





دانشکده شیمی

گرایش شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز پلی اورتان-اوره‌های جدید با استفاده از تترابرموفتال هیدرازید

نگارنده: فاطمه کریمی

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر علی کیوانلو

بهمن ۱۳۹۷

شماره: ۱۹۰۳، د ش
تاریخ: ۹۷/۱۳/۱۱

باسمه تعالی



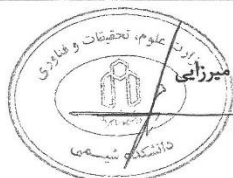
مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه
دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم فاطمه کریمی با شماره دانشجویی ۹۵۱۲۳۵۴ رشته شیمی گرایش آلی تحت عنوان سنتز پلی اورتان-اوره های جدید با استفاده از تترابرموفتال هیدرازید که در تاریخ ۱۳۹۷/۱۱/۸ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه:) ☒ ☐ مردود
نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر حسین نصر اصفهانی	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم			—
۳- استاد مشاور	دکتر علی کیوانلو	دانشیار	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر حسین نیکوفرد	دانشیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محمد باخرد	استاد	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر بهرام بهرامیان	دانشیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی میرزایی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تنبیه: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴۰ ماه برگزار شود).

تقدیم بہ آنان کہ وجودم جزیہ وجودشان نیست

پدر و مادر عزیزم

تقدیم بہ دختی ہمیشگی ام

ہمسرمہر بانم

پاس ایزدمنان که به من این فرصت را داد تا به این مرحله از علم رسیده و از پیچ محبتی دین نکرده و در تمام مراحل زندگیم مراقبت قلب بود.

با تشکر و سپاس از استاد راهنمای دانشمند و پرمایه ام جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی که از محضر پر فیض تدریستان، بهره‌مند شده‌ام.

همچنین از پدر و مادر عزیز، دلسوز و مهربانم که آرامش روحی و آسایش فکری فراهم نمودند تا با حمایت های همه جانبه در محیطی مطلوب، مراتب تحصیلی و نیز پایان نامه درسی را به نحو احسن به اتمام برسانم؛ سپاسگزاری نمایم.

همچنین تشکر میکنم از همسر مهربانم که در تمام طول تحصیل همراه و بهکام من بوده است.

تعهد نامه

اینجانب فاطمه کریمی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز پلی اورتان-اوره های جدید با استفاده از تترابرموفتال هیدرازید تحت راهنمایی دکتر حسین نصر اصفهانی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

۵،۶،۷-۸-تترابرمو-۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون از طریق واکنش ، ۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون با هیدرازین هیدرات در حضور هیدروکلریک اسید سنتز گردید. مونومر به دست آمده با دی ایزوسیانات تولیلن دی ایزوسیانات و پلی اتیلن گلیکول های ۴۰۰ و ۱۰۰۰ وارد واکنش پلیمرشدن گردیده و پلی اورتان-اوره های جدید سنتز شدند. همچنین از واکنش فتالیک انیدرید با هیدرازین هیدرات ۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون سنتز گردید و ماده حاصل با تولیلن دی ایزوسیانات و پلی اتیلن گلیکول های ۴۰۰ و ۱۰۰۰ وارد واکنش و پلی اورتان-اوره های جدید سنتز شدند. ساختار پلیمرهای سنتز شده با استفاده از طیف سنج مادون قرمز، ویسکومتر، آنالیز حرارتی و رادیوگرافی شناسایی شدند.

کلمات کلیدی: فتالازین، تولیلن دی ایزوسیانات، پلی اتیلن گلیکول، پلی اورتان، رادیوگرافی.

فصل اول

مقدمه

- ۱-۱ تترابرمو فتال هیدرازید..... ۲
- ۱-۱-۱ خواص مشتقات فتال هیدرازید..... ۲
- ۱-۱-۲ سنتز مشتقاتی از فتال هیدرازید..... ۴
- ۲-۱ پلی اورتان ها..... ۵
- ۱-۲-۱ خواص پلی اورتان ها..... ۷
- ۳-۱ پلی اوره ها..... ۹
- ۱-۳-۱ خواص پلی اوره ها..... ۱۰
- ۴-۱ پرتو ایکس..... ۱۰
- ۵-۱ پلیمرهای رادیوپاک..... ۱۱
- ۱-۵-۱ کاربرد پلیمرهای رادیوپاک..... ۱۱

فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

- ۱-۲ تهیه ۵، ۶، ۷، ۸-تترابرمو-۲، ۳-دی هیدرو ۱، ۴-فتالازین دی اون (تترابرمو فتال هیدرازید) (۱)..... ۱۴
- ۲-۲ تهیه ترکیب ۲، ۳-دی هیدرو-۱، ۴-فتالازین دی اون (فتال هیدرازید) (۲)..... ۱۴
- ۳-۲ واکنش پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ و ۱۰۰۰ با تولین دی ایزوسیانات و ۵، ۶، ۷، ۸-تترابرمو-۲، ۳-دی هیدرو ۱، ۴-فتالازین دی اون (تترابرمو فتال هیدرازید) (۱). تهیه پلیمرهای (۳۸) و (۳۹)..... ۱۴
- ۱-۳-۲ شواهد پلیمر (۳۸)..... ۱۵
- ۲-۳-۲ شواهد پلیمر (۳۹)..... ۱۶

- ۴-۲ واکنش پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ و ۱۰۰۰ با تولین دی ایزوسیانات و ۳،۲ دی هیدرو-۴،۱-
 فتالازین دی اون (فتال هیدرازید) (۲). تهیه پلیمر (۴۰) و (۴۱)..... ۱۷
- ۴-۲ ۱- شواهد پلیمر (۴۰)..... ۱۸
- ۴-۲ ۲- شواهد پلیمر (۴۱)..... ۱۸
- ۵-۲ رادیوگرافی پلیمرهای (۳۸)، (۳۹)، (۴۰)، (۴۱)..... ۱۹
- ۶-۲ نتیجه گیری..... ۲۰
- ۷-۲ آینده نگری..... ۲۰

فصل سوم

بخش تجربی

- ۳-۱ دستگاه ها..... ۲۴
- ۳-۲ مواد اولیه..... ۲۴
- ۳-۳ تهیه ۵، ۶، ۷، ۸-تترا برمو-۲، ۳-دی هیدرو ۱، ۴-فتالازین دی اون (تترا برمو فتال هیدرازید) (۱)..... ۲۵
- ۴-۳ تهیه ترکیب ۳، ۲-دی هیدرو-۴، ۱-فتالازین دی اون (فتال هیدرازید) (۲)..... ۲۵
- ۵-۳ واکنش پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ با تولین دی ایزوسیانات و ۵، ۶، ۷، ۸-تترا برمو-۲، ۳-دی هیدرو ۱،
 ۴-فتالازین دی اون (تترا برمو فتال هیدرازید) (۱). تهیه پلیمر (۳۸)..... ۲۶
- ۶-۳ واکنش پلی اتیلن گلیکول ۱۰۰۰ با تولین دی ایزوسیانات و ۵، ۶، ۷، ۸-تترا برمو-۲، ۳-دی هیدرو ۱،
 ۴-فتالازین دی اون (تترا برمو فتال هیدرازید) (۱). تهیه پلیمر (۳۹)..... ۲۷
- ۷-۳ واکنش پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ با تولین دی ایزوسیانات و ترکیب ۳، ۲-دی هیدرو-۴، ۱-
 فتالازین دی اون (فتال هیدرازید) (۲). تهیه پلیمر (۴۰)..... ۲۸
- ۸-۳ واکنش پلی اتیلن گلیکول ۱۰۰۰ با تولین دی ایزوسیانات و ترکیب ۳، ۲-دی هیدرو-۴، ۱-
 فتالازین دی اون (فتال هیدرازید) (۲). تهیه پلیمر (۴۱)..... ۲۹
- منابع..... ۳۱
- ضمائم..... ۳۷

فهرست جداول

جدول ۱-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۳۸).....	۲۶
جدول ۲-۳: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۳۸).....	۲۷
جدول ۳-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۳۹).....	۲۸
جدول ۴-۳: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۳۹).....	۲۸
جدول ۵-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۰).....	۲۹
جدول ۶-۳: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۰).....	۲۹
جدول ۷-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۱).....	۳۰
جدول ۸-۳: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۱).....	۳۰

فهرست اشکال

شکل ۱-۱.....	۴
شکل ۲-۱.....	۵
شکل ۳-۱ تراکم سه جزئی میان آلدهید، فتالازین و مالونیتریل.....	۵
شکل ۴-۱ تولید اورتان.....	۶
شکل ۵-۱ تولید پلی اورتان.....	۶
شکل ۶-۱.....	۶
شکل ۷-۱ زنجیره پلی اورتان.....	۷
شکل ۸-۱ تولید اوره.....	۹
شکل ۹-۱ ماتریکس یک پلی اوره.....	۹
شکل ۱-۲ سنتز تترابرمو فتال هیدرازید.....	۱۴
شکل ۲-۲ سنتز فتال هیدرازید.....	۱۴
شکل ۳-۲ سنتز پلیمرهای (۳۸) و (۳۹).....	۱۵
شکل ۴-۲ سنتز پلیمرهای (۴۰) و (۴۱).....	۱۷
شکل ۵-۲ تصویر رادیوگرافی پلیمرها.....	۱۹
شکل ۶-۲.....	۲۱

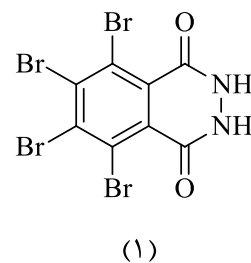
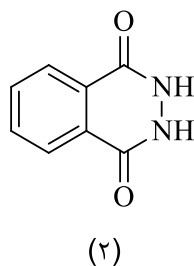
فصل اول

مقدمه

۱-۱ تترابرمو فتال هیدرازید^۱

۵، ۶، ۷، ۸- تترا برمو-۲، ۳- دی هیدرو-۱، ۴- فتالازین دی اون معروف به تترا برمو فتال هیدرازید (۱) یکی از مشتقات فتال هیدرازید^۲ (۲) می باشد که دارای چهار اتم برم روی حلقه فنیل خود است.

برم یک عنصر مهم در آب دریا، دریاچه نمک و پوسته زمین می‌باشد. نمک‌ها و ترکیبات حاوی این عنصر دارای کاربردهای مهمی مانند: سنتز مواد آلی، صنایع دارویی و عکاسی می‌باشند [۱].



در میان حلقه‌های هتروسیکلی، هتروسیکل‌های دارای حلقه فتالازین^۳ از اهمیت زیادی برخوردار بوده و در فعالیتهای زیست‌شناختی و دارویی کاربرد دارند. همچنین وجود این ترکیبات در طبیعت و زندگی ضروری می‌باشد [۲].

۱-۱-۱ خواص مشتقات فتال هیدرازید

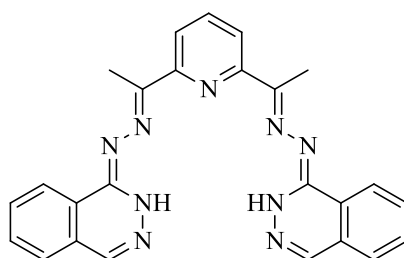
فтал هیدرازید (۳،۲- دی هیدرو-۴،۱- فتالازین دی اون) یک ترکیب هتروسیکلی نیتروژن دار، با خاصیت هسته دوستی می باشد. پروتون های متصل به نیتروژن به دلیل اسیدی بودن به عنوان ترکیب دو عاملی مفید می باشند [۳].

¹ TBPHE² phthalhydrazide³ phthalazine

حلقه فتالازین به عنوان یک عامل ضد التهاب، ضد درد و ضد حساسیت شناخته شده است.

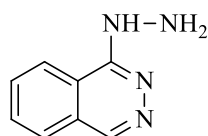
مشتقات فتالازین همچنین دارای فعالیت ضد سقط [۴] بوده، و برای بیماری‌های قلب [۵] و عروق [۶] مورد استفاده می‌باشند.

در سال ۲۰۱۴ ترکیب بیس (فتالازین-۱-هیدرازون)-۶،۲-دی‌استیل‌پیریدین (۳) توسط محققان سنتز و از آن به عنوان لیگاند در کمپلکس‌های مس، کبالت و نیکل استفاده شد که دارای خواص ضد میکروبی بالایی هستند.



(۳)

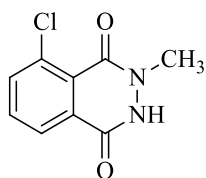
از دیگر مشتقات فتال هیدرازید می‌توان از هیدرالازین^۴ (۴) نام برد که به عنوان گشادکننده رگ و ضد فشار خون استفاده می‌گردد [۷].



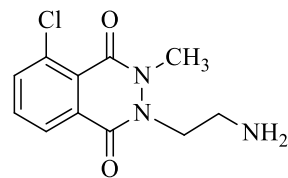
(۴)

در سال‌های اخیر ترکیباتی مانند ۸-کلرو-۳،۲-دی‌هیدرو-۲-متیل-۱،۴-فتالازین دی‌اون (۵) و ۸-کلرو-۲(۲-آمینو اتیل)-۳،۲-دی‌هیدرو-۳-متیل-۱،۴-فتالازین دی‌اون (۶) توسط محققان سنتز گردیده است. بررسی خواص بیولوژیکی این ترکیبات نشان دهنده‌ی تاثیرات قوی‌تر آن‌ها نسبت به هیدرالازین و دیازپام در درمان بیماری‌های قلبی و عروقی است [۹،۸].

⁴ Hydralazine



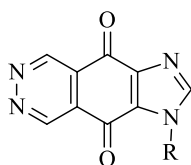
(۵)



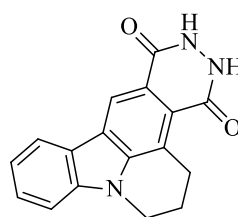
(۶)

از طرفی بسیاری از مشتقات فتال هیدرازید دارای خواص ضد تومور و ضد سرطان هستند که

می‌توان به ترکیبات (۷) و (۸) اشاره نمود [۱۰، ۱۱].



(۷)



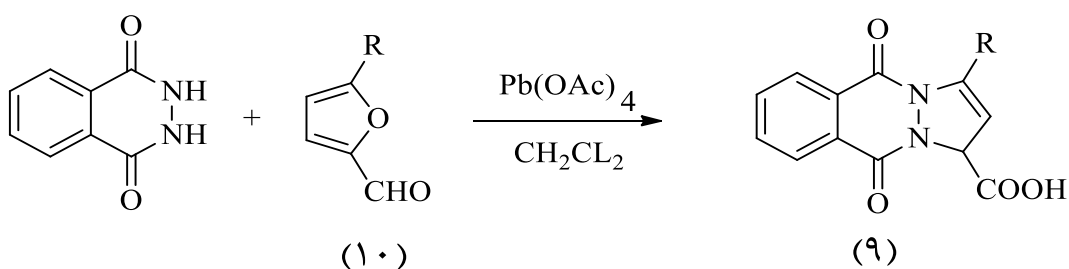
(۸)

۱-۲ سنتز مشتقاتی از فتال هیدرازید

در سال ۲۰۰۲، ترکیب ۱۰،۵-دی‌اکسو-۱۰،۵-دی‌هیدرو-۱H-پیرازولو[۲،۱-b]فتالازین-۱-

کربوکسیلیک اسید (۹) با استفاده از مشتقات فورفورال (۱۰) در حضور تتراسات سرب در متیلن

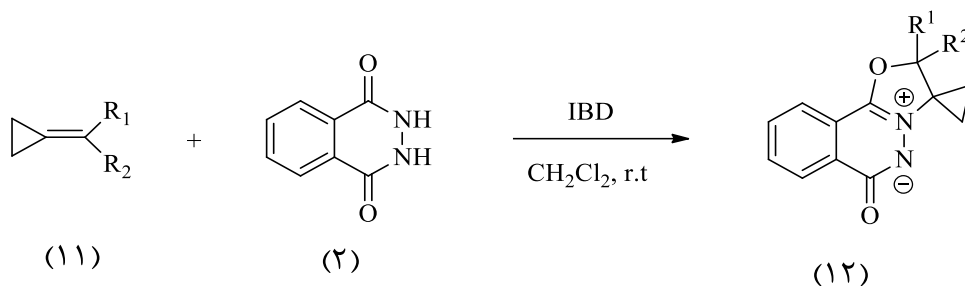
کلرید سنتز گردیده است (شکل ۱-۱) [۱۲].



R= H, CH₃

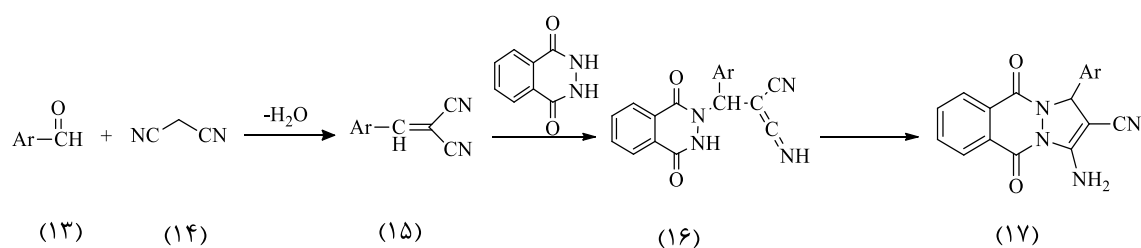
شکل ۱-۱

در سال ۲۰۰۷ مین شی^۵ و همکارانش واکنش حلقه زایی فتالازین-۴،۱-دی‌اون را گزارش کردند. این ترکیبات با مشتقات متیلن سیکلوپروپان (۱۱) در شرایط ملایم، محصولاتی با بهره‌ی بالا تولید می‌کنند. در این واکنش ترکیب اکسازولو[۳،۲-*a*] فتالازین (۱۲) از فتال‌هیدرازید (۲) در حضور یدوبنزن‌دی‌استات (IBD) به‌دست می‌آید (شکل ۲-۱) [۱۳].



شکل ۲-۱

در سال ۲۰۱۵ علیرضا کیاست و همکارانش از تراکم سه جزئی یک آلدهید آروماتیک (۱۳)، فتالازین و مالونونیتریل (۱۴) تحت شرایط بدون حلال، ترکیبات هتروسیکل دارویی سنتز کردند (شکل ۱-۳) [۱۴].



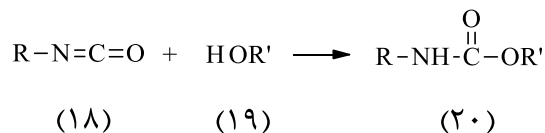
شکل ۱-۳: تراکم سه جزئی میان آلدهید، فتالازین و مالونونیتریل

۲-۱ پلی‌اورتان‌ها

پلی‌اورتان نام گروه گسترده‌ای از پلیمرها است که همه آن‌ها براساس یک اصل متداول شناخته شده‌اند. همه پلی‌اورتان‌ها توسط فرآیند چند افزایشی بین پلی‌ایزوسیانات‌ها و پلی‌الکل‌ها تهیه می‌شوند [۱۵].

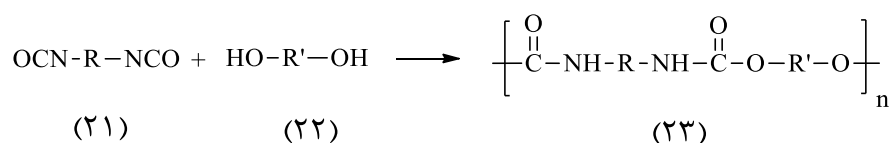
⁵ Min shi

واکنش افزودن الکل به ایزوسیانات‌ها برای تولید اورتان از سال ۱۸۴۹ به نام واکنش ورتز^۶ شناخته شده است (شکل ۴-۱).



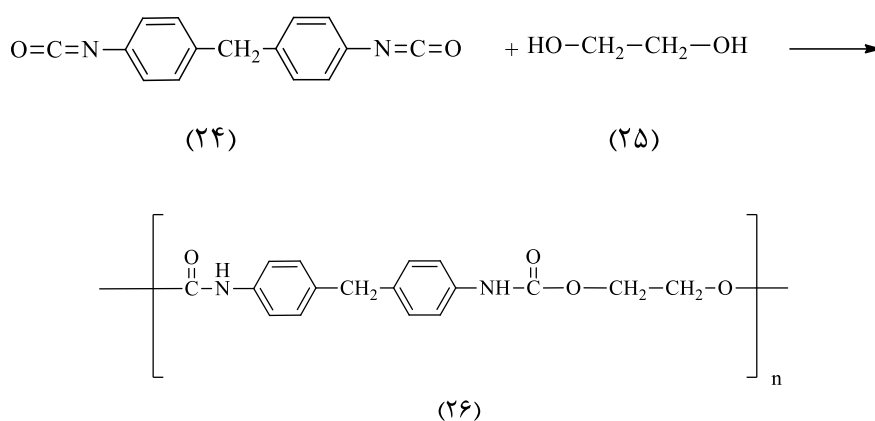
شکل ۴-۱: تولید اورتان

گسترش این واکنش به دی‌ایزوسیانات‌ها و ترکیبات هیدروکسیل توسط اتوبایر^۷ در سال ۱۹۳۷ منجر به واکنش چندافزایی جهت تولید پلیمرهای خطی، شاخه‌ای و یا متقابل شد (شکل ۵-۱) [۱۶].



شکل ۵-۱: تولید پلی‌اورتان

در شکل (۶-۱) نمونه‌ای از سنتز پلی‌اورتان که حاصل واکنش افزایشی بین ۴،۴-دی‌فنیل‌متان دی‌ایزوسیانات (MDI) (۲۴) و اتیلن گلیکول (۲۵) است مشاهده می‌شود [۱۷].

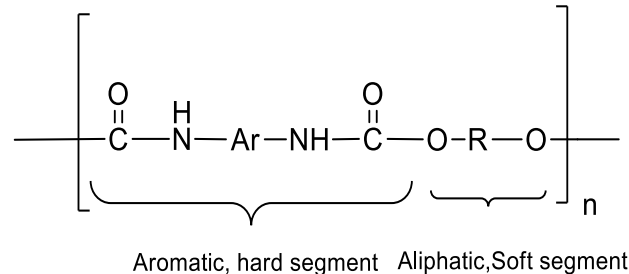


شکل ۶-۱

^۶ Wurtz

^۷ Otto Bayer

پلی‌اورتان‌ها شامل بخش‌های سخت از ایزوسیانات‌ها و بخش‌های نرم شامل دی‌اول‌ها و یک زنجیره‌ی توسعه دهنده هستند، که یک گروه فوق‌العاده از پلیمرها را ایجاد می‌کنند (شکل ۱-۷) [۱۸].



شکل ۱-۷: زنجیره پلی‌اورتان

دامنه‌های نرم باعث خاصیت انعطاف‌پذیری و الاستومری پلی‌اورتان می‌شود. از طرفی دامنه‌های سخت باعث سختی و بالا رفتن نقطه ذوب پلی‌اورتان می‌شود.

انتخاب پلی‌اول و وزن مولکولی آن تا حد زیادی بر خواص فیزیکی و الاستومری پلی‌اورتان تاثیر می‌گذارد. خصوصیت‌های مهم پلی‌اول‌ها وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی آن‌ها، درصد گروه‌های هیدروکسیل اولیه و ویسکوزیته می‌باشد [۱۹].

طول و ساختار شیمیایی بخش‌های نرم و سخت پلی‌اورتان‌ها بر خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی پلی‌اورتان تاثیر می‌گذارد [۲۰].

۱-۲-۱- خواص پلی‌اورتان‌ها

پلی‌اورتان‌ها اولین بار برای ساخت لاستیک در جنگ جهانی اول مورد استفاده قرار گرفتند. در اواسط دهه‌ی ۵۰ میلادی تولید صنعتی پوشش‌های پلی‌اورتان برای مقاصد خاص توسعه پیدا کرد که در الاستومرها، پوشش‌ها و فوم‌ها یافت می‌شد. بعد از دهه‌ی ۵۰ میلادی استفاده از فوم‌های انعطاف‌پذیر به‌عنوان مبلمان راحتی و پوشش‌ها تبدیل به یک تجارت شد [۲۱، ۲۲]. توسعه فوم انعطاف‌پذیر از پلی‌اول و پلی‌اثر ارزان قیمت باعث شد تا چندین قطعه‌ی خودرو و اثاثیه منزل در حال حاضر در دسترس

ما باشد. بهبود مستمر در تکنیک‌های فرآورش، نوع افزودنی‌ها و فرمولاسیون آن‌ها موجب شد تا پلی‌اورتان‌ها در طیف وسیعی مورد استفاده قرار بگیرند [۲۳].

این مواد ترکیبی از دوام و سختی فلزات با کشش لاستیک را دارند که آن‌ها را به راحتی جایگزین فلز، پلاستیک و لاستیک در چندین محصول مهندسی می‌کند [۲۴].

پلی‌اورتان‌ها برای تولید محصولات زیادی استفاده می‌شوند. با توجه به انعطاف‌پذیری بالا و مقاومت سایشی و دیگر ویژگی‌های پلی‌اورتان‌ها توجه زیادی را در زمینه علمی و کاربردی به خود جلب کرده اند [۲۵].

یکی از مصارف پلی‌اورتان‌ها فوم‌های سخت و سفت هستند که به عنوان عایق استفاده می‌شوند. این عایق‌ها باعث صرفه‌جویی انرژی شده که مقدار قابل توجهی هزینه‌های انرژی را کاهش می‌دهند [۲۶]. پلی‌اورتان‌ها در صنعت خودروسازی در صندلی‌های خودرو، ضربه‌گیر، درها، پنجره‌ها و نیز به عنوان عایق گرمایی و صوتی استفاده می‌شود [۲۷].

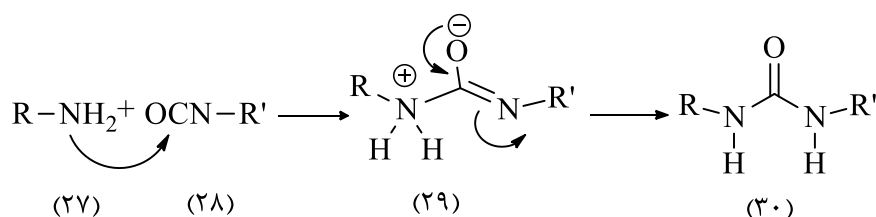
مواد پلی‌اورتان در صنعت قایق سازی نیز برای محافظت بدنه قایق از آب و هوا و خوردگی استفاده می‌شود. فوم‌های سفت و سخت برپایه پلی‌اورتان کمک می‌کند تا دماهای شدید و سروصدا را خنثی کند [۲۸]. همچنین از پلی‌اورتان‌ها به عنوان کفپوش استفاده می‌شود که دوام بالایی داشته و با کاهش سرو صدا باعث راحتی بیشتر می‌شود. از طرفی این مواد باعث افزایش مقاومت در مقابل سایش می‌شوند. از دیگر مزایای این ترکیبات راحتی در تمیز کردن، تعمیر و نگهداری آن است [۲۹].

پلی‌اورتان‌ها به علت خواص مکانیکی عالی مانند قدرت و کشش به عنوان مواد زیستی برای تماس با خون در کاتترها^۸، فیلترهای خون، لوله های خون استفاده می‌شوند [۳۰].

^۸ کاتتر یک لوله نازک، معمولاً بلند و قابل انعطاف در خدمت پزشکی است که می‌تواند در بدن بیمار برای یک هدف معین استفاده شود.

۳-۱ پلی‌اوره‌ها

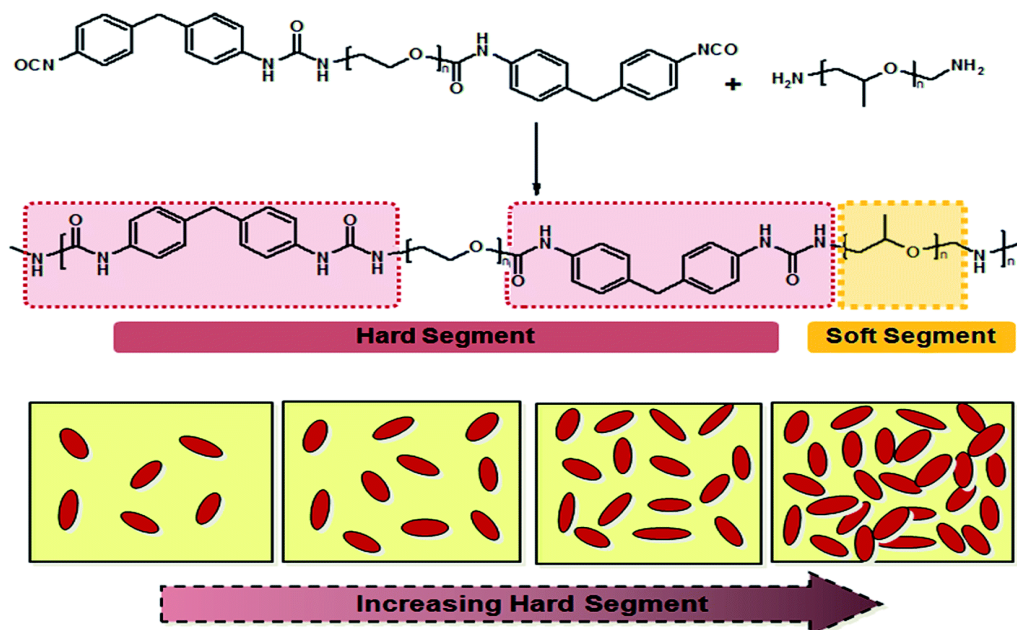
پلی‌اوره‌ها دسته‌ای از پلیمرهای الاستومری هستند که از واکنش ایزوسیانات‌ها و آمین‌ها به‌دست می‌آیند (شکل ۸-۱) [۳۱].



شکل ۸-۱: تولید اوره

پلی‌اوره‌ها مانند پلی‌اورتان دارای دامنه‌های سخت و نرم می‌باشند که دامنه‌های سخت ساختار کریستال مانند داشته و در ماتریس دامنه‌های نرم پراکنده شده‌اند.

بخش‌های سخت پلی‌اوره‌ها شامل پیوندهای هیدروژنی هستند که به‌عنوان اتصالات فیزیکی برگشت‌پذیر و تقویت‌کننده عمل کرده و خواص مکانیکی خوبی را به‌وجود می‌آورند (شکل ۹-۱) [۳۲].



شکل ۹-۱: ماتریکس یک پلی‌اوره

۱-۳-۱ خواص پلی اوره‌ها

واکنش‌پذیری نسبی ایزوسیانات‌ها با آمین‌ها برای تشکیل اوره ۱۰۰۰ برابر سریع‌تر از واکنش ایزوسیانات‌ها با الکل‌ها برای تشکیل پلی‌اورتان و یا واکنش با آب برای هیدرولیز ایزوسیانات‌ها است [۳۳].

پلی‌اوره‌ها مقاومت بیشتری در برابر PH بالا و دمای بالا نسبت به پلی‌اورتان و دیگر پلیمرها داشته و همچنین دارای نقطه ذوب بالاتری نیز می‌باشند [۳۴].

بزرگ‌ترین مزیت پلی‌اوره‌ها مقاومت بالای آن‌ها در برابر سایش، دما و مواد شیمیایی است. پلی‌اورتان‌ها و پلی‌اوره‌ها به دلیل سازگاری خوب و خواص فیزیکی عالی در کاربردهای زیست پزشکی به عنوان ایمپلنت یا دستگاه‌های پزشکی استفاده می‌شوند [۳۵].

پلی‌اوره‌ها دارای کاربردهای فراوانی در صنعت پوشش در زمینه حمل و نقل، خطوط لوله، ساختمان‌های فولادی و سازه‌های دریایی دارند.

۱-۴ پرتو ایکس

پرتو ایکس قسمتی از تابش الکترومغناطیس با طول موجی بین ۰/۰۱ تا ۱۰ نانومتر می‌باشد. طول موج پرتو ایکس از طول موج پرتو فرابنفش پایین‌تر و از طول موج پرتو گاما بالاتر می‌باشد. نام دیگر پرتو ایکس، پرتو رونتگن^۹ می‌باشد که این نام برگرفته از نام شخصی به نام ویلهلم رونتگن می‌باشد که کاشف این اشعه است [۳۶].

استفاده از پرتو ایکس برای تصویربرداری از بافت‌ها و اندام‌های داخلی بدن یک روش شناخته شده است که دارای کاربردهای فراوانی در زمینه‌های پزشکی و تحقیقاتی می‌باشد. از رادیوگرافی پرتو ایکس برای تصویربرداری سه بعدی اندام‌هایی مانند سیستم گوارشی، قلب و عروق، مجاری ادراری و کلیه، کبد،

⁹ Roentgen

ریه‌ها، بافت‌های متراکم استخوانی، غضروف‌ها و بافت‌های سرطانی استفاده می‌شود. استفاده از این فن‌آوری در سراسر جهان رشد چشم‌گیری داشته است [۳۷].

۱-۵ پلیمرهای رادیوپاک

یکی از ویژگی‌های مهم یک زیست ماده داشتن کدورت در مقابل پرتو ایکس است. با استفاده از این خصوصیت می‌توان موقعیت دقیق تجهیزات پزشکی از جمله ایمپلنت‌ها و پروتزها را در بدن موجودات زنده از طریق روش غیر تخریبی و ارزان تصویربرداری به‌وسیله پرتو ایکس شناسایی کرد [۳۸].

میزان جذب پرتو ایکس با توان چهارم عدد اتمی وابستگی دارد؛ در نتیجه عناصر با عدد اتمی بالا توانایی جذب پرتو ایکس را دارند. پلیمرهای معمولی از اتم‌هایی نظیر C, H, O, N تشکیل شده‌اند که دارای کمترین تراکم الکترونی بوده و به همین دلیل با تکنیک‌هایی نظیر اشعه ایکس قابل شناسایی نیستند و در مقابل آن شفاف هستند. پلیمرهای رادیوپاک به دلیل داشتن عناصر سنگین و در نتیجه تراکم الکترونی بالا به راحتی قابل شناسایی هستند [۳۹].

۱-۵-۱ کاربرد پلیمرهای رادیوپاک

این مواد به علت دارا بودن چگالی الکترونی بالا و توانایی جذب پرتو ایکس ارزیابی وضعیت بافت‌ها و اندام‌های مورد نظر بعد از عمل‌های جراحی به وسیله‌ی روش‌های غیر تخریبی تسهیل می‌نمایند.

پلیمرهای رادیوپاک دارای کاربردهای فراوانی در زمینه‌هایی مثل پزشکی و الکترونیک هستند. از آنجاکه رادیوگرافی پرتو ایکس یک تکنیک ارزان و غیرمخرب برای ارزیابی ارگان‌های موجود در بدن موجودات زنده است. پلیمرهای رادیوپاک می‌توانند به راحتی از این طریق مورد استفاده قرار گرفته و برای ساخت پروتزهای ارتوپدی، ایمپلنت‌ها، سیستم‌های تحویل دارویی و... استفاده شوند [۴۰].

پلی‌اورتان‌های رادیوپاک از پلیمرهای بیولوژیکی هستند که می‌توانند برای کاربردهای پزشکی مثل ایمپلنت‌های قلب و عروق، دریچه‌های قلب، آمبولیزاسیون شریان‌ها و پروتزها استفاده شوند [۴۱].

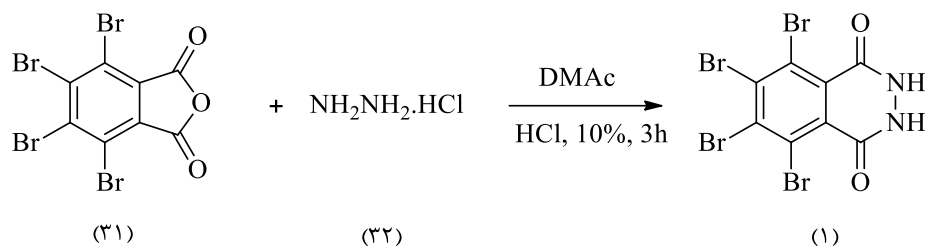
فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

۱-۲ تهیه ۵، ۶، ۷، ۸-تترابرو-۲، ۳-دی‌هیدرو-۱، ۴-فتالازین دی‌اون (تترابروفتال هیدرازید) (۱)

این ترکیب از واکنش تترابروموفتالیک انیدرید (۳۱) با هیدرازین هیدرات یک آبه (۳۲) در حلال N,N -

دی‌متیل استامید مطابق با روش گفته شده در بخش ۳-۳ سنتز گردید (شکل ۱-۲) (طیف ۱-۵).



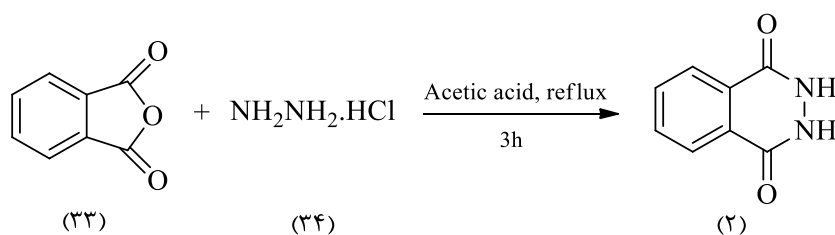
شکل ۱-۲: سنتز تترابروموفتال هیدرازید

۲-۲ تهیه ۲، ۳-دی‌هیدرو-۱، ۴-فتالازین دی‌اون (فتال هیدرازید) (۲)

از واکنش فتالیک انیدرید (۳۳) با هیدرازین هیدرات (۳۴) در حلال استیک اسید و شرایط رفلکس،

ترکیب ۲، ۳-دی‌هیدرو-۱، ۴-فتالازین دی‌اون مطابق روش گفته شده در بخش ۳-۴ تهیه شد (شکل ۲-۲).

(۲) (طیف ۲-۵).

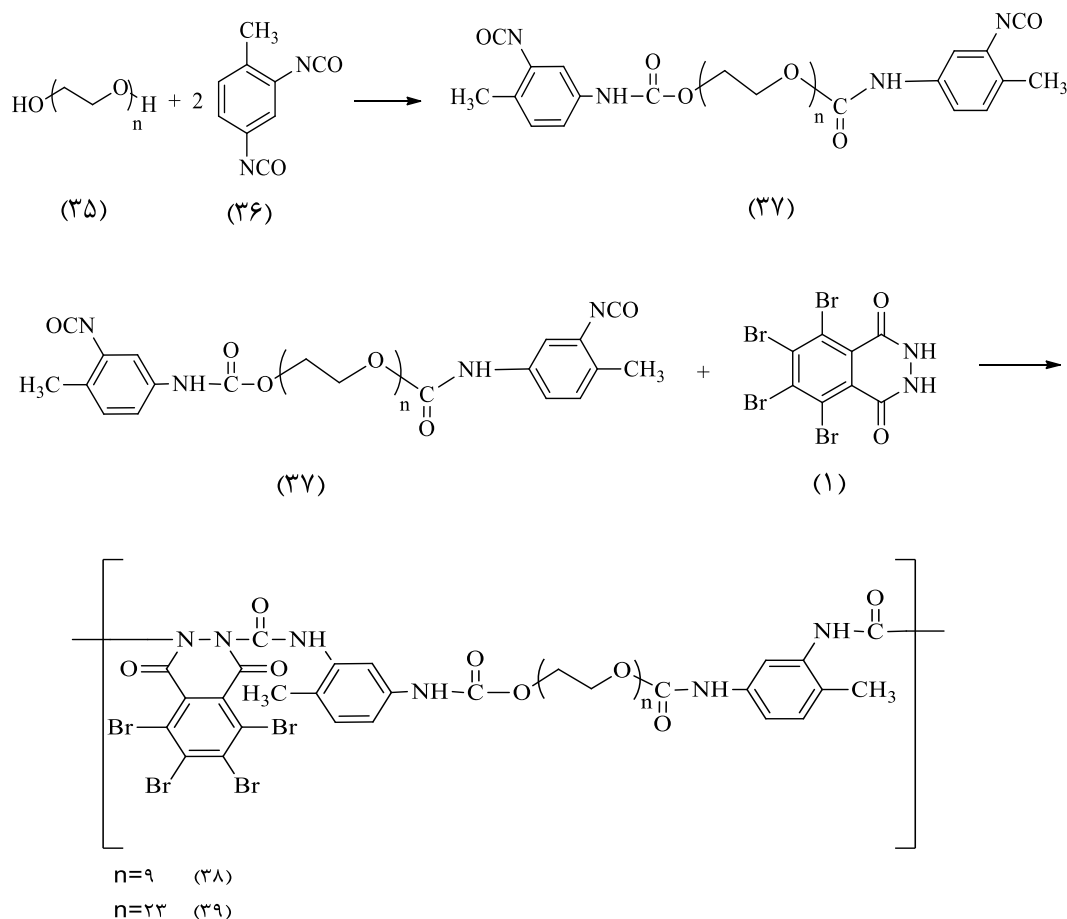


شکل ۲-۲: سنتز فتال هیدرازید

۳-۲ واکنش پلی (اتیلن گلیکول) ۴۰۰ و ۱۰۰۰ با تولیلن دی‌ایزوسیانات و ۵، ۶، ۷، ۸-تترابرو-۲، ۳-

دی‌هیدرو-۱، ۴-فتالازین دی‌اون (تترابروموفتال هیدرازید) (۱). تهیه پلیمرهای (۳۸) و (۳۹)

پلی(اتیلن گلیکول) ۱۰۰۰ و ۴۰۰ (۳۵) با دو برابر مولی تولیلن دی‌ایزوسیانات (۳۶) و تترابروموفتال هیدرازید در حلال *N,N*-دی‌متیل‌استامید طبق روش ارائه شده در بخش‌های ۳-۵ و ۳-۶ واکنش داده شد (شکل ۳-۲).



شکل ۳-۲: سنتز پلیمرهای (۳۸) و (۳۹)

۳-۲-۱-شواهد پلیمر (۳۸)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی در ناحیه 3325 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می‌باشد. نوار جذبی در ناحیه 3249 cm^{-1} مربوط به پیوند C-H حلقه آروماتیک است. نوار جذبی ناحیه 1709 cm^{-1} مربوط به کربونیل حلقه فتالازینی است. نوار جذبی ناحیه 1606 cm^{-1} مربوط به کربونیل زنجیره‌ی پلیمر است. همچنین خمش مربوط به پیوند N-H در ناحیه 1537 cm^{-1} قرار دارد. نوار

جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C-O در ناحیه 1219 cm^{-1} مشاهده گردید. نوار جذبی مربوط به گروه C-Br در ناحیه 660 cm^{-1} ظاهر گردیده است (طیف ۵-۳).

آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای 233°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 268°C صورت گرفته است (جدول ۳-۱). ۴۳٪ از جرم پلیمر تا دمای 430°C کاهش یافته است. با توجه به نمودار DTG بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 275°C بوده است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۴۷٪ از جرم مولکولی در دمای 600°C باقی مانده است (نمودار ۵-۱).

گرانروی این پلیمر 0.13 dl g^{-1} می‌باشد که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 13000 برای پلیمر بوده و نشان می‌دهد که حدود ۱۰ واحد تکرار شونده در زنجیره‌ی پلیمر وجود دارد.

نتایج تست حلالیت برای این پلیمر نشان دهنده‌ی محلول بودن آن در حلال دی‌متیل سولفواکسید و N,N -دی‌متیل استامید و نامحلول بودن آن در حلال‌هایی مثل کلروفرم، اتانول، تری‌اتیلن‌آمین و تولوئن می‌باشد (جدول ۳-۲).

۲-۳-۲ شواهد پلیمر (۳۹)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی در ناحیه 3317 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می‌باشد. نوار جذبی ناحیه 1730 cm^{-1} مربوط به کربونیل حلقه فتالازینی است. نوار جذبی ناحیه 1610 cm^{-1} مربوط به کربونیل زنجیره‌ی پلیمر است. نوار جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C-O در ناحیه 1157 cm^{-1} مشاهده گردید. نوار جذبی مربوط به گروه C-Br در ناحیه 661 cm^{-1} ظاهر گردیده است (طیف ۵-۴).

آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای 264°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 271°C صورت گرفته است (جدول ۳-۳). ۴۲٪ از جرم پلیمر تا دمای 310°C کاهش

۲-۴-۱ شواهد پلیمر (۴۰)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی در ناحیه 3286 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می‌باشد. نوار جذبی ناحیه 1649 cm^{-1} مربوط به کربونیل حلقه فتالازینی است. نوار جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C-O در ناحیه 1213 cm^{-1} مشاهده گردید (طیف ۵-۵).

آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای 138°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 183°C صورت گرفته است (جدول ۳-۵). با توجه به نمودار DTG بیشترین سرعت کاهش جرم 330°C بوده است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۸٪ از جرم مولکولی در دمای 600°C باقی مانده است (نمودار ۳-۵).

گرانروی این پلیمر 0.07 dl g^{-1} می‌باشد که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود ۷۰۰۰ برای پلیمر بوده و نشان می‌دهد که حدود ۷ واحد تکرار شونده در زنجیره‌ی پلیمر وجود دارد.

نتایج تست حلالیت برای این پلیمر نشان دهنده حلالیت نسبی در حلال‌های دی‌متیل سولفواکسید، N,N -دی‌متیل استامید و N,N -دی‌متیل فرمامید و نامحلول بودن آن در حلال‌هایی مثل کلروفرم، اتانول، تری‌اتیلن‌آمین و تولوئن می‌باشد (جدول ۳-۶).

۲-۴-۲ شواهد پلیمر (۴۱)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی در ناحیه 1701 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل حلقه فتالازینی است. نوار جذبی ناحیه 1630 cm^{-1} مربوط به کربونیل زنجیره پلیمری است. نوار جذبی در ناحیه 1537 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی پیوند N-H می‌باشد. نوار جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C-O در ناحیه 1223 cm^{-1} مشاهده گردید (طیف ۵-۶).

آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای 153°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 273°C صورت گرفته است (جدول ۳-۷). با توجه به نمودار DTG بیشترین سرعت در

دمای 390°C بوده است. بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 390°C بوده است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۸٪ از جرم مولکولی در دمای 600°C باقی مانده است (نمودار ۵-۴).

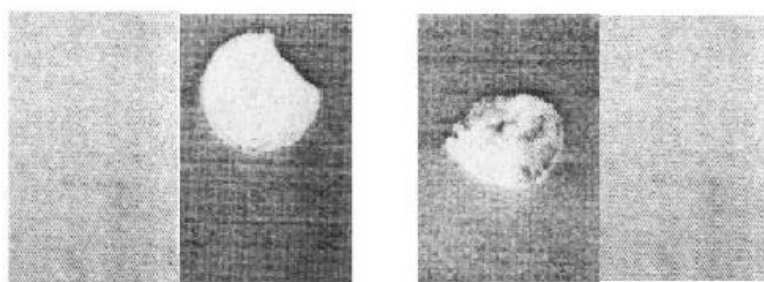
گرانروی این پلیمر 0.1 dl g^{-1} می‌باشد که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 10000 برای پلیمر بوده و نشان می‌دهد که حدود ۷ واحد تکرار شونده در زنجیره‌ی پلیمر وجود دارد.

نتایج تست حلالیت برای این پلیمر نشان دهنده حلالیت نسبی در حلال‌های دی‌متیل سولفواکسید، N,N -دی‌متیل استامید و N,N -دی‌متیل فرمامید و نامحلول بودن آن در حلال‌هایی مثل کلروفرم، اتانول، تری‌اتیل‌آمین و تولوئن می‌باشد (جدول ۳-۸).

۲-۵ رادیوگرافی پلیمرهای (۳۸)، (۳۹)، (۴۰)، (۴۱)

با توجه به اینکه پلیمرهای (۳۸) و (۳۹) در ساختار خود حاوی اتم برم هستند، کدورت آن‌ها در مقابل اشعه ایکس قابل انتظار است. برای بررسی کدورت آن‌ها از دستگاه‌های رادیوگرافی کلینیکی استفاده شد و با پلیمرهای (۴۰) و (۴۱) که فاقد اتم برم هستند مقایسه شد.

به‌منظور این بررسی با استفاده از دستگاه پرس قرص‌هایی تهیه شد سپس با دستگاه رادیوگرافی با قدرت 80 keV از آن‌ها عکسبرداری شد (شکل ۲-۵).



پلیمر (۴۱) پلیمر (۳۹) پلیمر (۳۸) پلیمر (۴۰)

شکل ۲-۵: تصویر رادیوگرافی پلیمرها

با توجه به عکس‌های حاصل از رادیوگرافی در پلیمرهای (۳۸) که پلیمر ۴۰۰ در حضور برم است به علت دارای بودن اتم برم کدورت ایجاد شده و قرص حاصل کاملاً قابل مشاهده است. از طرفی در پلیمر (۴۰) که ساختاری شبیه به همان پلیمر ولی فاقد اتم برم است اشعه ایکس را از خود عبور داده و قرص حاصل قابل مشاهده نیست.

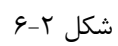
پلیمر (۳۹) که پلیمر ۱۰۰۰ در حضور برم است نیز کدورت ایجاد کرده و قرص حاصل قابل مشاهده است. از طرفی پلیمر (۴۱) که فاقد اتم سنگین برم است اشعه ایکس را از خود عبور داده است.

۲-۶ نتیجه گیری

ترکیب تترابرموفتال هیدرازید (۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۳،۴-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی‌اون به دلیل خواص دارویی فراوان خود همیشه مورد توجه شیمی‌دان‌ها و داروسازها بوده است. در این پایان نامه با استفاده از تترابرموفتال هیدرازید و پلی (اتیلن گلیکول)‌های مختلف همراه با دی ایزوسیانات ترکیب پلیمری جدیدی تهیه شده است که علاوه بر خواص پلیمری مطلوب مانند ویسکوزیته و مقاومت حرارتی بالا، دارای خاصیت کدورت نیز است.

۲-۷ آینده نگری

با توجه به خاصیت کدورت نسبت به پرتو ایکس که در پلیمرهای حاوی تترابرموفتال هیدرازید مشاهده گردید، می‌توان این ترکیب را با پیش پلیمرهای دیگر از قبیل پلی (بیس فنل-A-دی گلاسییدیل اتر)‌ها نیز وارد واکنش کرده و پلیمرهای جدیدی با خاصیت کدورت رادیویی به دست آورد (شکل ۲-۶).



فصل سوم

بخش تجربی

۱-۳ دستگاه‌ها

طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) به وسیله دستگاه Rayleigh در دانشگاه صنعتی شاهرود ثبت گردیده است. طیف‌های مواد جامد به صورت قرص‌های KBr گرفته شده است. فرکانس‌های انتقال‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشند.

آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) پلیمرها توسط بخش آنالیز دستگاهی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی انجام گرفته است.

تصویر برداری اشعه ایکس برای بررسی میزان کدورت به وسیله دستگاه Xgenus در کلینیک دندان پزشکی انجام گرفته است.

نقطه ذوب مواد به وسیله دستگاه Bamstead اندازه‌گیری شده است.

۲-۳ مواد اولیه

مواد اولیه از شرکت‌های تجاری Merck، Fulka و Aldrich خریداری شد و مورد استفاده قرار گرفت

۳-۳ تهیه ۵، ۶، ۷، ۸-تترابرمو-۲، ۳-دی‌هیدرو-۱، ۴-فتالازین‌دی‌اون (تترابرموفتال‌هیدرازید) (۱)

در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی‌لیتری، مجهز به همزن مغناطیسی مقدار ۲/۰۰ گرم (۴ میلی‌مول) تترابرموفتالیک انیدرید همراه با ۶ میلی‌لیتر N,N -دی‌متیل‌استامید و ۰،۳۱ میلی‌لیتر هیدرازین هیدرات یک آبه در دمای 80°C به مدت ۱/۵ ساعت حرارت داده شد. بعد از گذشت این زمان ۱ میلی‌لیتر HCl ۱۰٪ به مخلوط واکنش اضافه گردید و ۱/۵ ساعت دیگر در دمای 80°C حرارت دید. مخلوط واکنش توسط قیف بوخنر صاف شده و با آب داغ شسته شد. ۲/۰۰ گرم (۹۳٪) رسوب زرد رنگ به دست آمد.

زمان واکنش: ۳ ساعت
نقطه ذوب: ۲۹۶-۲۹۸

مشخصات طیفی:

$\text{IR(KBr): } 3248, 3180, 1776, 1711, 1612, 1410, 1336, 660 \text{ cm}^{-1}$.

۳-۴ تهیه ۲، ۳-دی‌هیدرو-۱، ۴-فتالازین‌دی‌اون (فتال‌هیدرازید) (۲)

در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی‌لیتری، مجهز به همزن مغناطیسی مقدار ۲ گرم (۰/۰۱۳۵ مول) فتالیک انیدرید در ۱۰ میلی‌لیتر استیک اسید گلاسیال در دمای 100°C رفلکس گردید تا محلول شفاف به دست آمد. سپس ۰/۸ میلی‌لیتر (۰/۱۶۲ مول) هیدرازین هیدرات یک‌آبه قطره قطره به آن اضافه شد که بلافاصله رسوب سفید رنگ تشکیل گردید. واکنش تا ۳ ساعت دیگر در دمای 100°C رفلکس گردید و پس از خاتمه واکنش، رسوب مورد نظر صاف و با آب داغ شسته شد. ۱/۹۵ گرم (۸۸٪) رسوب سفید رنگ به دست آمد.

نقطه ذوب: $349^{\circ}\text{C}-347$

مشخصات طیفی:

$\text{IR(KBr): } 3163, 3014, 1660, 1491, 1074, 785 \text{ cm}^{-1}$.

۳-۵ واکنش پلی(اتیلن گلیکول) ۴۰۰ با تولیلن دی ایزوسیانات و ۵، ۶، ۷، ۸-تترابرمو-۲، ۳-دی هیدرو ۱،

۴-فتالازین دی اون (تترابرموفتال هیدرازید) (۱). تهیه پلیمر (۳۸)

مقدار ۰/۶۳۵ گرم (۰/۰۰۱۵ مول) پلی(اتیلن گلیکول) ۴۰۰ در یک بشر ریخته و به آن مقدار ۲ میلی لیتر N,N -دی متیل استامید اضافه گردید. مقدار ۰/۵۳۵ گرم (۰/۰۰۳ مول) تولیلن دی ایزوسیانات را در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری ریخته و به آن پلی(اتیلن گلیکول) ۴۰۰ اضافه شد. مخلوط واکنش در ظرف یخ در دمای 0°C همراه با همزن مغناطیسی برای مدت ۱/۵ ساعت همزده شد. بعد از این زمان بالن را از ظرف یخ خارج کرده و در دمای محیط به مدت ۱/۵ ساعت همزده شد. سپس به واکنش مقدار ۰/۷۵۰ گرم (۰/۰۰۱۵ مول) تترابرموفتال هیدرازید به همراه ۱ میلی لیتر N,N -دی متیل استامید اضافه شد و به مدت ۱/۵ ساعت همزده شد. در ادامه بالن در دمای 50°C قرار گرفت و به مدت ۱۸ ساعت دیگر همزده شد. بعد از اتمام واکنش به مخلوط واکنش متانول اضافه گردید و رسوب به دست آمده صاف گردید. مقدار ۱/۳ گرم (۰/۷۰٪) رسوب کرمی رنگ به دست آمد. پلیمر به دست آمده در حلال DMAc حل و سپس با افزایش اتانول رسوب به دست آمده صاف گردید. رسوب حاصل در آون خلاء تحت دمای 60°C به مدت ۵ ساعت قرار گرفت

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3325(N-H), 1774, 1709 (C=O), 1606, 1537, 1410, 1219 (C-O), 1537 (N-H), 953, 812, 739, 660 (C-Br).

جدول ۳-۱: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ۳۸

بازده کربن در 600°C	T_{10}	T_5
٪۴۷	۲۶۸	۲۳۳

جدول ۳-۲: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۳۸)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
تری اتیلن آمین	-	-
N,N-دی متیل استامید	+	+
N,N-دی متیل فرمامید	±	±
دی‌متیل سولفواکسید	+	+

۳-۶ واکنش پلی(اتیلن گلیکول) ۱۰۰۰ با تولیلن دی‌ایزوسیانات و ۵، ۶، ۷، ۸-تترابرمو-۲، ۳-دی‌هیدرو ۱،

۴-فتالازین دی‌اون (تترابرموفتال‌هیدرازید) (۱). تهیه پلیمر (۳۹)

مقدار ۱/۶۴ گرم (۰/۰۰۱۶۴ مول) پلی(اتیلن گلیکول) ۱۰۰۰ در یک بشر ریخته با مقدار ۱/۵ میلی‌لیتر N,N -دی‌متیل استامید حل گردید. مقدار ۰/۵۸۶ گرم (۰/۰۰۳۳ مول) تولیلن دی‌ایزوسیانات را در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی‌لیتری ریخته و به آن پلی(اتیلن گلیکول) ۱۰۰۰ اضافه شد. مخلوط واکنش در ظرف یخ در دمای 0°C همراه با همزن مغناطیسی برای مدت ۱/۵ ساعت همزده شد. بعد از این زمان بالن را از ظرف یخ خارج کرده و در دمای محیط به مدت ۱/۵ ساعت همزده شد. سپس به واکنش مقدار ۰/۷۸۴ گرم (۰/۰۰۱۶۴ مول) تترابرموفتال‌هیدرازید اضافه و به ۱/۵ ساعت همزده شد. در ادامه بالن در دمای 50°C قرار گرفت و به مدت ۱۸ ساعت دیگر همزده شد. بعد از اتمام واکنش به مخلوط واکنش متانول اضافه گردید و رسوب به‌دست آمده صاف گردید. مقدار ۱/۹۸ گرم (۰/۰۶۸٪) رسوب کرمی رنگ به دست آمد. پلیمر به‌دست آمده در حلال DMAC حل و سپس با افزایش اتانول رسوب به‌دست آمده صاف گردید. رسوب حاصل در آون خلاء تحت دمای 60°C به مدت ۵ ساعت قرار گرفت.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3317 (N-H), 1780, 1730 (C=O), 1610, 1398, 1157 (C-O), 943, 731, 661(C-Br).

جدول ۳-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۳۹)

بازده کربن در 600°C	T_{10}	T_5
۳۷٪	۲۷۱	۲۶۴

جدول ۴-۳: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۳۹)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
تری اتیلن آمین	-	-
N,N -دی متیل استامید	$\pm$	$\pm$
N,N -دی متیل فرمامید	+	+
دی متیل سولفواکسید	+	+

۳-۷ واکنش پلی(اتیلن گلیکول) ۴۰۰ با تولیلن دی ایزوسیانات و فتال هیدرازید (۲). تهیه پلیمر (۴۰)

مقدار ۰/۶۹۵ گرم (۰/۰۰۱۷ مول) پلی(اتیلن گلیکول) ۴۰۰ در یک بشر ریخته و مقدار ۱/۵ میلی لیتر N,N -دی متیل استامید به آن اضافه گردید. مقدار ۰/۵۹۸ گرم (۰/۰۰۳۴ مول) تولیلن دی ایزوسیانات را در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری ریخته و پلی(اتیلن گلیکول) ۴۰۰ به آن اضافه شد. مخلوط واکنش در ظرف یخ در دمای 0°C همراه با همزن مغناطیسی برای مدت ۱/۵ ساعت همزده شد. بعد از این زمان بالن را از ظرف یخ خارج کرده و در دمای محیط قرار گرفت و به مدت ۱/۵ ساعت همزده شد. سپس به واکنش مقدار ۰/۲۸۱ گرم (۰/۰۰۱۷ مول) فتال هیدرازید اضافه و به مدت ۱/۵ ساعت همزده شد. در

ادامه بالن در دمای 50°C قرار گرفت و به مدت ۱۸ ساعت دیگر همزده شد. بعد از اتمام واکنش به مخلوط واکنش متانول اضافه گردید و رسوب به دست آمده صاف گردید. مقدار ۰/۶۳۴ گرم (۰/۴۲٪) رسوب کرمی رنگ به دست آمد. پلیمر به دست آمده در حلال DMAc حل و سپس با افزایش اتانول رسوب به دست آمده صاف گردید. رسوب حاصل در آون خلاء تحت دمای 60°C به مدت ۵ ساعت قرار گرفت مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3286 (N-H), 1725, 1649 (C=O), 1549, 1213 (C-O) cm^{-1} .

جدول ۳-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۰)

T ₅	T ₁₀	بازده کربن در 600°C
۱۳۷	۱۸۲	۷٪

جدول ۳-۶: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۰)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
تری اتیلن آمین	-	-
<i>N,N</i> -دی متیل استامید	±	±
<i>N,N</i> -دی متیل فرامید	±	±
دی‌متیل سولفواکسید	±	±

۳-۸ واکنش پلی(اتیلن گلیکول) ۱۰۰۰ با تولیلن دی‌ایزوسیانات و فتال هیدرازید (۲). تهیه پلیمر (۴۱)

مقدار ۱/۶۸ گرم (۰/۰۰۱۶۸ مول) پلی(اتیلن گلیکول) ۱۰۰۰ در یک بشر ریخته و با مقدار ۱/۵ میلی لیتر *N,N*-دی‌متیل استامید حل گردید. مقدار ۰/۶۳۰ گرم (۰/۰۰۳۶ مول) تولیلن دی‌ایزوسیانات را در یک

بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری ریخته و پلی(اتیلن گلیکول) ۱۰۰۰ به آن اضافه شد. مخلوط واکنش در ظرف یخ در دمای 0°C همرا با همزن مغناطیسی برای مدت ۱/۵ ساعت همزده شد. بعد از این زمان بالن را از ظرف یخ خارج کرده و در دمای محیط قرار گرفت و به مدت ۱/۵ ساعت همزده شد. سپس به واکنش مقدار ۰/۲۷۲ گرم (۰/۰۱۶۷ مول) فتال هیدرازید اضافه و به مدت ۱/۵ ساعت همزده شد. در ادامه بالن در دمای 50°C قرار گرفت و به مدت ۱۸ ساعت همزده شد. مقدار ۱/۹۸۳ گرم (۰/۸۰٪) رسوب کرمی رنگ به دست آمد. پلیمر به دست آمده در حلال DMAc حل و سپس با افزایش اتانول رسوب به دست آمده صاف گردید. رسوب حاصل در آون خلاء تحت دمای 60°C به مدت ۵ ساعت قرار گرفت.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 1701, 1630 (C=O), 1537 (N-H), 1107 (C-O), 949, 822.

جدول ۳-۷: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۱)

بازده کربن در 600°C	T_{10}	T_5
۷٪	۲۷۲	۱۵۳

جدول ۳-۸: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۱)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولون	-	-
کلروفرم	-	-
تری اتیلن آمین	-	-
N,N -دی متیل استامید	+	+
N,N -دی متیل فرمامید	$\pm$	+
دی متیل سولفواکسید	+	+

منابع

1. Mallakpour, S; Behranvand, V. Surface treatment of nano ZnO using 3, 4, 5, 6-tetrabromo-N-(4-hydroxy-phenyl)-phthalamic acid as novel coupling agent for the preparation of poly (amide–imide)/ZnO nanocomposites. *Springer*. **2014**, 292:2275-2283.
2. Jain, RP; Vederas, JC. Structural variations in keto-glutamines for improved inhibition against hepatitis A virus 3C proteinase. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2004**, 14:3655-3658.
3. Feuer, H; Silverman, GB; Angstadt, HP; Fauke AR. The Chemistry of Cyclic Hydrazides. 1VII. The Course of the Michael-Type Addition with Cyclic Hydrazides2. *J. Org. Chem.***1962**, 27:2081-2084.
4. Grasso, S; De Sarro, G; De Sarro, A; Micale, N; Zappalà, M; Puja, G; et al. Synthesis and anticonvulsant activity of novel and potent 6, 7-methylenedioxyphthalazin-1 (2 H)-ones. *J. Med. Chem.* **2000**, 43:2851-2859.
5. NOMOTO, Y; OBASE, H; Takai, H; TERANISHI, M; NAKAMURA, J; KUBO, K. Studies on cardiotonic agents. II.: synthesis of novel phthalazine and 1, 2, 3-benzotriazine derivatives. *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, 38:2179-2183.
6. Watanabe, N; Kabasawa, Y; Takase, Y; Matsukura, M; Miyazaki, K; Ishihara, H; et al. 4-Benzylamino-1-chloro-6-substituted phthalazines: synthesis and inhibitory activity toward phosphodiesterase. *J. Med. Chem.* **1998**, 41:3367-3372.
7. Campos-Toimil, M; Estévez, I; Ravina, E; Orallo, F. Pyridazine derivatives XIV. Study of the vasorelaxant action of 6-aryl-5-piperidino-3-hydrazinopyridazines in isolated rat thoracic aorta: Comparison with hydralazine. *General Pharmacology: The Vascular System. Elsevier.* **1998**, 30:201-207.
8. Munín, J; Quezada, E; Cuiñas, A; Campos-Toimil, M; Uriarte, E; Santana, L; et al. Synthesis, biological evaluation and structure–activity relationships of new phthalazinedione derivatives with vasorelaxant activity. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 82:407-417.
9. Galindo, A; Vargas, MaL; Estañ, JnGa; Fuentes, T; Hernández, J. Synergistic interaction of diazepam with 3', 5'-cyclic adenosine monophosphate-elevating agents on rat aortic rings. *Eur. J. Pharmacol.* **2001**, 428:269-275.
10. Hou, X-L; Yang, Z; Wong, HN. .3 Five-membered ring systems: Furans and benzofurans. *Progress in Heterocyclic Chemistry. Elsevier.* **2003**, p. 167-205.

11. Kim, JS; Lee, H-J; Suh, M-E; Choo, H-YP; Lee, SK; Park, HJ; et al. Synthesis and cytotoxicity of 1-substituted 2-methyl-1H-imidazo [4, 5-g] phthalazine-4, 9-dione derivatives. *Bioorganic Med. Chem.* **2004**, 12:3683-3686.
12. Coffey, DS; Kolis, SP; May, SA. .1 Six-membered ring systems: Pyridines and benzo derivatives. *Progress in Heterocyclic Chemistry. Elsevier*; **2003**, p. 284-305.
13. Liu, L-P; Lu, J-M; Shi, M. PhI (OAc) 2-mediated novel 1, 3-dipolar cycloaddition of methylenecyclopropanes(MCPs),vinylidenecyclopropanes(VCPs),andmethylenecyclobutane(MCB)with phthalhydrazide. *Org. Lett.* **2007**, 9:1303-1306.
14. Kiasat, A; Almasi, H; Saghanezhad, SJ. A Simple and Efficient One-Pot Synthesis of 1, 4-Dihydropyridine and Polyhydroquinoline Derivatives Using Phosphosulfonic Acid as a Heterogeneous Catalyst under Solvent-Free Conditions. *Org. Chem .Res.* **2015**,1:72-77.
15. Kar, M; Fechner, L; Nagel, G; Glitscher, E; Rimondino, GN; Calderón, M. Responsive Nanogels for Anti-cancer Therapy. *Nanogels for Biomedical Applications.* **2017**, 30:210.
16. Adam, N; Avar, G; Blankenheim, H; Friederichs, W; Giersig, M; Weigand, E; et al. Polyurethanes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* **2000**.
17. Ionescu, M. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes: iSmithers Rapra Publishing; **2005**.
18. Prisacariu, C; Scortanu, E; Coseri, S; Agapie, B. Effect of soft segment polydispersity on the elasticity of polyurethane elastomers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**,52:2316-2322.
19. Prisacariu, C; Scortanu, E; Buckley, C. Hard Segment Inelastic Effects on the Stress–Strain Response of Polyurethane Elastomers Based on Hard Segments of Variable Geometry. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization.* **2009**,14:527-539.
20. Gooch, A; Nedolisa, C; Houton, KA; Lindsay, CI; Saiani, A; Wilson, AJ. Tunable self-assembled elastomers using triply hydrogen-bonded arrays. *Macromolecules.* **2012**, 45:4723-4729.
21. Seymour, RB; Kauffman, GB. Polyurethanes: a class of modern versatile materials. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69:909.
22. Kojio, K; Furukawa, M; Motokucho, S; Shimada, M; Sakai, M. Structure– mechanical property relationships for poly (carbonate urethane) elastomers with novel soft segments. *Macromolecules.* **2009**, 42:8322-8327.

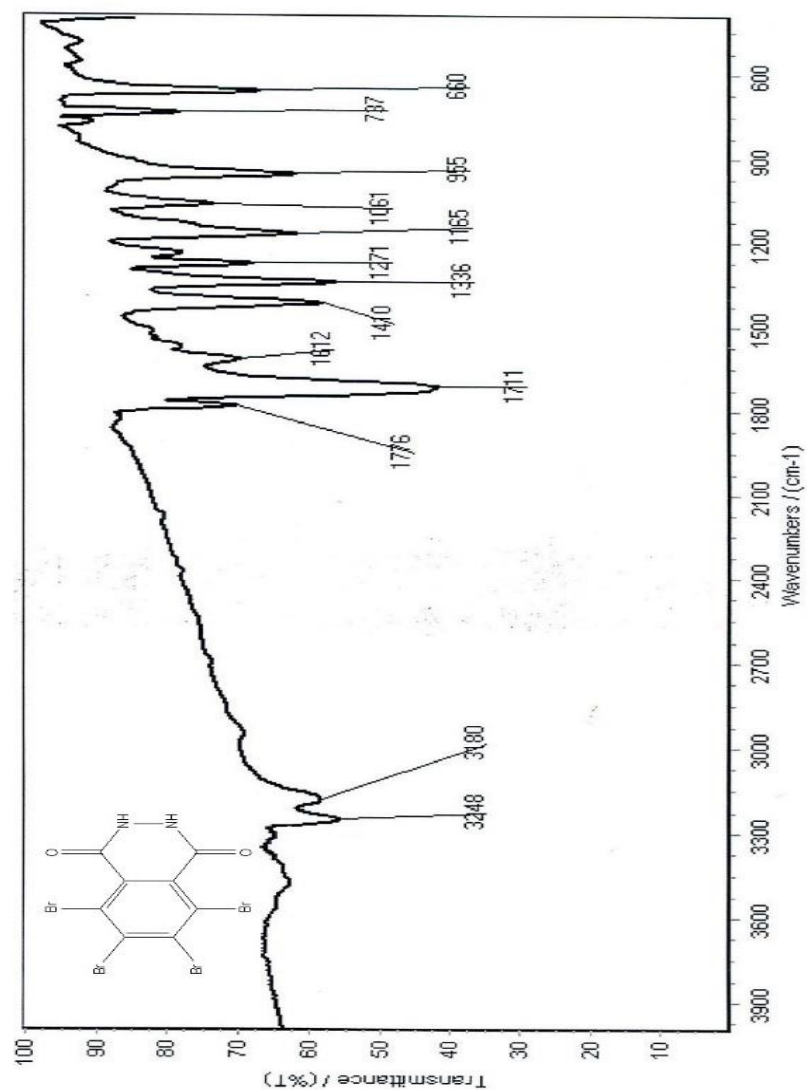
23. Chattopadhyay, DK; Raju, K. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32:352-418.
24. Rafiee,Z; Keshavarz, V. Synthesis and characterization of polyurethane/microcrystalline cellulose bionanocomposites. *Progress in Organic Coatings. Elsevier.* **2015** ,86:190-193.
25. Kébir, N; Campistron, I; Laguerre, A; Pilard, JF; Bunel, C. New crosslinked polyurethane elastomers with various physical properties from natural rubber derivatives. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**,122:1677-1687.
26. Anisur, M; Kibria, M; Mahfuz, M; Saidur, R; Metselaar, I. Latent heat thermal storage (LHTS) for energy sustainability. In *Energy Sustainability Through Green Energy: Springer*; **2015**, p. 245-263.
27. Njuguna, J; Michałowski, S; Pielichowski, K; Kayvantash, K; Walton, AC. Fabrication, characterization and low-velocity impact testing of hybrid sandwich composites with polyurethane/layered silicate foam cores. *Polym. Comp.* **2011**, 32:6-13.
28. Xiao, P; Dudal, Y; Corvini, PF-X; Pieves, U; Shahgaldian, P. Cyclodextrin-based polyurethanes act as selective molecular recognition materials of active pharmaceutical ingredients (APIs). *Polym. Chem.* **2011**, 2:1264-1266.
29. Garrido, M; Correia, JR; Keller, T. Effect of service temperature on the shear creep response of rigid polyurethane foam used in composite sandwich floor panels. *Construction and Building Materials. Elsevier.* **2016**, 118:235-244.
30. Engels, HW; Pirkel, HG; Albers, R; Albach, RW; Krause, J; Hoffmann, A; et al. Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. *Angew. Chem..* **2013**, 52:9422-9441.
31. Das, S; Yilgor, I; Yilgor, E; Inci, B; Tezgel, O; Beyer, FL; et al. Structure–property relationships and melt rheology of segmented, non-chain extended polyureas: effect of soft segment molecular weight. *Polym. J.* **2007**, 48:290-301.
32. Iqbal, N; Tripathi, M; Parthasarathy, S; Kumar, D; Roy, P. Polyurea coatings for enhanced blast-mitigation: a review. *RSC Adv.* **2016**, 6:109706-109717.
33. Ionescu, M. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes: iSmithers Rapra Publishing; **2005**.

34. Yilgor, I; Yilgor, E; Das, S; Wilkes, G. Time-dependent morphology development in segmented polyetherurea copolymers based on aromatic diisocyanates. *J. Polym. Sci. B.* **2009**, 47:471-483.
35. Weathersby, PK; Kolobow, T; Stool, EW. Relative thrombogenicity of polydimethylsiloxane and silicone rubber constituents. *J. Biomed. Mater. Res. B.* **1975**, 9:561-568.
36. Petrescu, FI. Cold nuclear fusion: BoD–Books on Demand; **2012**.
37. Schambach, SJ; Bag, S; Schilling, L; Groden, C; Brockmann, MA. Application of micro-CT in small animal imaging. *Methods. Elsevier.* **2010**, 50:2-13.
38. Barrs, TJ. Overview of radiopaque drugs: 1895–1931. *Am. J. Health-Syst. Pharm.* **2006**, 63:2248-2255.
39. Kiran, S; Joseph, R. Synthesis and characterization of X-ray opaque polycarbonate urethane: Effect of a dihalogenated chain extender on radiopacity and hemocompatibility. *J. Biomed. Mater. Res. A.* **2015**, 103:2214-2224.
40. Maurer, CA; Renzulli, P; Baer, HU; Mettler, D; Uhlschmid, G; Neuenschwander, P; et al. Hepatic artery embolisation with a novel radiopaque polymer causes extended liver necrosis in pigs due to occlusion of the concomitant portal vein. *Elsevier.* **2000**, 32:261-268.
41. James, NR; Philip, J; Jayakrishnan, A. Polyurethanes with radiopaque properties. *Biomaterials. Elsevier.* **2006**, 27:160-166.

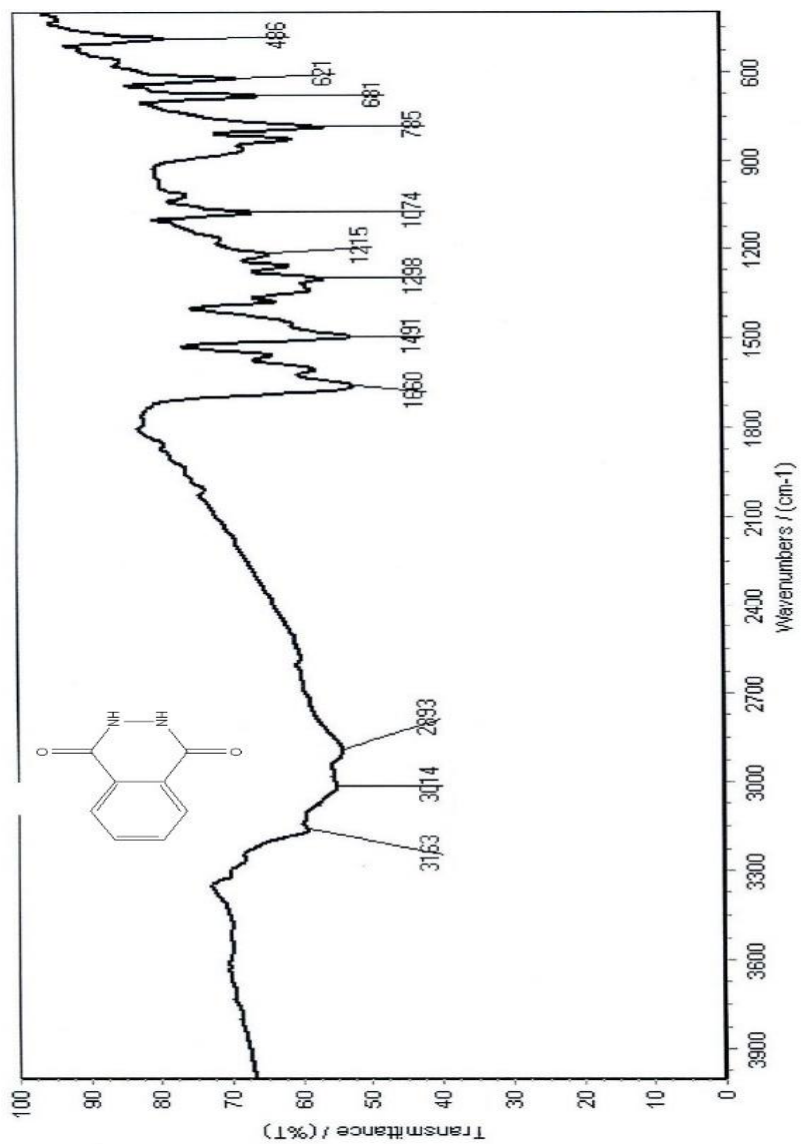
ضمائم

طیف‌های ^1H -HMR و IR

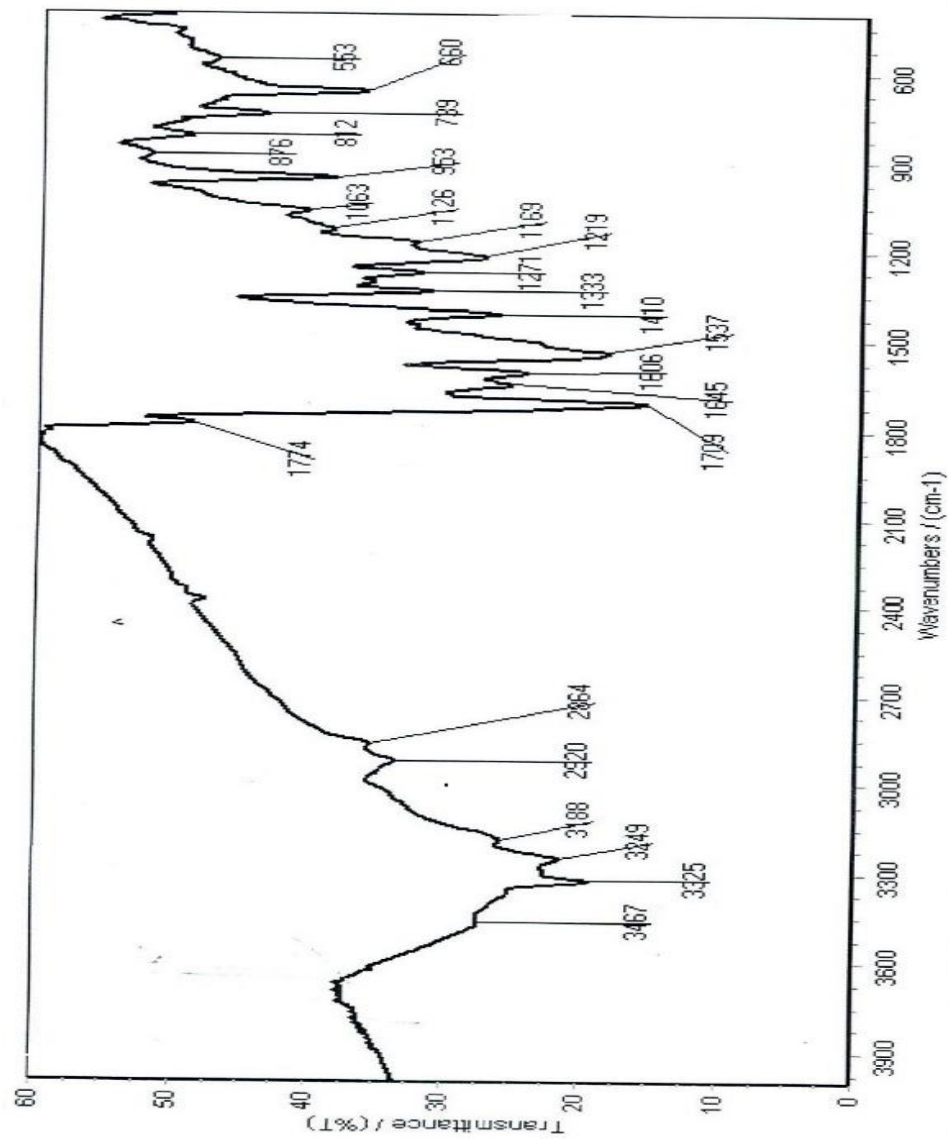
نمودارهای TGA و DTG



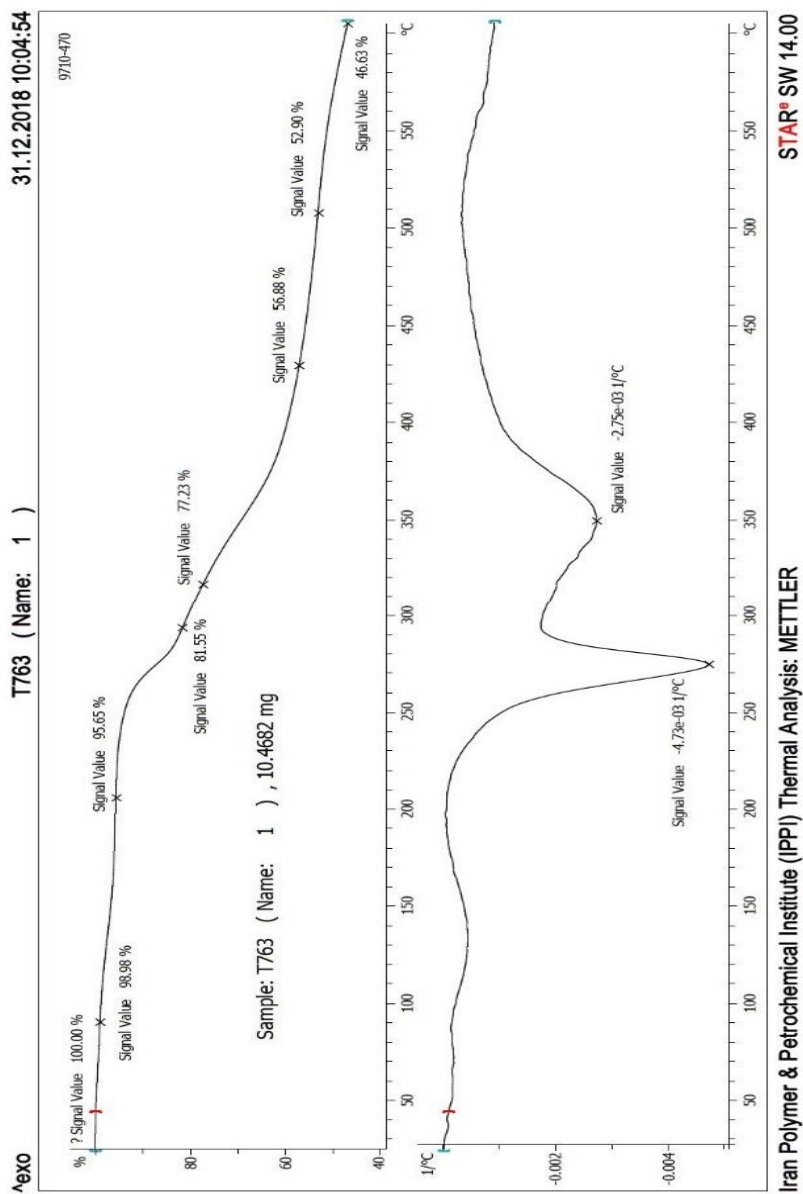
طیف ۱-۵ IR : ترکیب شماره ۱)



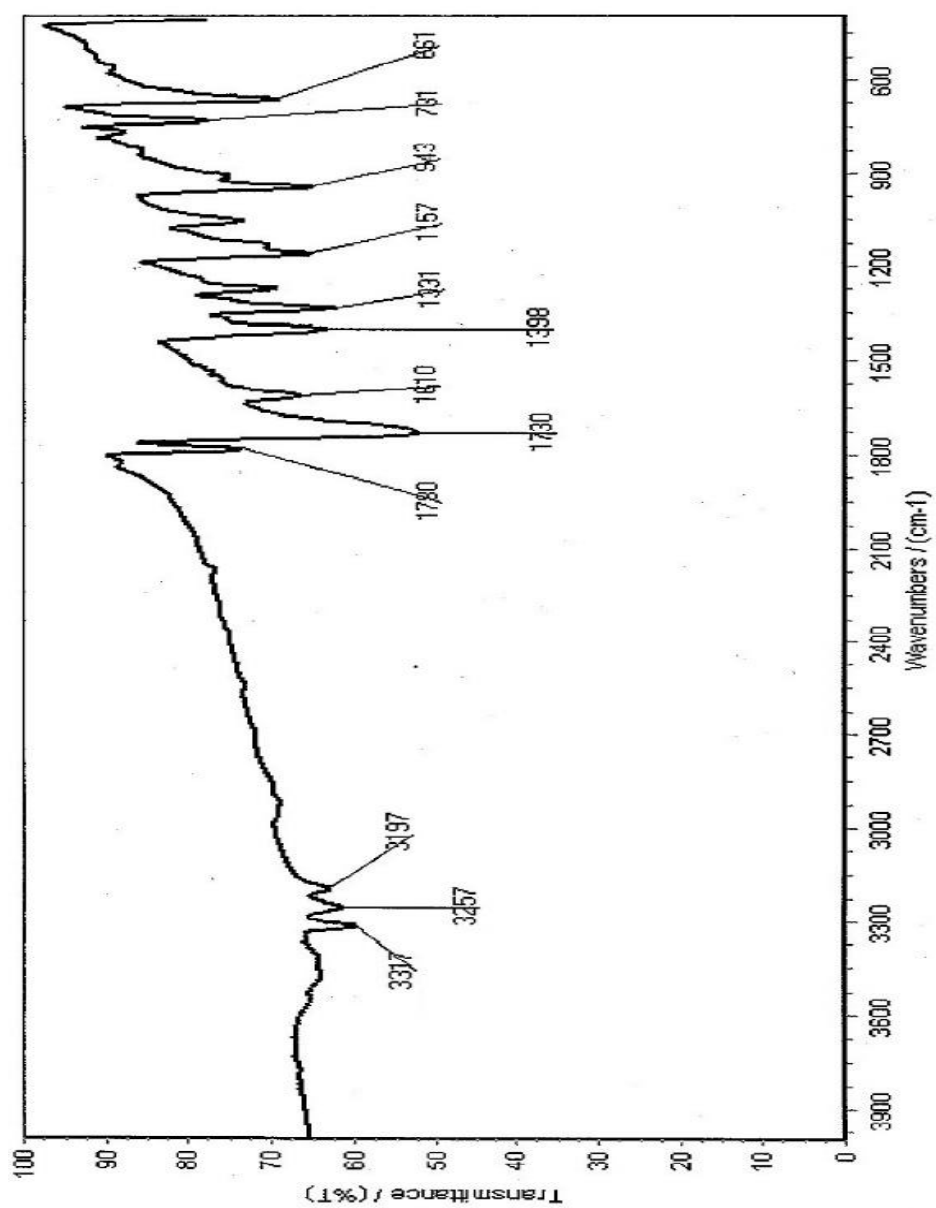
طیف ۵-۲: IR ترکیب شماره ۲ (۲)



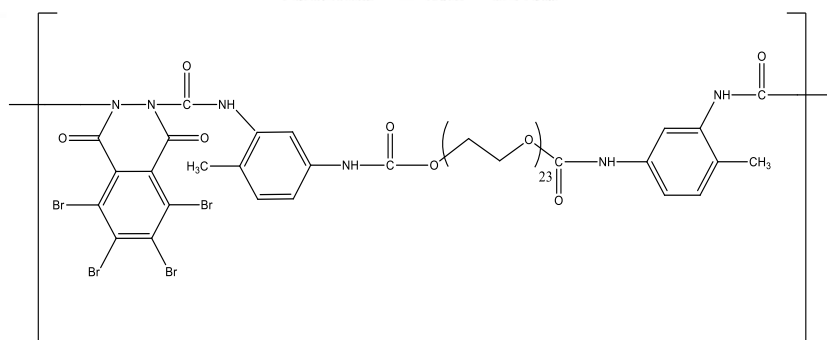
طیف ۵-۳: IR پلیمر شماره‌ی (۳۸)

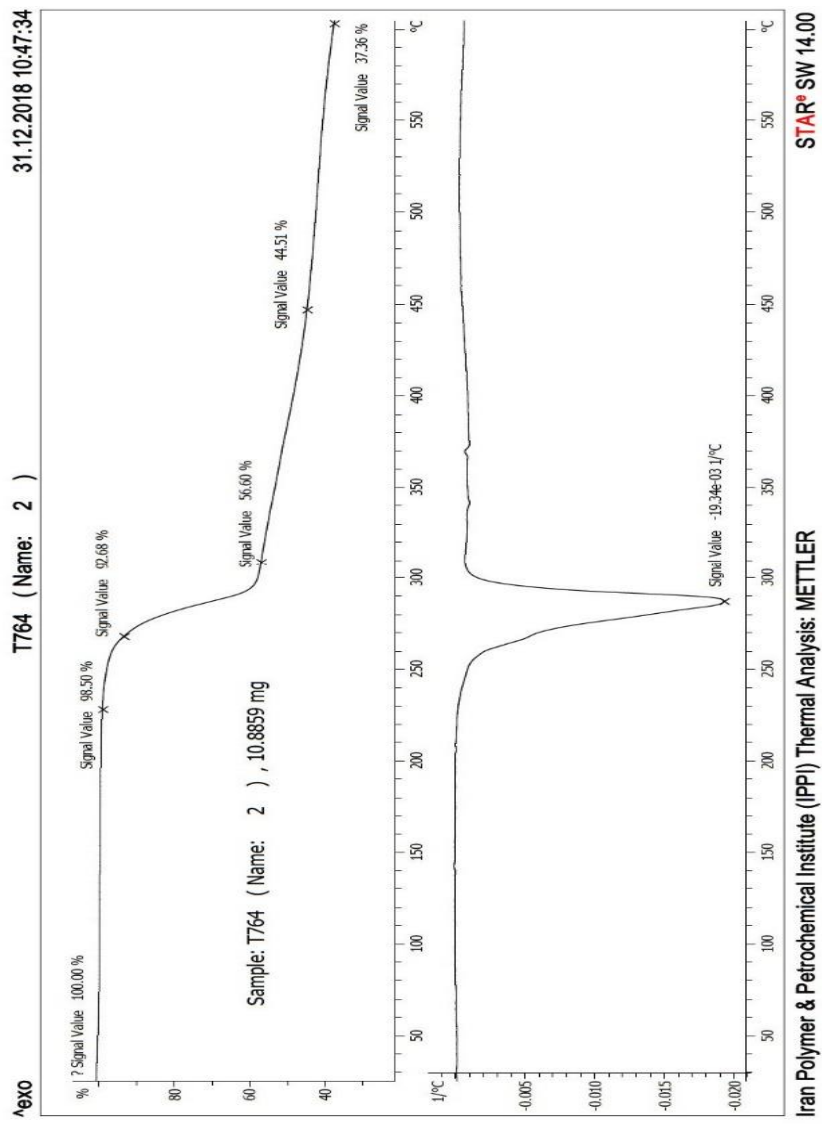


نمودار ۱-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ۱ (۳۸)

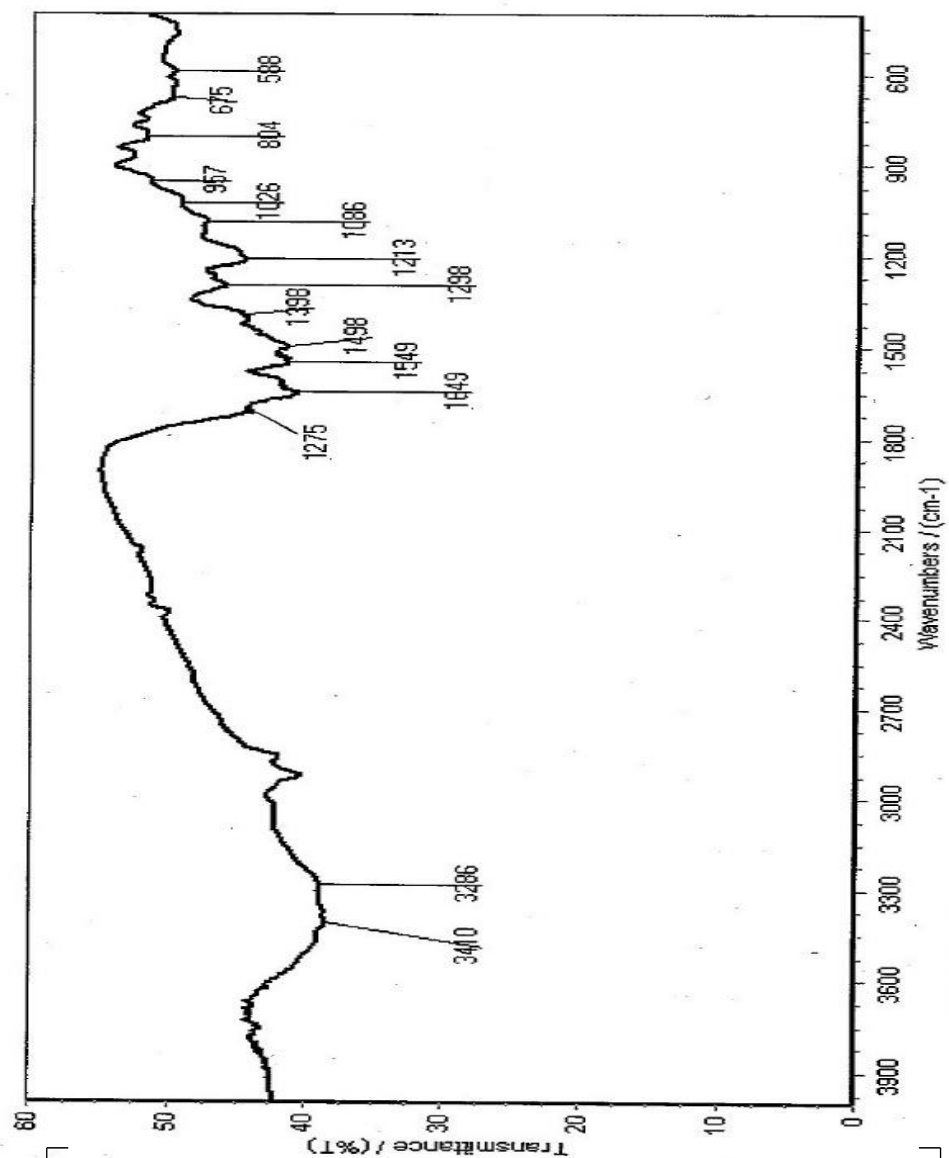


طیف ۴-۵: IR پلیمر شماره‌ی (۳۹)

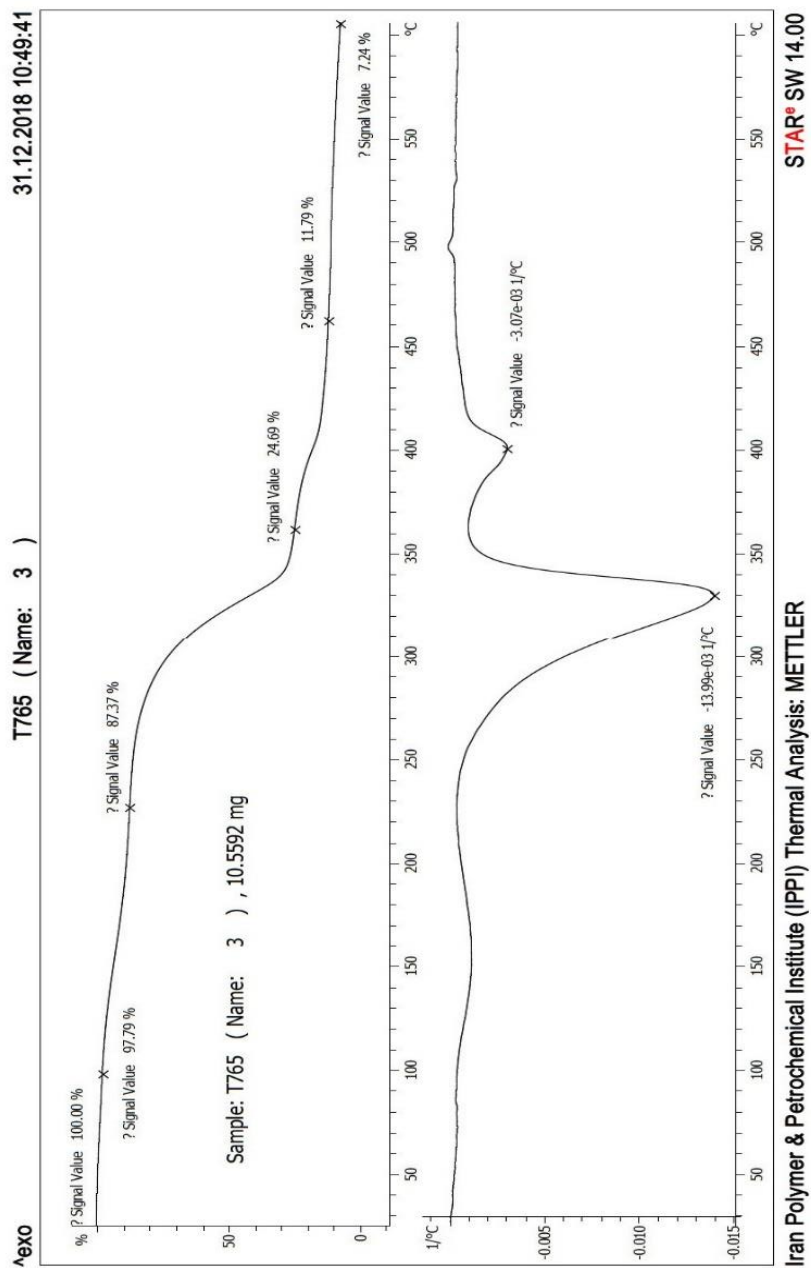




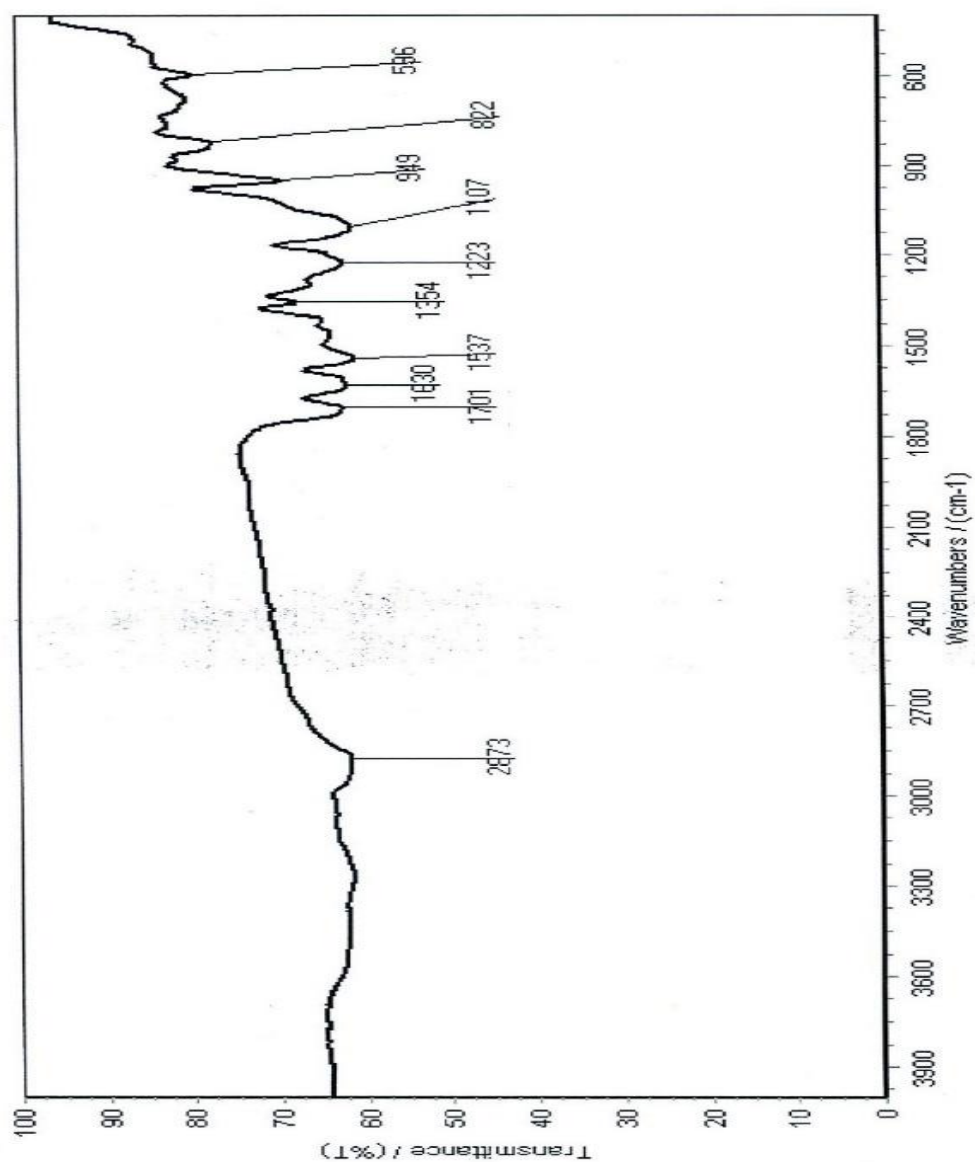
نمودار ۵-۲: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۳۹)



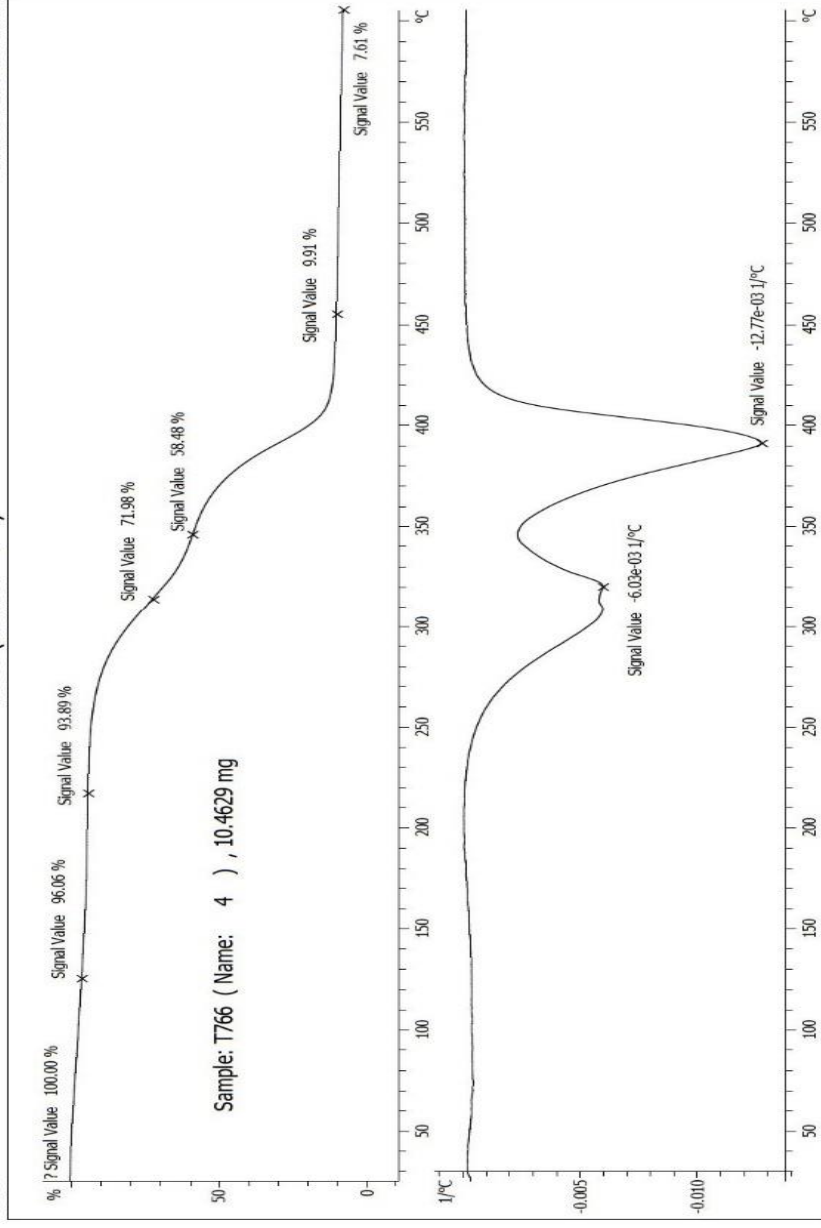
طیف ۵-۵: IR پلیمر شماره ۱ (۴۰)



نمودار ۵-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۰)



طیف ۵-۶: IR پلیمر شماره ۱ (۴۱)



نمودار ۴-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۱)

Abstract:

5,6,7,8-Tetrabromo-2,3-dihydro phthalazine-1,4-dione is synthesized by the reaction of 2,3-dihydro phthalazine-1,4-dione with hydrazine in the presence of hydrochloric acid . The obtained monomer was polymerized with tolylene-2,4-diisocyanate(TDI) and Poly(ethylene glycol)s with molecular weights of 400, 1000 g/mol to obtain the related poly(urethane-urea). Also, reaction between phthalic anhydride and hydrazine resulted in 2,3-dihydro phthalazine-1,4-dione. This compound reacted with TDI and Poly(ethylene glycol)s with molecular weights of 400, 1000 g/mol to obtain the related poly(urethane-urea). The structure of the synthesized polymers were characterized by IR, viscometry, thermal gravimetric analysis (TGA/DTG) and radiography.

Keyword: Phthalazine, tolylene diisocyanate, Poly(ethylene glycol), polyurethane, radiography.



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

MSc Thesis in organic chemistry

Synthesis of new polyurethane-urea using tetraboromophthalhydrazide

By:

Fatemeh karimi

Supervisor:

Dr. Hossein Nasr-Isfahani

Advisor:

Dr. Ali Keivanloo

January 2019