. در نتیجه دمای تبدیل شیشه‌ای T_g ، پلی آمید پایین می‌آید. تشکیل پیوند هیدروژنی، وجود گروه‌های قطبی و نیروهای بین مولکولی باعث افزایش پایداری بلور شده و دمای T_g بالا می‌رود.

پایداری حرارتی و مکانیکی پلی آمیدهای آروماتیک نسبت به پلی آمیدهای آلیفاتیک بیشتر و حلالیت آنها در حلال‌های آلی کمتر است. پلی آمیدهای آروماتیک دارای بلورینگی بالاتری بوده و به دلیل داشتن پایداری حرارتی و مکانیکی و شیمیایی بیشتر در ساخت الیاف مصنوعی و ترمو پلاست‌های مهندسی به کار می‌روند. اما

به دلیل حلالیت پایین و دمای ذوب بالا فرایند پذیری آنها دشوار است. البته با وارد کردن استخلاف های حجیم و انعطاف پذیر اصلاحاتی در این زمینه انجام گرفته است. اما این اصلاحات با کاهش T_g و پایداری حرارتی پلیمر همراه بوده است.

حلالیت و سختی پلی آمید، دو فاکتور مهم در ساخت الیاف می باشند. پلی آمیدهای آروماتیک، میله ای شکل سخت^۵ که در حلال های آلی نیز محلول باشند، فرایند نخ ریزی خشک^۶ را ممکن نموده و منجر به افزایش کاربرد های پلی آمیدها در ساخت ورقه نازک و مقاوم، روکش قطعات سنتزی و کامپوزیت ها شده اند (نیگی و همکاران، ۱۹۹۹).

۲-۱-۱ سنتز پلی آمیدها

به طور کلی روشهای مختلفی برای سنتز پلی آمیدها گزارش شده است.

الف- واکنش دی اسید کلراید ها با دی آمین ها

ب- آمیدی کردن مستقیم

پ- آمیدی شدن از طریق فسفریل دار کردن

ت- پلیمر شدن در فاز بخار

ج- سنتز پلی آمید به کمک تابش ریز موج

ح- سنتز پلی آمید در مایعات یونی

۱-۲-۱-۱ واکنش دی اسید کلراید ها با دی آمین ها

الف- پلیمر شدن در سطح مشترک دو فاز

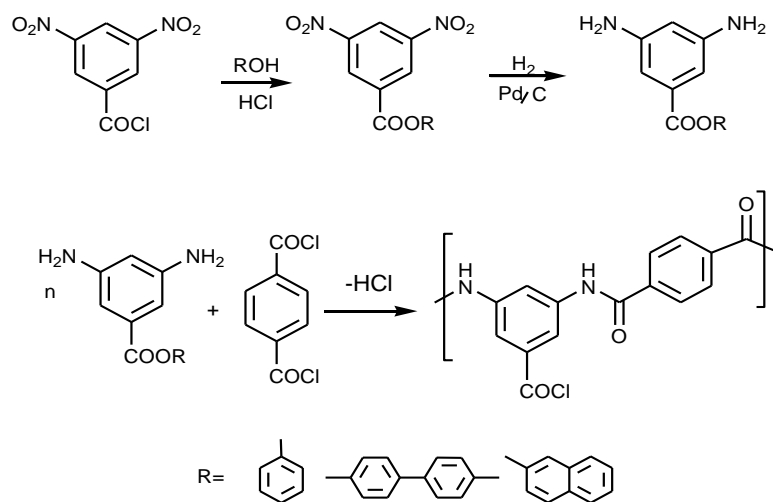
فرایند دو فازی شامل واکنش دی اسید کلراید و دی آمین در حلال غیر قابل امتزاج نسبت به آب می باشد.

در این روش به دلیل رسوب کردن سریع پلیمر، پلی آمیدهای با وزن مولکولی کم بدست می آید. به عنوان

مثال پلیمر شدن در سطح میانی دوفاز بین ترفتالوئیل کلراید و ۱،۴- فنیلن دی آمین یک الیگو آمید آروماتیک بدست می دهد. این روش برای ساخت الیاف نازک مناسب نیست و معمولاً کمتر از آن استفاده می شود (گیوم و همکاران ۱۹۸۶).

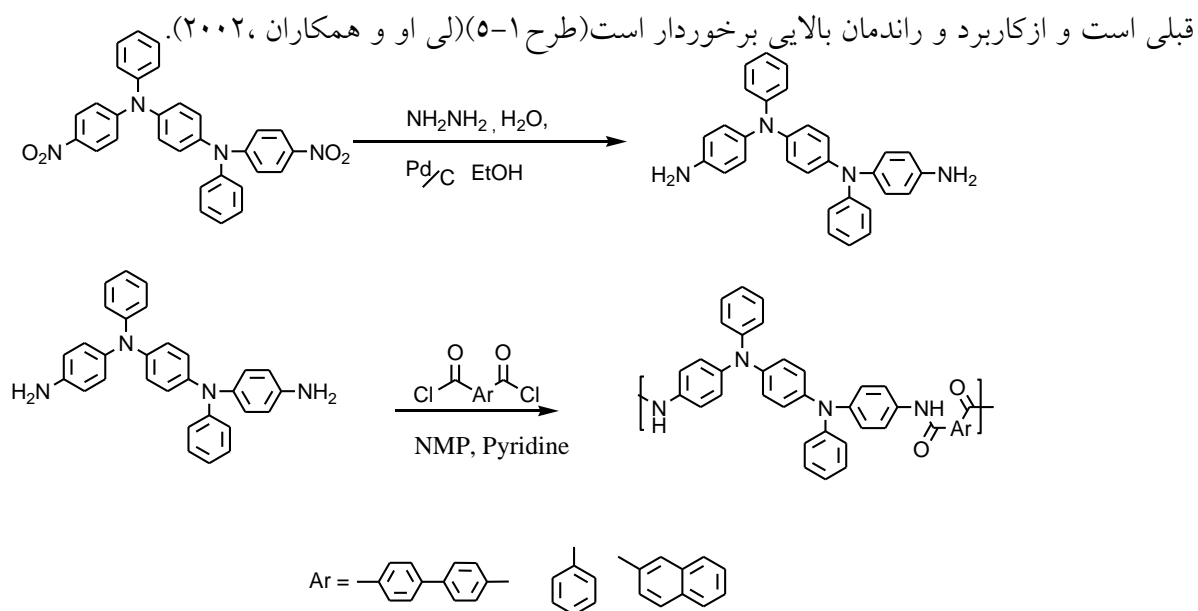
ب- پلیمر شدن به روش محلول در دمای پایین

این روش یکی از روش های مناسب برای سنتز پلی آمیدها به شمار می آید که شامل واکنش دی اسید کلراید و دی آمین در حلال های آپروتیک قطبی است. محلول غلیظ پلیمری حاصل برای ساخت الیاف و ورق های نازک به کار می رود. در این روش حلالیت پلیمر را با افزودن نمک های معدنی مانند کلرید لیتیم یا کلرید کلسیم تا حدود زیادی افزایش داده و در نتیجه پلیمر با وزن مولکولی بالا بدست می آید به عنوان مثال واکنش پلیمر شدن تراکمی محلول در دمای پایین ترفتالوئیل کلراید و دی آمین آروماتیک در حلال N-N دی متیل استامید پلی آمید در دمای پایین با راندمان و گرانیوی بالایی نسبت به روش پلیمر شدن تراکمی در سطح میانی دوفاز بدست می دهد، مثال: (طرح ۱-۴) (یاجاکاراپاش و همکاران ، ۱۹۸۵).



(طرح ۱-۴)

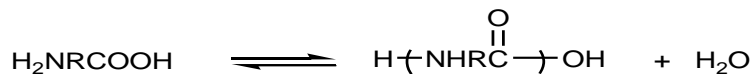
روش جدیدی که می‌توان گفت نوع تکامل یافته روش های قبلی است شامل پلیمر شدن تراکمی مستقیم دی اسید کلرایدها با دی آمین های آروماتیک در حضور حلال NMP و پیریدین در دمای زیر صفر درجه می- باشد. در این روش پلیمر بدست آمده دارای وزن مولکولی بالا و گرانروی بیشتری نسبت به سایر روش های



(طرح ۱-۵)

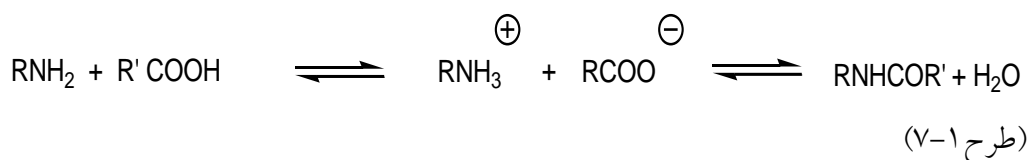
۱-۱-۲-۲ آمیدی کردن مستقیم

در این روش یک آمین با یک گروه کربوکسیل واکنش داده و یک مولکول آب حذف می گردد. گروه های واکنش دهنده ممکن است روی یک مولکول قرار بگیرند، مثل آمینو اسیدها یا در مولکول های متفاوت باشند یعنی دی آمین و دی کربوکسیلیک اسید باشد (طرح ۱-۶).

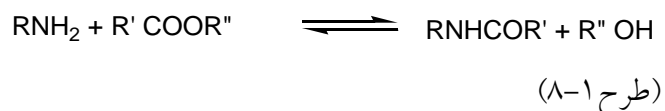


(طرح ۱-۶)

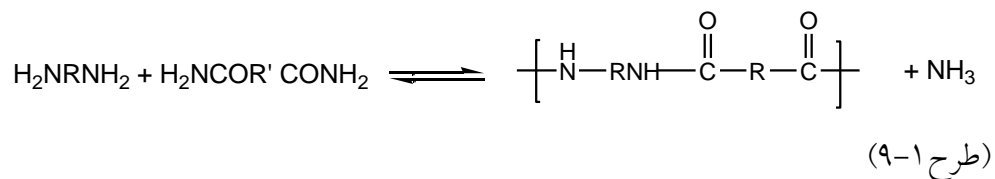
در مورد دوم ، تعادل دقیقی از گروههای پایانی واکنش دهنده نیاز است که بوسیله جداسازی و خالص سازی نمک بدست آمده از مخلوط حدواسط ها یا تنظیم pH محلول آلی می تواند بدست آید (طرح ۷-۱) (جاکسون و همکاران ، ۱۹۷۷).



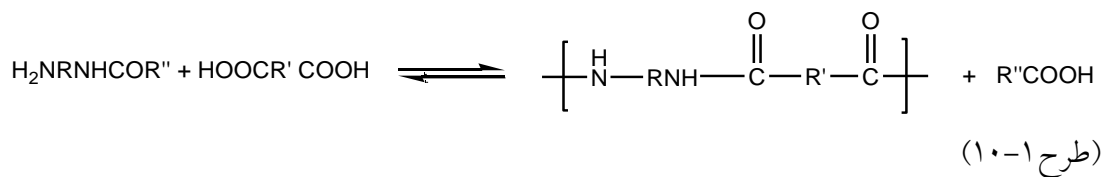
این روش ممکن است در بعضی موارد با استفاده از مشتقات استری گروههای کربوکسیل تسهیل شود (طرح ۸-۱).



دی آمین ها با دی آمیدهای نوع اول نیز واکنش می دهند که در نتیجه حذف NH_3 پلی آمید حاصل می شود (طرح ۹-۱).



مشتقات آسیلی دی آمین ها نیز با دی کربوکسیلیک اسیدها واکنش می دهند تا پلی آمیدهایی با شکافت اسیدی حاصل شوند (طرح ۱۰-۱).



۳-۲-۱- آمیدی شدن از طریق فسفریل دار کردن

آمیدی شدن آمین آزاد و گروههای کربوکسیل بوسیله تری فنیل فسفیت و پیریدین که در حلال انجام می شود روش ویژه‌ای است که عموماً برای تهیه آرامیدها استفاده می شود (یامازاکی و همکاران، ۱۹۷۵؛ هیگاشی و همکاران، ۱۹۸۲). دی آمین و اسید دو عاملی در دمای 100°C پلیمرهایی با جرم مولکولی بالا تشکیل می‌دهند، که به نظر می‌رسد از طریق واکنش تری فنیل فسفیت، کربوکسیلیک اسید و پیریدین، ترکیب نمک N- فسفونیوم پیریدین تشکیل می‌شود که در اثر واکنش با آمین به تشکیل اتصالات آمیدی می‌انجامد (هیگاشی و همکاران، ۱۹۸۳). در سال ۱۹۷۴، یامازاکی، هیگاشی و کاواباتا در کنار موارد دیگر، مقاله‌ای در مورد روش سنتز پلی‌آمیدهای آروماتیک با استفاده از اسیدهای دی کربوکسیلیک و دی آمین‌ها در حضور تری فنیل فسفیت در N- متیل-۲- پیرولیدون (NMP) و پیریدین به عنوان باز انتشار دادند. جنبه مهم این روش این بود که از مصرف اسید کلریدها پرهیز شد. اما محصولاتی دارای وزن مولکولی پایین بدست آمد. در سال ۱۹۷۵، یامازاکی، ماتسوموتو، هیگاشی (یامازاکی؛ ماتسوموتو؛ هیگاشی، ۱۹۷۵) با افزودن کلرید لیتیم، فرایند را بویژه در مورد پلی (پارا- بنزآمید) (PBA) بهبود بخشیدند، هر چند اوزان مولکولی بدست آمده هنوز هم بسیار پایین بودند. در طی چند سال، این فرایند بهبود بیشتری پیدا کردند. در سال ۱۹۷۸ پرستون و هوفربرت (پرستون؛ هوفربرت، ۱۹۷۸) بر اهمیت کنترل دما تأکید کردند. در سال ۱۹۸۲، هیگاشی، آگاتا و آئوکی، با افزودن کلسیم کلراید به محیط NMP/Py/LiCl گرانروی ذاتی پلی (پارا- فنیلن ترفتالامید) (PPDT) را به $4/5 \text{ dl g}^{-1}$ افزایش دادند. کلسیم کلراید با افزایش خاصیت الکترولیتی محلول و با کثوردینه شدن به اکسیژن گروه کربونیل باعث افزایش حلالیت پلیمر در شرایط پلیمر شدن می شود که از ترسیب زودرس پلیمر در طول واکنش جلوگیری می کند (هیگاشی و همکاران ۱۹۸۲). سر انجام در سال ۱۹۸۴، کریک بوم، کوتک، می هارا و پرستون با افزایش دمای واکنش از 100°C به 115°C ، به گرانروی ذاتی $6/2 \text{ dl g}^{-1}$ برای پلی (پارا- فنیلن ترفتالامید) (PPDT) رسیدند. بسیار تعجب آور است که این بهبودها شامل PBA نبوده است زیرا در سال ۱۹۷۵، بیشترین گرانروی ذاتی در سطح $1/8 \text{ dl g}^{-1}$ ثابت ماند. این نتایج نشان می دهند که در تهیه دو

پلیمر بسیار شبیه به هم می توان به تفاوت های غیر منتظره برخورد کرد. با وجود آنکه برای پلی (پارا - فنیلن ترفتالامید) گرانروی ذاتی $6/2 \text{ dl g}^{-1}$ بدست آمده است، اما به یک محیط به مراتب پیچیده تر واکنش مورد نیاز است.

۴-۲-۱-۱ پلیمر شدن در فاز بخار

به دنبال ارائه یک فن آوری ماهرانه تجربی، شین و ایکدا و همکارانشان، توانستند پارا فنیلن دی آمین (PPD) و ترفتالوئیل دی کلراید (TDC) را در فاز بخار در محدوده دمایی $200\text{C}-300\text{C}$ واکنش دهند. پس از تشکیل محصول، پلیمر بر روی فویل ها و فیلم هایی رسوب داده شد که به طور ویژه ای تهیه شده بودند. گرانروی ذاتی پلیمرهای تهیه شده به این روش معمولاً از ۲ تا $3/6 \text{ dl g}^{-1}$ تغییر می کنند. بیشترین مقدار dl g^{-1} ۵/۳ به دست می آید. با این همه، این مقدار بزرگ تنها به بخش کوچکی از پلیمر تولیدی مربوط بوده و از نمونه های مختلف مقادیر بسیار متفاوتی به دست می آید. بیشتر این پلیمر ها دارای گرانروی ذاتی کمتر از dl g^{-1} ۳^۱ هستند (شین هیونکوک، ۱۹۷۷).

Surname : Shahbazi Logaran	Name: Mohammad
Title of thesis: Optically active poly(Amid-Imide)s based on amino acid L- cysteine : Synthesis, characterization and investigation of properties such as thermal, viscosity and optical activity	
Supervisor(s): Dr. Mohammad Reza Zamanloo Advisor(s): Dr. Yaghoub Mansoori	
Graduate Degree: Master of Science polymer	major: chemistry University : mohaghegh Ardebili
Graduation date: 5/3/2010	specialty: Organic- Faculty: Science Number of pages: 98
Keywords: (polyamide-imide), L-Cysteine, direct polycondensation polymerization, sulfonic acid	
<p style="text-align: right;">Abstract:</p> <p>In this research project novel optically active poly (amide-imide)s based on Amino acid L-Cysteine containing sulfonic acid group were synthesized and some physical properties of these poly(amide-imide)s were studied. Desired Monomer diacid was synthesized from L- Cysteine acid and pyromellitic dianhydride in two step process. After Structural characterization of monomer and intermediates with spectroscopic techniques (IR, ¹H-NMR), and optical rotation measurement, the reactivity of carboxylic functionalities of monomers towards amine groups were investigated by synthesizing the model compounds. The polymerization reactions were performed in direct polycondensation conditions in the presence of triphenylphosphite (TPP) as condensing agent. Optimized reaction conditions were obtained by using one of diamines for polymerization in different conditions in view of reaction times, temperature, amounts of CaCl₂ and concentrations of monomers. Then all polymerizations were performed in optimized conditions. The chemical structure of poly (amide-imide)s was confirmed by infrared spectroscopy to gether with optical rotation measurements after reprecipitation in methanol for removing impurities. Optically active poly(amide-imide)s had optical rotations in the range of (4/4-13/2°), and inherent viscosities in the range of 0/2 – 0/33 dl g⁻¹ . Thermal properties of the synthesized polymers was investigated by thermal analysis techniques such as thermogravymetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Synthesis polymer were soluble in polar organic solvents such as NMP, DMAC, DMSO, and ..., but were insoluble in conventional organic solvents such as methanol and Solution of this polymer had capabilities formed the film. study of them the thermal stability to help thermal gravimetric analysis technique TGA shows loss sulfonic acid groups. On the other hand the use of differential scanning calorimetry DSC, shows glass transition temperature polymers in the range of 64-97 °c.</p>	



Faculty of science
Department of Chemistry

Optically active poly(Amid-Imide)s based on amino acid L-cysteine: Synthesis, characterization and investigation of properties such as thermal, viscosity and optical activity

Supervisor:

Dr. Mohammad reza zamanloo

Advisor:

Dr. Yaghoub Mnsoori

By:

Mohammad Shahbazi logaran

University of Mohaghegh Ardabili

March 2010