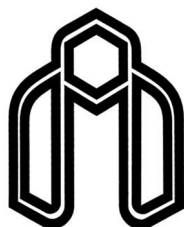


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی
گرایش شیمی آلی
پایان نامه کارشناسی ارشد

ساخت پلی اورتان‌ها و پلی اوره‌های جدید

بر پایه‌ی ترکیب ۵، ۶، ۷، ۸- تترابرمو- ۲، ۳- دی هیدرو- ۱، ۴- فتالازین دی اون

نگارش:

ام‌البین غریب

اساتید راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

دکتر محمد باخرد

شهریور ۹۶

شماره: ۱۶۰۸ > ۰۳
تاریخ: ۱۷، ۷، ۹۶

باسمه تعالی



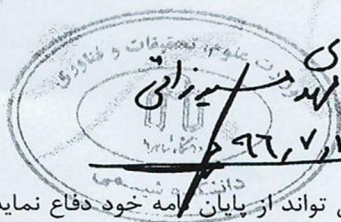
مدیریت تحصیلات تکمیلی

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 / آقای ام البنین غریب با شماره دانشجویی ۹۳۱۲۵۳۴ رشته شیمی گرایش آلی تحت عنوان ساخت پلی اورتان ها و پلی اوره های جدید بر پایه ی ترکیب ۵، ۶، ۷، ۸- تترابرمو- ۲، ۳- دی هیدرو- ۱، ۴- فتالازین دی اون که در تاریخ ۱۳۹۶/۰۶/۲۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می- گردد:

قبول (با امتیاز ۱۹.۱۵ درجه عالی.....) مردود
نوع تحقیق: نظری عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر حسین نصرافهانی	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر محمد باخرد	استاد تمام	عدم حضور در جلسه دفاع یا بلا نام
۳- استاد مشاور	---	---	---
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر منصور عرب چم جنگلی	استاد تمام	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر علی کیوانلو	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر بهرام بهرامیان	دانشیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۱۷، ۷، ۹۶

تبصره: 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 ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به پدر و مادرم

والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار، مایه هستی ام بوده اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختن.

تقدیم به همسر عزیزم

که سایه مهربانیش سایه سار زندگی می باشد، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود . همسرم اسطوره زندگی، پناه خستگی و امید بودنم.

تقدیر و قدردانی

سپاس ایزد منان که به من این فرصت را داد تا به این مرحله از علم رسیده و از هیچ محبتی دریغ نکرد و در تمام مراحل زندگی مرا قوت قلب بود

. سپاسگذار کسانی هستم که سراغاز تولد من هستند. از یکی زاده میشوم و از دیگری جاودانه. استادی که سپیدی را بر تخته سیاه زندگی نگاشت و مادری که تار مویی از او پپی من سیاه نماند.

نهال را "باران" باید، تا سیرابش کند از آب حیات و "آفتاب" باید تا بتاباند نیرو را و محکم کند شاخه های تازه رویده را؛ بسی شایسته است از اساتید فرهیخته و استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر "حسین نصر اصفهانی" و جناب آقای دکتر "محمد باخرد" آموزگاران که برایم زندگی؛ بودن و انسان بودن را معنا کردند تقدیر و تشکر نمایم.

ز بوسیدنی های این روزگار یکیشان بود دست آموزگار

و همه عزیزان به خصوص همسرم که در لحظه های سخت با دلگرمی زمینه آرامش مرا فراهم کردند و همچنین آقای سعید علیزاده که در انجام این مهم مرا یاری کردند تشکر کنم.

تعهد نامه

اینجانب ام البنین غریب دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه ساخت پلی‌اورتان‌ها و پلی‌اوره‌های جدید ب پایه ترکیب ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۲،۳-دی‌هیدرو-۴،۱-فتالازین دی‌اون، تحت راهنمایی دکتر حسین نصر اصفهانی و دکتر محمد باخرد متعهد می‌شوم:

- 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 شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه شاهرود» و یا «Shahrood University» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- 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، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. 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 نمی‌باشد.

چکیده:

۸،۷،۶،۵-تترابرمو-۳،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون از طریق واکنش ۸،۷،۶،۵-تترابرمو-۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون با ۲-برمو اتانول در حضور تری-اتیل آمین سنتز گردید. مونومر به دست آمده با دی ایزوسیانات های هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تولیلن دی ایزوسیانات، ایزوفورن دی ایزوسیانات، متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات و ۴،۱-فنیلن دی ایزوسیانات وارد واکنش پلیمر شدن گردید و پلی اورتان های جدید سنتز شدند. همچنین از طریق واکنش ۸،۷،۶،۵-تترابرمو-۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون با ایزوسیانات متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات و ۴،۱-فنیلن دی ایزوسیانات، پلی اوره جدید تهیه شد. ساختار پلیمرهای سنتز شده با استفاده از طیف سنج مادون قرمز، رزونانس مغناطیس هسته ای و همچنین ویسکومتر، آنالیز حرارتی و تجزیه عنصری شناسایی شد.

کلید واژه: پلی اورتان، پلی اوره، ویسکومتر، آنالیز حرارتی، طیف سنج مادون قرمز

- ۲-۶-۱ شواهد طیفی پلیمر (۶۴) ۲۸
- ۲-۶-۲ شواهد طیفی پلیمر (۶۵) ۲۹
- ۲-۷ نتیجه گیری ۳۰
- ۲-۸ آینده نگری ۳۰

فصل سوم

بخش تجربی

- ۳-۱ دستگاه‌ها ۳۳
- ۳-۲ مواد اولیه ۳۳
- ۳-۳ تهیه ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۲،۳-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین دی‌اون (تترابرموفتال‌هیدرازید) (۵) ۳۴
- ۳-۴ تهیه ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۲،۳-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۲،۳-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین دی‌اون (۳۸) ۳۴
- ۳-۵ واکنش ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۲،۳-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۲،۳-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین دی‌اون (۳۸) با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۳۹) ۳۵
- ۳-۶ واکنش ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۲،۳-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۲،۳-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین دی‌اون (۳۸) با تولیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۴۰) ۳۶
- ۳-۷ واکنش ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۲،۳-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۲،۳-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین دی‌اون (۳۸) با ایزوفورن دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۴۱) ۳۸
- ۳-۸ واکنش ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۲،۳-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۲،۳-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین دی‌اون (۳۸) با متیلن دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۴۲) ۳۹
- ۳-۹ واکنش ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۲،۳-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۲،۳-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین دی‌اون (۳۸) با ۴،۱-فنیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۴۳) ۴۰
- ۳-۱۰ واکنش ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۲،۳-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین دی‌اون (۵) با متیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمر شماره‌ی (۶۴) ۴۲
- ۳-۱۱ واکنش ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۲،۳-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین دی‌اون (۵) با ۴،۱-فنیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمر شماره‌ی (۶۵) ۴۳
- منابع ۴۵
- ضمائم ۵۳

فهرست جداول

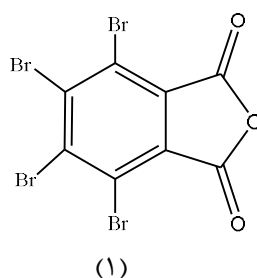
- جدول ۳-۱: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۳۹) ۳۶
- جدول ۳-۲: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۳۹) $C_{18}H_{18}N_4O_5Br_4$ ۳۶
- جدول ۳-۳: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۳۹) ۳۶
- جدول ۳-۴: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۰) ۳۷
- جدول ۳-۵: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۴۰) $C_{12}H_{16}N_4O_6Br_4$ ۳۷
- جدول ۳-۶: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۰) ۳۷
- جدول ۳-۷: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۱) ۳۸
- جدول ۳-۸: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۱) $C_{21}H_{28}N_4O_6Br_4$ ۳۸
- جدول ۳-۹: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۱) ۳۹
- جدول ۳-۱۰: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۲) ۴۰
- جدول ۳-۱۱: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۴۲) $C_{27}H_{20}N_4O_6Br_4$ ۴۰
- جدول ۳-۱۲: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۲) ۴۰
- جدول ۳-۱۳: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۴۳) ۴۱
- جدول ۳-۱۴: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۴۳) $C_{20}H_{14}N_4O_6Br_4$ ۴۱
- جدول ۳-۱۵: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۳) ۴۱
- جدول ۳-۱۶: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۶۴) ۴۲
- جدول ۳-۱۷: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۶۴) $C_{23}H_{12}N_4O_4Br_4$ ۴۲
- جدول ۳-۱۹: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۶۵) ۴۴
- جدول ۳-۲۰: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۶۵) $C_{20}H_{14}N_4O_6Br_4$ ۴۴
- جدول ۳-۲۱: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۶۵) ۴۵

فصل اول

مقدمه

۱-۱ تترابرموفتالیک انیدرید^۱

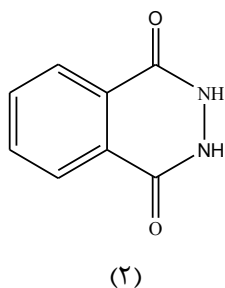
در طول قرن گذشته پیشرفت تکنولوژی به استفاده از موادی که مانع یا مقاوم در برابر آتش می باشند، منجر شد [۱]. برم یک عنصر مهم در آب دریا، دریاچه نمک و پوسته زمین می باشد [۲]. نمک ها و ترکیبات دارای این عنصر کاربردهای مهمی مانند: استفاده در صنایع دارویی، عکاسی می باشد [۱]. ترکیبات آلی هالوژن دار مانند تترابرموفتالیک انیدرید (۱) مقاوم در برابر شعله می باشند [۳].



ساختار شیمیایی، وزن مولکولی بالا و استحکام پیوند شیمیایی در تترابرموفتالیک انیدرید منجر به بازدارندگی شعله می شود [۴]. اهمیت تترابرموفتالیک انیدرید در ساخت پلی استرهای مقاوم در برابر آتش و رزین های اپوکسی [۵] و همچنین در تولید پلاستیک و منسوجات مهم و نیز در فوم های سخت پلی اورتان ها^۲ می باشد [۶].

۱-۱-۱ خواص مشتقات فتال هیدرازید^۳

ترکیبات هتروسیکل حاوی نیتروژن به خاطر کاربرد در ترکیبات فعال بیولوژیکی، مواد دارویی و مواد شیمیایی دارای اهمیت می باشند [۷]. وجود این ترکیبات به طور گسترده در طبیعت و زندگی ضروری می باشد [۸].



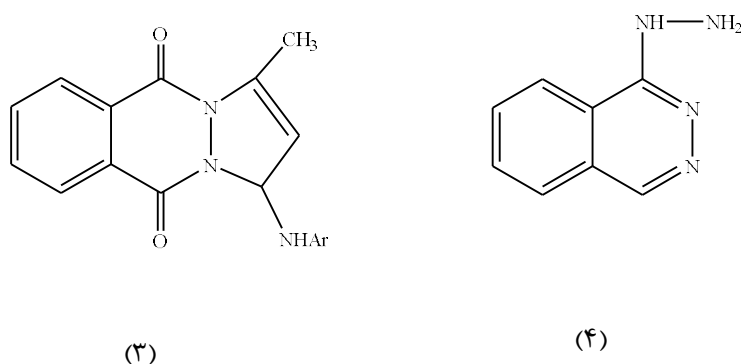
¹ Tetrabromophthalic anhydride

² polyurethanes

³ phthalhydrazide

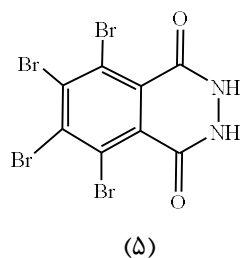
ترکیبات هتروسیکل حاوی هیدرازین سرپل در میان انواع زیادی از ترکیبات آلی نیتروژن دار به دلیل خواص دارویی و بالینی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۹]. کشف اولین مشتق پیریدازین^۱ که به طور طبیعی موجود است (پیریدازومایسین)، مرحله‌ای اساسی در شناخت هسته‌ی ۱ و ۲ دی‌آزین را فراهم کرد که یک هسته‌ی ارزشمند در شیمی دارویی به حساب می‌آید [۱۰].

۱-آریل آمینو-۲-دی‌هیدرو-۱H-پیرازول [b-۲,۱] فتالازین-۵، ۱۰- دی‌اون (۳) یکی از مشتقات فتال‌هیدرازید است که خواص ضدالتهاب، ضد درد و ضد تب دارد [۱۱]. هیدرالازین^۲ (۴) که یکی از مشتقات فتال‌هیدرازید است به عنوان گشاد کننده رگ و ضد فشار خون به کار می‌رود [۱۲].



۲-۱-۱ خواص مشتقات تترابرموفتال‌هیدرازید

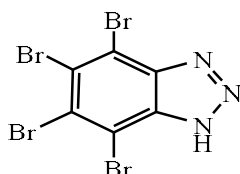
تترابرموفتال‌هیدرازید (۵، ۶، ۷، ۸-تترابرمو-۲، ۳-دی‌هیدروفتالازین دی‌اون) یک ترکیب هتروسیکلی دوعاملی، با خاصیت هسته‌دوستی می‌باشد [۱۳]. این ترکیب دارای دو پرتون نسبتاً اسیدی است که می‌تواند با ترکیبات دوعاملی وارد واکنش شود [۱۴].



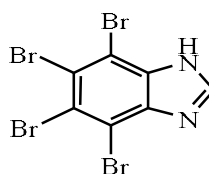
¹Pyridazine
²Hydralazine

مشتقات فتالیمید دارای خواص بیولوژیکی مختلف شامل: ضد فشارخون، ضد مالاریا و فعالیت‌های ضد ویروسی [۱۴] و همچنین دارای خواص ضد میکروبی، ضد قارچ، ضد سرطان، ضد التهاب و ضد تشنج می‌باشند [۱۵]؛ به همین دلیل محققان روش‌های مختلفی را برای سنتز مشتقات فتالازین ارائه داده‌اند [۱۶].

چندین بازدارنده آنزیم پروتئین کیناز مهم^۱ CK2، از جمله ۷،۶،۵،۴-تترابرو-۱H-۳،۲،۱-بنزوتری‌آزول^۲ (۶) و ۷،۶،۵،۴-تترابرو-۱H-بنزیمیدازول^۳ (۷)، تا کنون گزارش شده‌اند که تترابرو فتال‌هیدرازید نیز جزو آنها می‌باشد [۱۷]. وجود چهار اتم برم در حلقه بنزن یک نیاز ضروری برای فعالیت‌های بیولوژیکی این ترکیبات می‌باشد [۱۸].



(۶)



(۷)

۳-۱-۱ سنتز مشتقاتی از فتال‌هیدرازید

در سال ۲۰۱۴ ردی^۴ و همکارانش از تراکم سه جزئی میان آلدهیدها (۸)، فتال‌هیدرازید (۲) و باربیتوریک‌اسید^۵ (۹) تحت شرایط بدون حلال و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در حضور کاتالیزگر FeCl₃ مشتقات تتراهیدرو-۶،۲-دی‌اکسوپیریمیدین - (۴-ایل) - ۳،۲-دی‌هیدرو فتالازین - ۴،۱ دی‌اون (۱۰) را سنتز کردند. (طرح ۱-۱). از ویژگی‌های این روش می‌توان به بهره‌ی بالا، زمان کوتاه واکنش، ارزان بودن و سازگاری کاتالیزگر با محیط زیست اشاره کرد [۱۹].

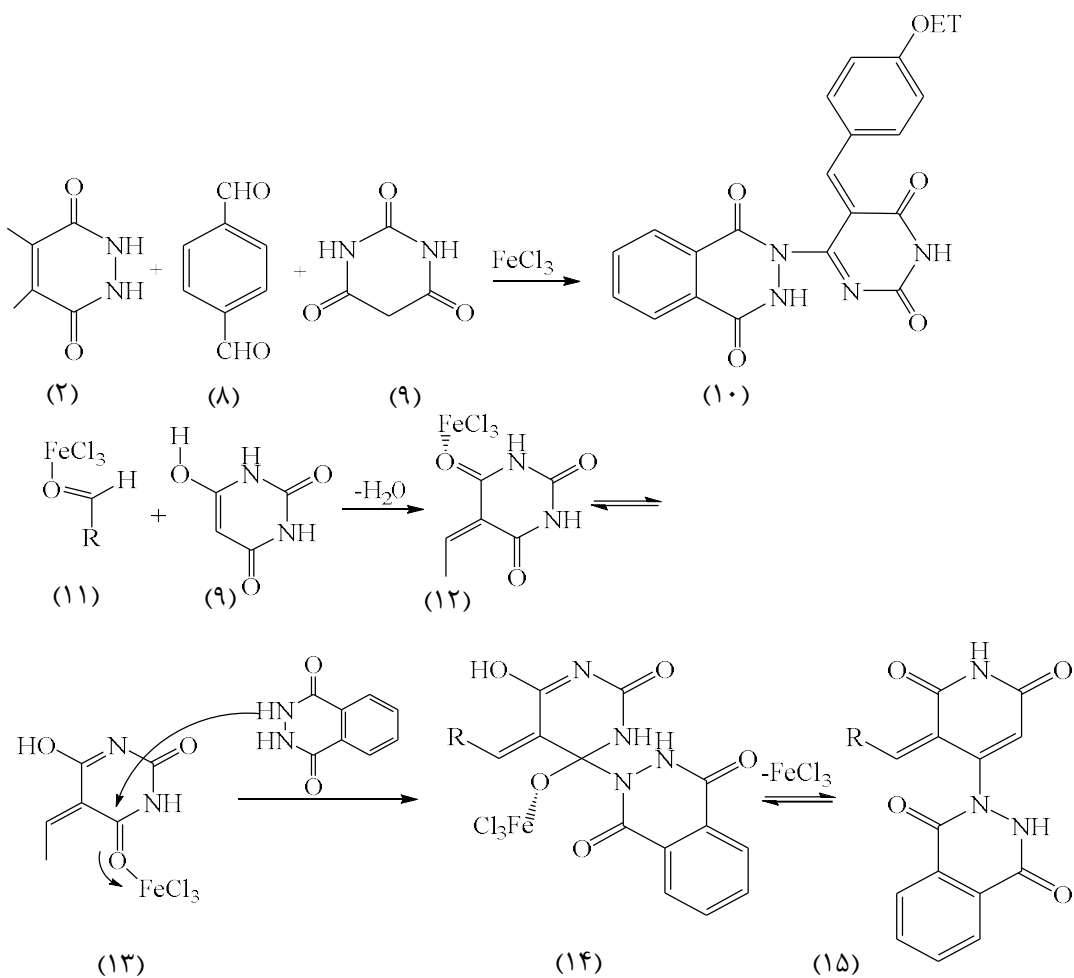
¹ Casein Kinase 2

² TBBT

³ TBBI

⁴ Reddy

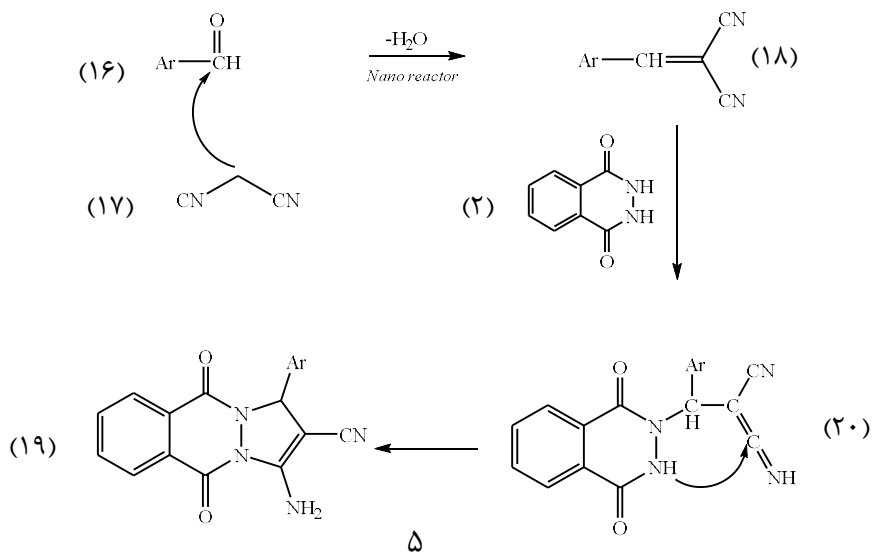
⁵ Barbituric acide



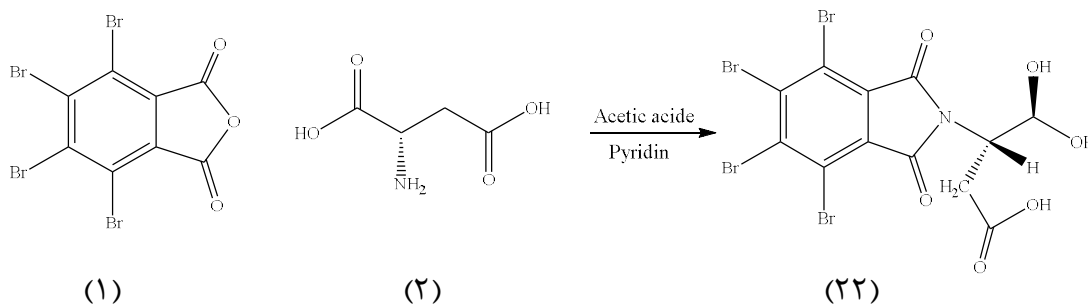
طرح ۱-۱؛ تراکم سه جزئی میان آلدهید، فتال هیدرازید و باریتوریک اسید

در سال ۲۰۱۵ علیرضا کیاست و همکارانش از تراکم سه جزئی یک آلدهید آروماتیک،

فتالازین، و مالونیتریل تحت شرایط بدون حلال، ترکیبات هتروسیکل دارویی سنتز کردند [۲۰].

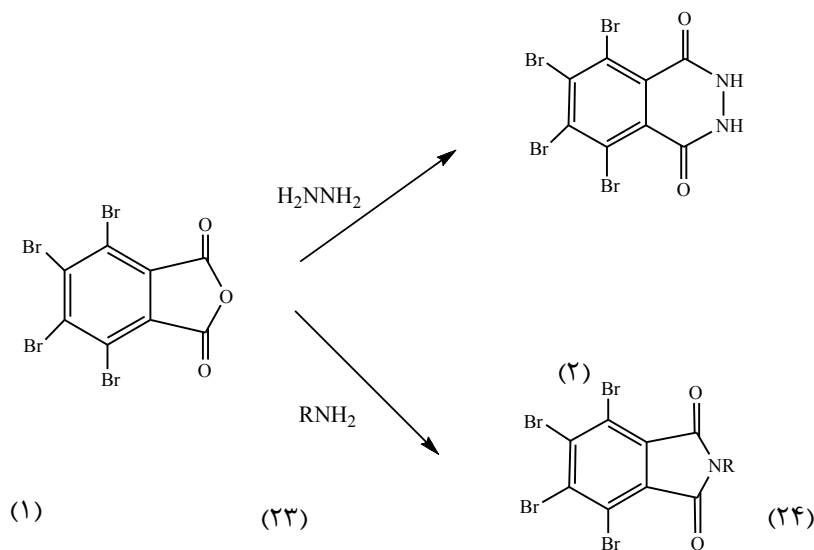


طرح ۳-۱) سنتز دی‌اسید (۲۲) را نشان می‌دهد که محصول واکنش بین تترابروموفتالیک انیدرید و آسپارتیک اسید در حضور پیریدین است. پلی‌آمیدهای سنتز شده در این روش دارای خواص بهینه الکتریکی، مکانیکی، حرارتی و همچنین مقاوم در برابر شعله می‌باشند [۲۱].



طرح ۳-۱؛ سنتز دی‌اسید

در سال ۲۰۰۳ زین^۱ و همکارانش بر روی مشتقات فتالیمید مطالعه کردند. مشتقات تترابروموفتالیمید از واکنش تترابروموفتالیک انیدرید با هیدرازین هیدرات سنتز شده‌اند طرح (۴-۱) [۲۲].

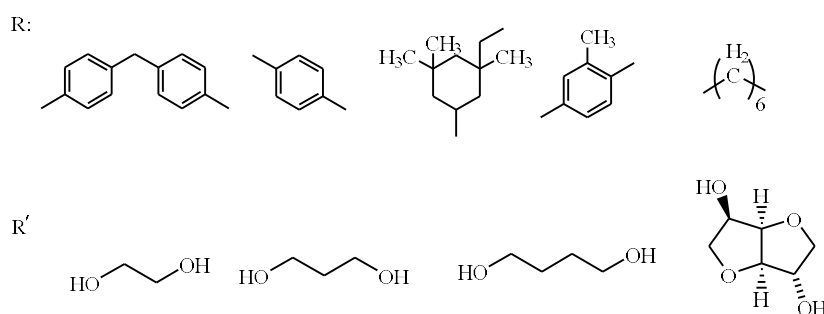
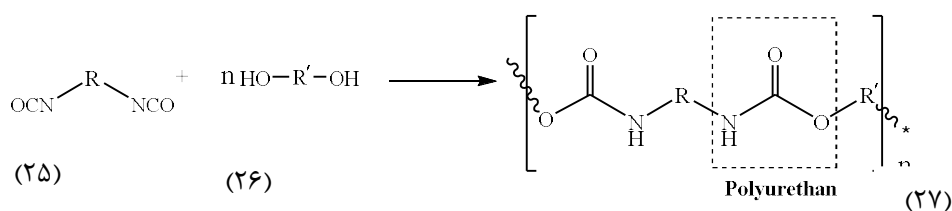


طرح ۴-۱؛ سنتز مشتقات تترابروموفتالیمید

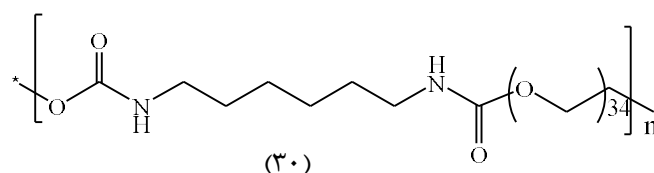
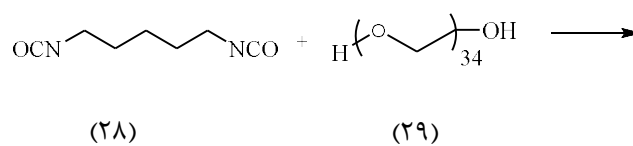
¹ Zien

۲-۱ پلی اورتان‌ها

کشف پلی اورتان در سال ۱۹۳۷ توسط بایر^۱ و همکارانش صورت گرفته است [۲۳]. پلی اورتان‌ها دسته‌ای از پلیمرهای الاستومری هستند [۲۴] که متنوع‌ترین خانواده مواد پلیمری را تشکیل می‌دهند [۲۵] و از واکنش افزایشی میان گروه‌های عاملی ایزوسیانات (۲۵) و عامل هیدروکسیل (۲۶) تشکیل می‌شوند طرح (۵-۱) [۲۶]. در (طرح ۱-۶) نمونه‌ای از پلی اورتان (۳۰) که از واکنش افزایشی هگزامتیلن دی ایزوسیانات (۲۸) و پلی اتیلن گلیکول (۲۹) به دست آمده است، مشاهده می‌شود [۲۷].



طرح ۱-۵: پلی اورتان

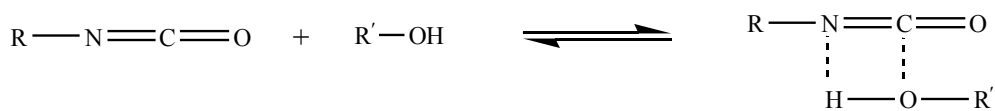


طرح ۱-۶: واکنش افزایشی میان گروه عاملی ایزوسیانات و گروه عاملی هیدروکسیل

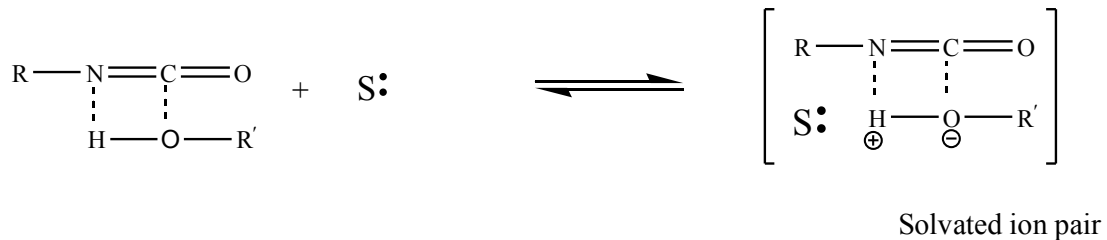
^۱ Byer

مراحل تشکیل اورتان‌ها در طرح (۷-۱) مشاهده می‌شود. قدرت حلال پوشی بالای حلال‌هایی نظیر دی‌متیل فرمامید^۱، دی‌متیل سولفوکسید^۲، دی‌متیل استامید^۳ [۳۰]، باعث افزایش تفکیک جفت یون‌های حل شده می‌شود. همچنین نقش کاتالیزگری حلال در فعال کردن هیدروژن الکل در کمپلکس الکل-ایزوسیانات (تعادل b) در سرعت واکنش نقش مهمی دارد. ثابت دی‌الکتریک بالای حلال نیز کمک می‌کند تا پیوند O-H شکسته شده و اورتان‌ها تشکیل گردند (تعادل c). (طرح ۷-۱) [۳۱].

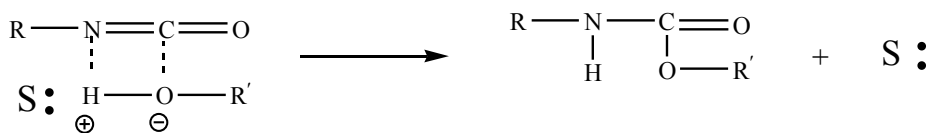
a)



b)



c)

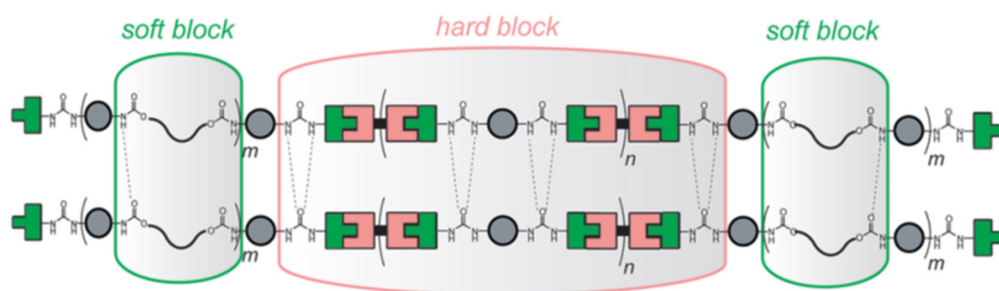


$\text{S} \cdot$ = Solvent or catalyst

طرح ۷-۱؛ مراحل تشکیل اورتان

¹ DMF
² DMSO
³ DMAc

زنجیره‌های پلی‌اورتان‌ها از دو بخش انعطاف پذیر (بخش نرم) و بخش نسبتاً سخت تشکیل شده است (شکل ۱-۱) [۳۲]. بخش سخت پلی‌اورتان‌ها از گروه‌های اورتان که از واکنش دی‌ایزوسیانات با دی‌اول‌های دارای زنجیر کوتاه به‌وجود می‌آیند تشکیل شده است؛ در حالی که بخش نرم انعطاف پذیر، تشکیل شده از زنجیره‌های بلند دی‌ال با وزن مولکولی ۵۰۰ تا ۵۰۰۰ مانند: پلی‌استر، پلی‌اتر یا پلی‌آلکیل دی‌ال می‌باشد [۳۳]. مسیر سنتز و نسبت‌های این دو بخش، خواص مکانیکی پلیمر از جمله خواص کششی، درجه حرارت تبلور و نقطه ذوب آن را تعیین می‌کند [۳۴]. عواملی همچون طول زنجیره دی‌ال، شیمی فضایی دی‌ایزوسیانات و کاتالیزگر در تعیین نسبت بخش سخت و نرم موثر هستند [۳۵].

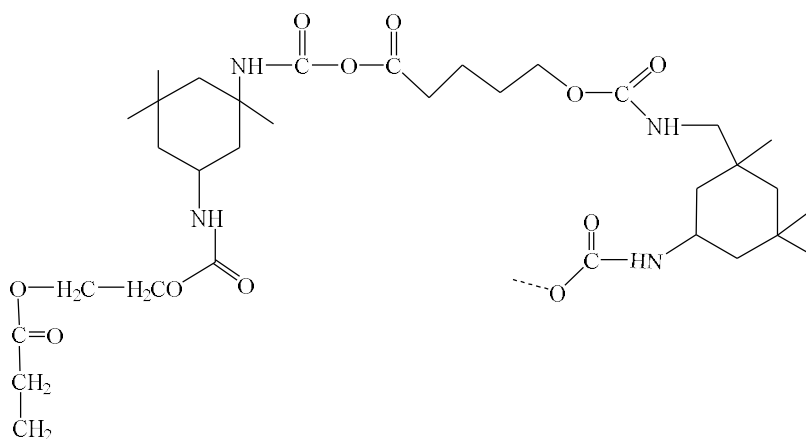


شکل ۱-۱؛ زنجیر پلی‌اورتان

۱-۲-۱- خواص پلی‌اورتان

در طول چند سال گذشته تعداد زیادی پلی‌اورتان از نظر ساختار شیمیایی و خواص مورد بررسی قرار گرفته است [۳۶]. پلی‌اورتان‌ها دسته مهمی از پلیمرهای سنتزی با کاربردهای بسیار هستند. با توجه به انعطاف پذیری بالا و مقاومت در برابر ساییدگی توجه زیادی را در زمینه علمی و کاربردی به خود جلب کرده‌اند [۳۷]. کاربردهای اصلی آن‌ها شامل فوم‌های صلب و انعطاف پذیر، ترموپلاستیک الاستومرها، چسب‌ها و پوشش‌های سطحی می‌باشند [۳۸]. پلی‌اورتان‌ها از سال ۱۹۳۰ برای استفاده در کاربردهای صنعتی شناخته شده‌اند، ولی پتانسیل آن برای کاربردهای پزشکی تا سال ۱۹۶۰ تشخیص داده نشده بود [۳۹]. برخی از پلی‌اورتان‌ها جزء دسته‌ی پلیمرهای زیست تخریب پذیر

هستند که در تهیه‌ی کاشتنی‌ها برای بافت‌های نرم به کار گرفته می‌شوند [۴۰] و به علت سمیت پایین، قابلیت تجزیه بیولوژیک و زیست سازگاری در دریچه قلب مصنوعی و پیوند عروق استفاده می‌شوند [۴۱]. پلی‌اورتان‌ها می‌توانند به آسانی مورد اصلاح شیمیایی قرار گیرند تا با داروها و مواد بیولوژیکی برهمکنش نشان دهند [۴۲]. آن‌ها همچنین می‌توانند با استفاده از مواد اولیه با قیمت کم و شرایط فرایند ملایم تولید شوند که منجر به مواد زیستی با قیمت ارزانتر از خانواده پلی‌لاکتیک اسید برای کاربردهای پزشکی می‌شود [۴۳]. علاوه بر کاربردهای قدیمی آنها، پلی‌اورتان‌های زیست تخریب پذیر برای کاربردهای جدید پزشکی مانند پروتزهای ترمیم پیوندهای رباطها و سیستم‌های رهایش کنترل شده دارو گسترش یافته‌اند [۴۴]. ژانک و همکارانش با استفاده از اجزای مختلفی از قبیل MDI، پلی‌کاپرولاکتون دی‌ال و N,N -بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۲-آمینو اتان-سولفوریک اسید موفق به ساخت داربست‌های پلی‌اورتانی شدند که امکان تکثیر سلولی را به وجود می‌آورد [۴۵]. همچنین انواعی از پلی‌اورتان‌ها به دلیل خواص مکانیکی بالا، در صنعت خودرو، چرم و غیره کاربرد دارند. سال ۲۰۱۶ از پلی‌اورتان (۳۱) در صنعت کفش استفاده شده است [۴۶].



تکنولوژی پلی‌اورتان‌ها جای خود را در بخش‌های مختلف زندگی ما باز کرده است. نمونه‌هایی از پلی‌اورتان‌ها [۴۷] که در مبل، تشک، صندلی ماشین یا اثاثیه و لوازم داخلی ساختمان مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴۸] مقاوم در برابر شعله می‌باشند [۴۹]. به علت افزایش تعداد آتش سوزی خانه که در

آن مبلمان یکی از علت‌های اصلی بوده است، یک عایق حرارتی غیر قابل اشتعال، به مبلمان اضافه شده است. عنصر برم به دلیل مقاومت در برابر شعله به عنوان یک استاندارد به فوم‌های پلی‌اورتان اضافه شده است [۵۰]. پلی‌اورتان‌های دارای برم به دلیل آزاد کردن برم به فاز گازی کمک به فرو نشاندن آتش می‌کنند [۵۱-۵۲].

۳-۱ پلی‌اوره‌ها

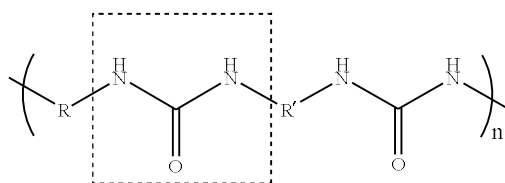
پلی‌اوره‌ها طبقه‌ای از پلیمرهای الاستومری (کشسانی) هستند [۵۳] که از واکنش شیمیایی سریع بین ایزوسیانات‌ها (۲۵) و آمین‌ها (۳۴) تشکیل می‌شوند [۵۴]. یک طرح شماتیک از کوپلیمر شدن پلی‌اوره در (طرح ۸-۱) نشان داده شده است. در این طرح R، نماینده گروه‌های عاملی آلیفاتیک و آروماتیک می‌باشد. اتصال‌های اوره به اضافه گروه‌های عاملی R، بخش‌های سخت زنجیره‌های پلی‌اوره را تشکیل می‌دهند. در داخل همان زنجیره‌های پلیمری، گروه‌های عاملی R' بخش‌های نرم را تشکیل می‌دهند [۵۵].



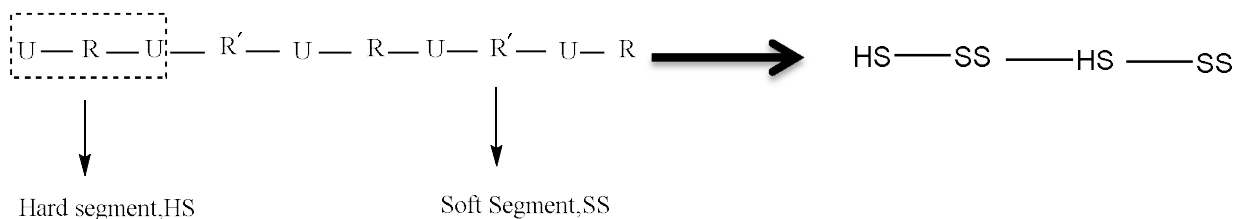
Isocyanate

(۳۲)

(۳۳)



Polyurea



طرح ۸-۱؛ کوپلیمر شدن پلی‌اوره

بخش‌های سخت که از ساختارهای کریستالی تشکیل شده‌اند در ماتریس پیوسته بخش‌های نرم پخش شده‌اند [۵۶]. بخش‌های سخت به طور گسترده دارای پیوندهای هیدروژنی هستند و عاملی برای اتصال‌های عرضی برگشت پذیر و پرکننده‌های تقویت کننده می‌باشد. بنابراین خواص مکانیکی خوبی را برای پلی‌اوره‌ها فراهم می‌کند [۵۷]. از لحاظ تئوری، برای تهیه‌ی پلی‌اوره‌ها دو جزء دی‌ایزوسیانات و دی‌آمین باید با نسبت ۱ به ۱ مخلوط شوند. یعنی تعداد کلی گروه‌های ایزوسانات و گروه‌های آمین باید برابر باشند [۵۸].

۱-۳-۱- خواص پلی‌اوره‌ها

پلی‌اوره‌ها دارای خواص الاستومری می‌باشند، به همین دلیل برای ساخت مواد جاذب انرژی و همچنین انواع مواد تقویت کننده مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته‌اند. [۵۹]. پلی‌اوره به طور گسترده، در صنایع ساخت پوشش‌ها از جمله چسب‌های اپوکسی، پوشش‌های مقاوم در برابر ضربه، خراشیدگی و خوردگی مورد استفاده قرار گرفته است [۶۰]. این پوشش، جذب آب را کاهش و مقاومت در برابر یخ‌زدگی را افزایش می‌دهد و به راحتی به بتن، فلز و چوب می‌چسبد [۶۱]. با توسعه پوشش اسپری پلی‌اوره، پلی‌اوره‌ها می‌توانند به طور مستقیم و موثر روی سطح اجزای ساختاری جهت افزایش قدرت مکانیکی و دوام ساختارهای جنگی اسپری شوند. آن‌ها همچنین جهت سبک کردن ضربه انفجار و ترکش برای ساختارها و وسایل نقلیه نظامی نیز استفاده می‌شوند [۶۲]. همچنین این مواد از سختی و مقاومت شیمیایی بالایی برخوردار هستند که سختی مکانیکی بالا در آن‌ها نتیجه‌ی وجود پیوندهای قوی در قلمروهای سخت می‌باشد [۶۳].

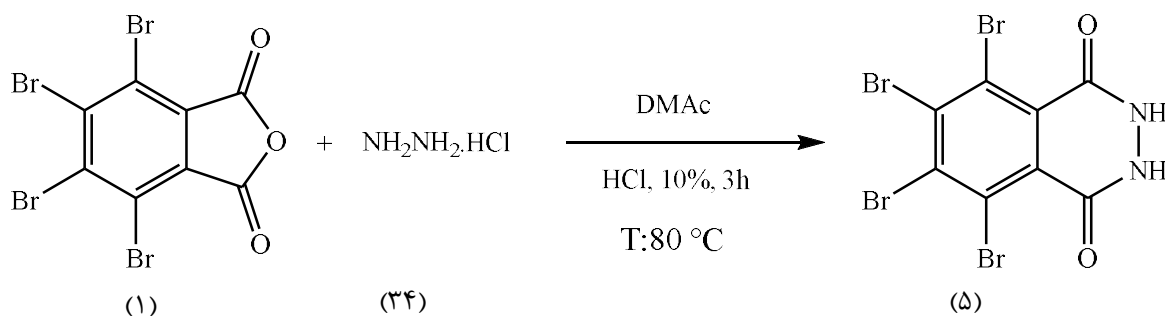
فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

۱-۲ سنتز ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون (تترابرموفتال هیدرازید)

(۵)

این ترکیب از واکنش تترابرموفتالیک انیدرید (۱) با هیدرازین هیدرات یک آبه (۳۴) در حلال *N,N*-دی متیل استامید مطابق با روش گفته شده در بخش ۳-۱ سنتز گردید (طرح ۱-۲). در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی قوی برای ارتعاش کششی پیوند N-H، در ناحیه 3288 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی قوی در 1622 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی گروه کربونیل و نوار جذبی در ناحیه 1450 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C حلقه آروماتیک می باشد. ارتعاش کششی پیوند C-Br در ناحیه 660 cm^{-1} ظاهر شده است (طیف ۱-۵).



طرح ۱-۲؛ سنتز تترابرموفتال هیدرازید

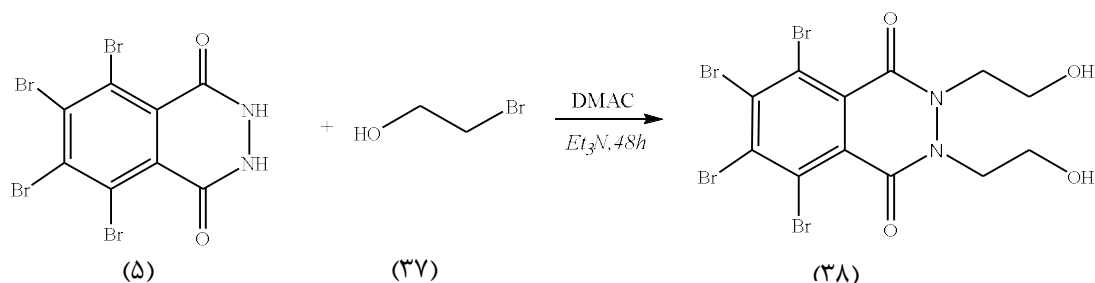
۲-۲ سنتز ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۳،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون (۳۸)

(۳۸)

از واکنش تترابرموفتال هیدرازید (۵) با ۲-برمواتانول (۳۷) در حلال *N,N*-دی متیل استامید در شرایط رفلکس و در مدت ۴۸ ساعت، ترکیب (۳۸) تهیه شد (طرح ۲-۲). نوار جذبی قوی مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H در ناحیه 3400 cm^{-1} مشاهده می شود. نوارهای جذبی در ناحیه 2931 cm^{-1} و 2870 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H آلیفاتیک می باشد. نوار جذبی حاصل از ارتعاش

کششی گروه کربونیل آمیدی در ناحیهی 1722 cm^{-1} و ارتعاش کششی پیوند C-O نیز در ناحیه 1068 cm^{-1} مشاهده می‌شود (طیف ۲-۵).

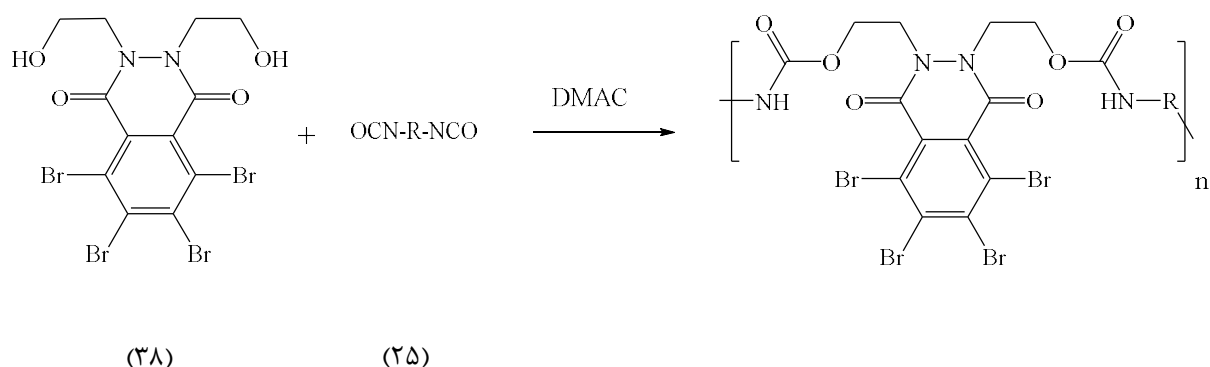
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، قله موجود در ناحیهی $57/1\text{ ppm}$ مربوط به دو کربن متصل به گروه آمیدی و قله ظاهر شده در ناحیه $59/7\text{ ppm}$ مربوط به دو کربن متصل به گروه الکلی می‌باشد. سه قله در $120/8$ ، $130/1$ و $136/7\text{ ppm}$ مربوط به کربن‌های حلقه آروماتیک می‌باشد و قله مشاهده شده در ناحیهی $163/1\text{ ppm}$ مربوط به کربن‌های گروه کربونیل می‌باشد (طیف ۳-۵).



طرح ۲-۲؛ سنتز تترابروموفتالازین

۳-۲ واکنش ۵، ۶، ۷، ۸-تترابروم-۲، ۳-بیس(۲-هیدروکسی اتیل) -۲، ۳-دی‌هیدرو-۱، ۴-فتالازین دی‌اون (۳۸) با هگزامتیلن، تولیلن، ایزوفورن، متیلن‌دی‌فیل و ۴،۱-فیلن‌دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمرهای (۳۹)، (۴۰)، (۴۱)، (۴۲)، (۴۳)

ترکیب (۳۸) با ایزوسیانات‌های مختلف (۲۵) با مقدار مولی برابر در حلال *N,N*-دی‌متیل‌استامید طبق روش ارائه شده در بخش‌های ۳-۳، ۴-۳، ۵-۳، ۶-۳ و ۷-۳ واکنش داده شد طرح (۲-۳).



R					
Polymer	۳۹	۴۰	۴۱	۴۲	۴۳

طرح ۲-۳؛ تهیه‌ی پلیمرها

۲-۳-۱- شواهد طیفی پلیمر (۳۹)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی قوی در ناحیه‌ی 3368 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می‌باشد. نوارهای جذبی در ناحیه‌ی 2925 cm^{-1} و 2864 cm^{-1} متعلق به پیوندهای C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوار جذبی حاصل از ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل حلقه فتالازینی و زنجیر پلیمری به ترتیب در ناحیه‌ی 1727 cm^{-1} و 1776 cm^{-1} ظاهر گردیده است. (طیف ۴-۵).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، قله‌های مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک متصل به نیتروژن واقع در $3/4\text{ ppm}$ ظاهر شده است که با قله‌های مربوط به H_2O و دی‌متیل سولفوکسید همپوشانی کرده به همین دلیل سطح زیر قله‌ها با تعداد هیدروژن‌ها مطابقت ندارد. قله موجود در ناحیه‌ی $5/7\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک موجود در پلیمر می‌باشد. هیدروژن‌های N-H در $5/7\text{ ppm}$ ظاهر شده است (طیف ۵-۵).

آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای 252°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 290°C صورت گرفته است (جدول ۱-۳). ۷۲٪ از جرم پلیمر تا 400°C کاهش یافته است که با توجه به نمودار DTG آن، بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 340°C بوده است. با توجه به مقدار کاهش یافته، مکانیسم پیشنهادی برای این تخریب، خارج شدن دو مول

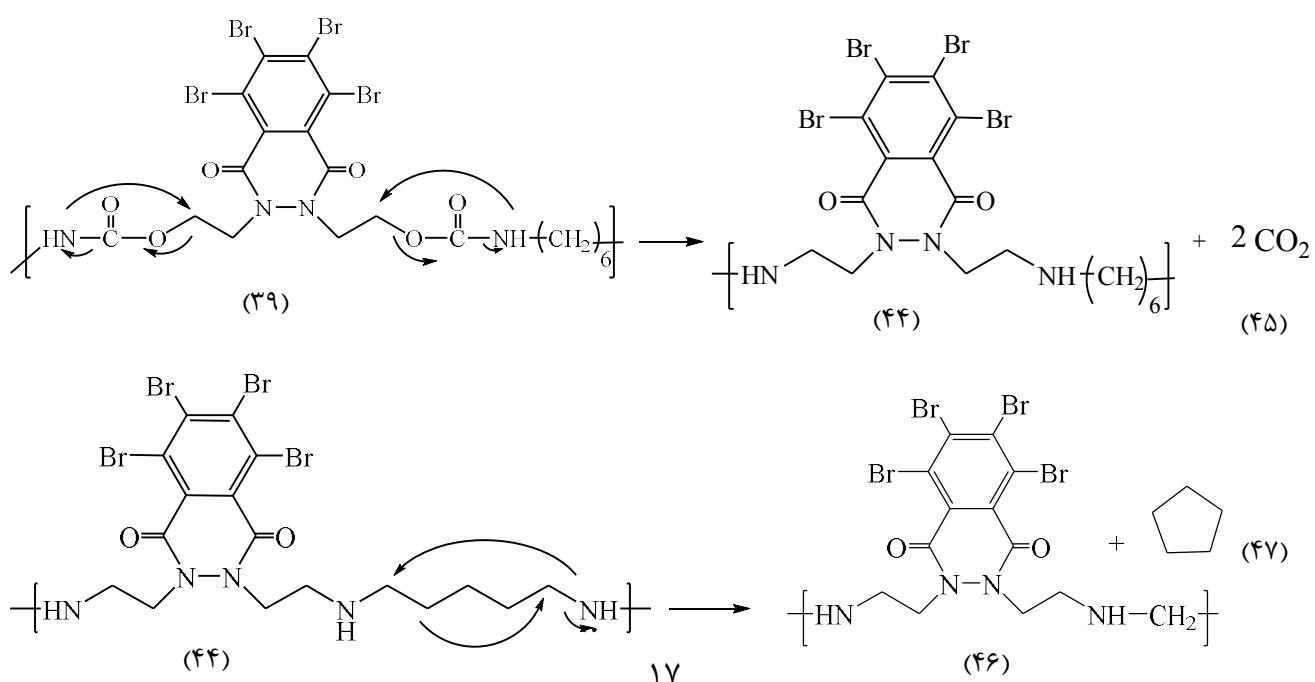
گاز کربن دی‌اکسید (۴۵)، یک مول ترکیب سیکلوپنتان (۴۷) و بی‌سیکلو [۰,۲,۴]اکتا-۱,۳,۵-تریان-۸,۷-دی‌اون (۴۹) می‌باشد که به ترتیب سبب باقی ماندن پلیمرهای (۴۴)، (۴۶) و در نهایت پلیمر حاوی گروه آزو (۴۸) می‌شوند طرح (۲-۴). در نمودار DTG این پلیمر سه قله مشاهده می‌شود که نشان دهنده‌ی تخریب پلیمر در سه مرحله است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۸۰٪ از پلیمر در دمای ۶۰۰ °C تخریب شده است (نمودار ۵-۱).

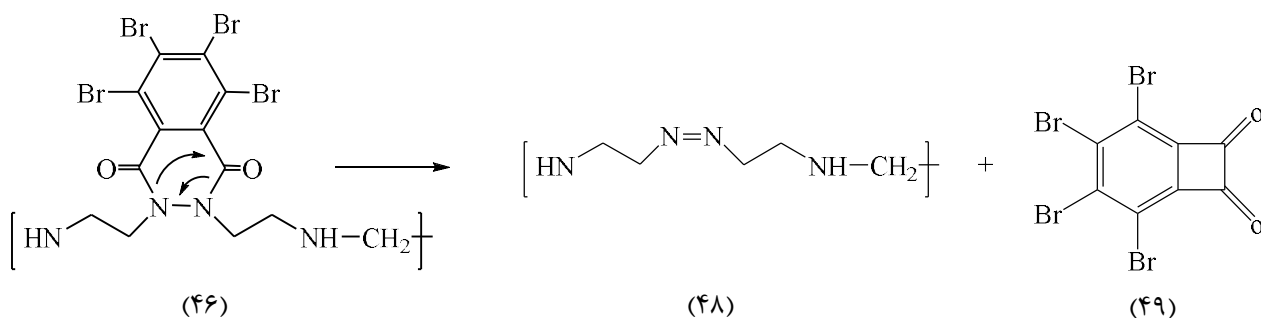
گرانروی این پلیمر 0.53 dl g^{-1} اندازه‌گیری شده است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود ۵۳۰۰۰ است. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر حدود ۷۳ می‌باشد.

نتایج آنالیز عنصری مربوط به این پلیمر مطابقت خیلی خوبی با مقادیر محاسبه شده دارد (جدول ۳-۲).

نتایج تست حلالیت برای پلیمر مورد نظر، نشان دهنده‌ی محلول بودن این پلیمر در حلال *N,N*-دی‌متیل استامید و *N,N*-دی‌متیل فرمامید و نامحلول بودن در حلال‌هایی مثل تتراهیدروفوران، دی‌کلرومتان و کلروفرم می‌باشد (جدول ۳-۳).

مرحله‌ی تخریب:





طرح ۲-۴؛ تخریب پلیمر

۲-۳-۲ شواهد طیفی پلیمر (۴۰)

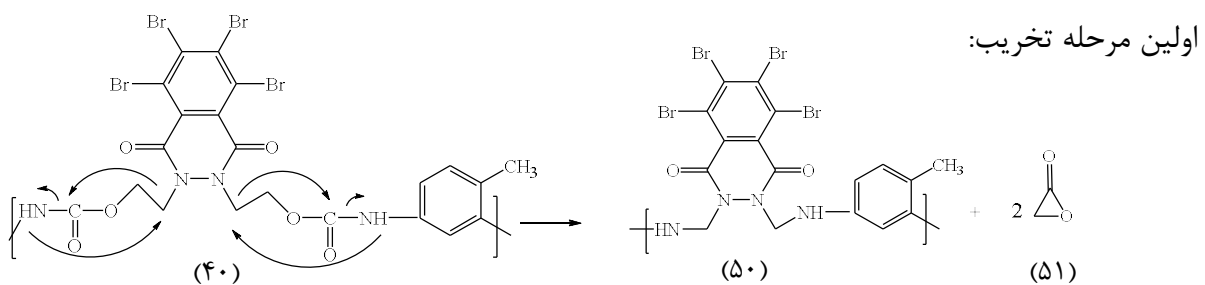
در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی حاصل از ارتعاش کششی پیوند N-H در ناحیه cm^{-1} ۳۳۰۰ مشاهده شده است. نوارهای جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C-H آروماتیک و آلیفاتیک به ترتیب در ناحیه cm^{-1} ۳۱۰۰ و cm^{-1} ۲۹۲۵ ظاهر شده است. نوارهای جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C=O اورتان و حلقه فتالازین در ناحیه cm^{-1} ۱۷۲۷ تا cm^{-1} ۱۷۷۶ به دست آمده است. نوارهای جذبی در ناحیه cm^{-1} ۱۶۶۰ و cm^{-1} ۱۴۵۰ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C حلقه آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی در ناحیه cm^{-1} ۱۵۳۱ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-N می‌باشد. همچنین نوارهای جذبی در ناحیه cm^{-1} ۱۲۲۱ و cm^{-1} ۱۱۶۳ متعلق به ارتعاشات کششی پیوند C-O گروه اورتانی می‌باشد (طیف ۵-۶).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، قلهی چندتایی مربوط به پروتون‌های گروه متیل روی حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه ppm ۲/۳ با سطح زیر پیک سه پروتون، دو قلهی چندتایی مربوط به پروتون‌های هر دو نوع گروه متیلن در ناحیه ppm ۳/۲ و ppm ۴/۱ با سطح زیر پیک چهار پروتون، پروتون‌های مربوط به حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه ppm ۶/۵-۷/۸ با سطح زیر پیک سه پروتون و یک قلهی پهن مربوط به پروتون‌های N-H در ppm ۸/۱ مشاهده گردیده است (طیف ۵-۷).

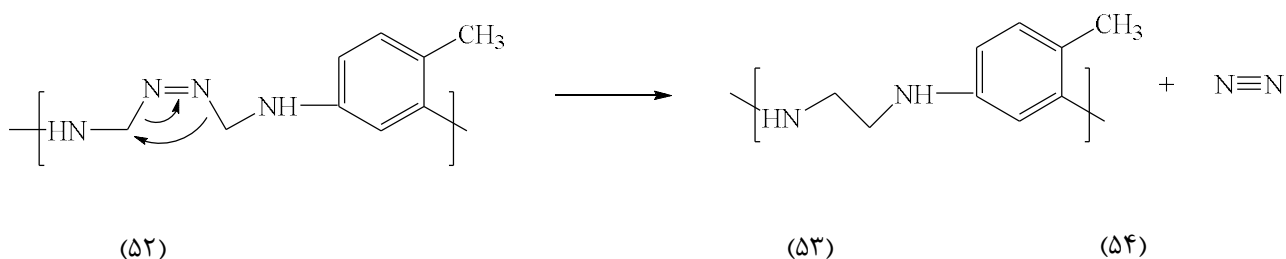
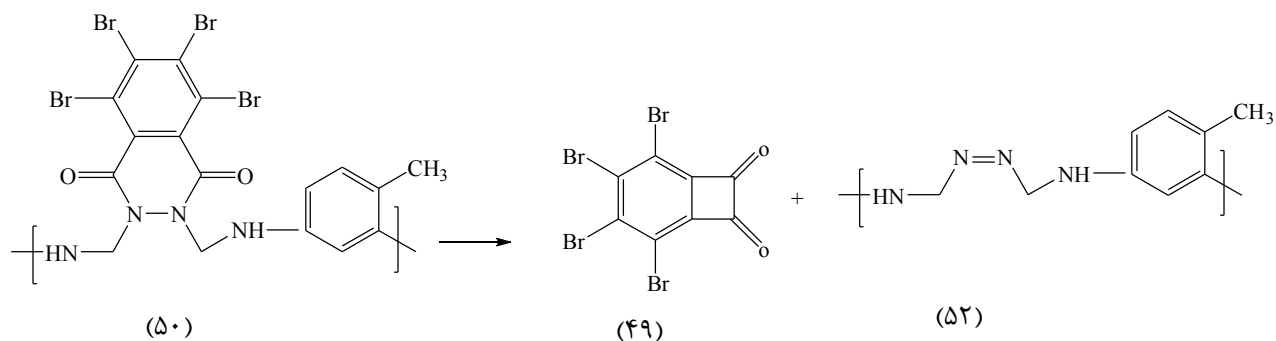
آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر نشان می‌دهد که در دمای 220°C ، ۵٪ کاهش وزن و در دمای 265°C ، ۱۰٪ کاهش وزن صورت گرفته است (جدول ۳-۴). در اولین مرحله‌ی اصلی تخریب ۲۹٪ جرم پلیمر در دمای 310°C کاهش یافته است که بیشترین سرعت تخریب در دمای 280°C صورت گرفته است. این تخریب می‌تواند به دلیل حذف دو مول اکسیران-۲-اون (۵۱) از واحد تکرار شونده، و باقی ماندن پلیمر (۵۰) باشد. سپس کاهش ۴۲٪ جرم پلیمر می‌تواند به دلیل حذف ترکیب بی‌سیکلو [۰,۲,۴] اکتا-۵,۳,۱-تری‌ان-۸,۷-دی‌اون (۴۹) و تشکیل یک پلیمر حاوی گروه آزو (۵۲) و سپس خارج شدن گاز N_2 (۵۴) و باقی ماندن پلیمر (۵۳) باشد طرح (۲-۵). همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۶۱٪ از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است (نمودار ۵-۲).

گرانروی این پلیمر 0.5 dl g^{-1} به دست آمد که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 50000 می‌باشد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر حدود ۶۸ می‌باشد.

نتایج آنالیز عنصری مربوط به این پلیمر مطابقت خیلی خوبی با مقدار محاسبه شده دارد (جدول ۳-۵). همچنین تست حلالیت برای این پلیمر نشان دهنده‌ی انحلال پذیری این پلیمر در حلال‌های با قطبیت بالا مانند N,N -دی‌متیل‌استامید و N,N -دی‌متیل‌فرامید و نامحلول بودن در حلال‌های غیر قطبی نظیر تولوئن، دی‌کلرومتان و کلروفرم می‌باشد (جدول ۳-۶).



دومین مرحله‌ی تخریب:



طرح ۲-۵: تخریب پلیمر

۲-۳-۳ شواهد طیفی پلیمر (۴۱)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی حاصل از ارتعاش کششی پیوند N-H در ناحیه‌ی 3300 cm^{-1} مشاهده شده است. نوارهای جذبی در ناحیه‌ی 2921 cm^{-1} و 2951 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H آروماتیک و پیوند C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوارهای جذبی ارتعاشات کششی پیوندهای حلقه فتالازین و زنجیر پلیمری به ترتیب در 1728 cm^{-1} و 1777 cm^{-1} مشاهده شده است. نوار جذبی قوی در ناحیه‌ی 1546 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-N و خمشی N-H می‌باشد. نوار جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C-O در ناحیه‌ی 1237 cm^{-1} و 1131 cm^{-1} مشاهده گردیده است. قله نسبتاً قوی در 663 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-Br است (طیف ۵-۸).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، دو قله چندتایی مربوط به پروتون‌های حلقه ایزوفورن و گروه‌های متیل متصل به آن در $0.8-1.5$ ppm با سطح زیر پیک هجده پروتون، پروتون‌های مربوط به هر دو نوع گروه متیلن در $3.1-3.8$ ppm به صورت دو قله‌ی چندتایی با سطح زیر پیک چهار پروتون و قله‌ی پهن مربوط به پروتون‌های N-H در ناحیه‌ی $5/6$ ppm مشاهده شده است (طیف ۵-۹).

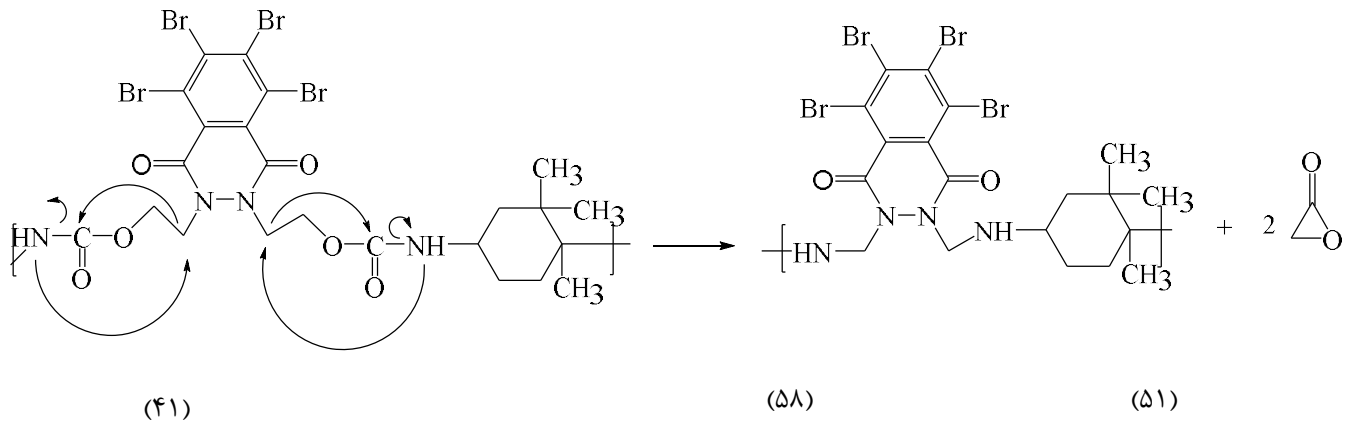
آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر، ۵٪ کاهش جرم در دمای 230°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 270°C را نشان می‌دهد (جدول ۳-۷). این تخریب می‌تواند به دلیل حذف دو مول اکسیران-۲-اون (۵۱) از واحد تکرار شونده، و باقی ماندن پلیمر (۵۸) باشد. سپس کاهش ۴۲٪ جرم پلیمر می‌تواند به دلیل حذف ترکیب بی‌سیکلو[۰,۲,۴]کتا-۵,۳,۱-تریان-۸,۷-دی‌اون (۴۹) و تشکیل یک پلیمر حاوی گروه آزو (۵۹) و سپس خارج شدن گاز N_2 (۵۴) و باقی ماندن پلیمر (۶۰) باشد (طرح ۲-۶). همچنین این نمودار نشان می‌دهد که تا دمای 365°C ، ۶۰٪ از جرم پلیمر کاهش یافته است که با توجه به نمودار DTG، بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 311°C صورت گرفته است. این نمودار نشان می‌دهد که ۷۵٪ پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است (نمودار ۵-۳).

گرانروی این پلیمر 0.5 dl g^{-1} می‌باشد که نشان از جرم مولکولی ۵۰۰۰۰ دارد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر حدود ۶۴ می‌باشد.

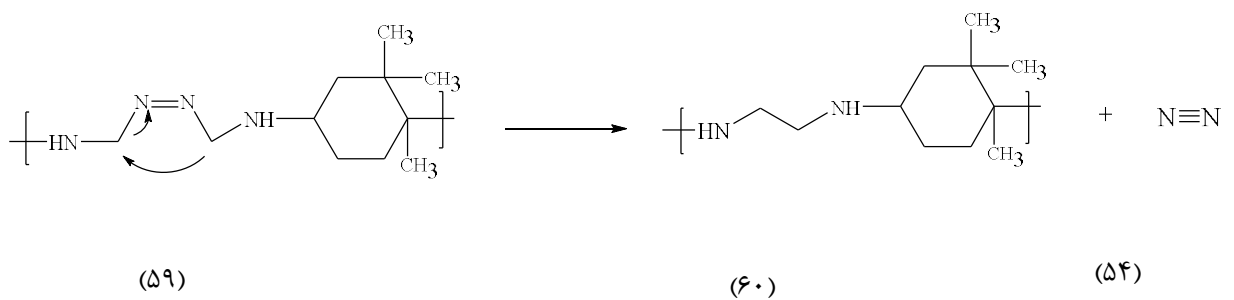
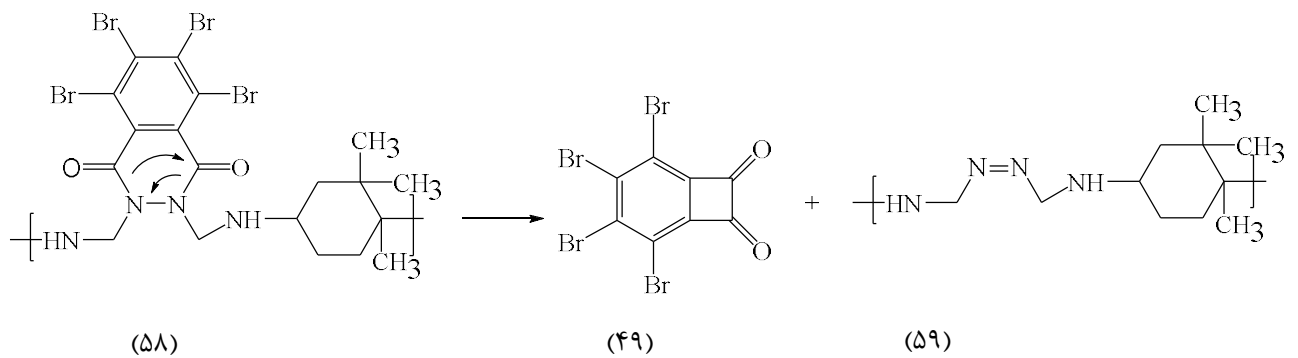
آنالیز عنصری این پلیمر نشان می‌دهد که نتایج به دست آمده با مقادیر محاسبه شده مطابقت خیلی خوبی دارد (جدول ۳-۸).

تست حلالیت این پلیمر نشان از حلالیت آن در حلال‌های قطبی N,N -دی‌متیل استامید و N,N -دی‌متیل فرمامید و نامحلول بودن در حلال‌های غیر قطبی مانند تولوئن، دی‌کلرومتان و کلروفرم دارد (جدول ۳-۹).

اولین مرحله تخریب:



دومین مرحله تخریب:



طرح ۲-۶؛ تخریب پلیمر

۲-۳-۴ شواهد طیفی پلیمر (۴۲)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی حاصل از ارتعاش کششی پیوند N-H در ناحیه cm^{-1} ۳۳۰۰ مشاهده شده است. نوارهای جذبی حاصل از ارتعاش کششی پیوند C-H آروماتیک و آلیفاتیک به ترتیب در ناحیه‌ی cm^{-1} ۳۱۰۰ و cm^{-1} ۲۹۲۳ ظاهر شده است. نوارهای جذبی حاصل از ارتعاشات

کششی پیوند C=O حلقه فتالازین و زنجیر پلیمر در ناحیه‌ی 1727cm^{-1} و 1777cm^{-1} به دست آمده است. (طیف ۵-۱۰).

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب پروتون‌های مربوط به حلقه آروماتیک متیلن‌دی‌فنیل در ناحیه‌ی $7-7/4$ ppm به صورت دو قله دوتایی با سطح زیر پیک هشت هیدروژن، پروتون‌های مربوط به CH_2 گروه متیلن دی‌فنیل $3/7$ ppm با سطح زیر پیک دو هیدروژن، پروتون‌های هر دو گروه متیلن در $3/2$ ppm و $4/1$ ppm به صورت قله چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و یک قله پهن مربوط به پروتون‌های N-H در $8/7$ ppm مشاهده شده است (طیف ۵-۱۱).

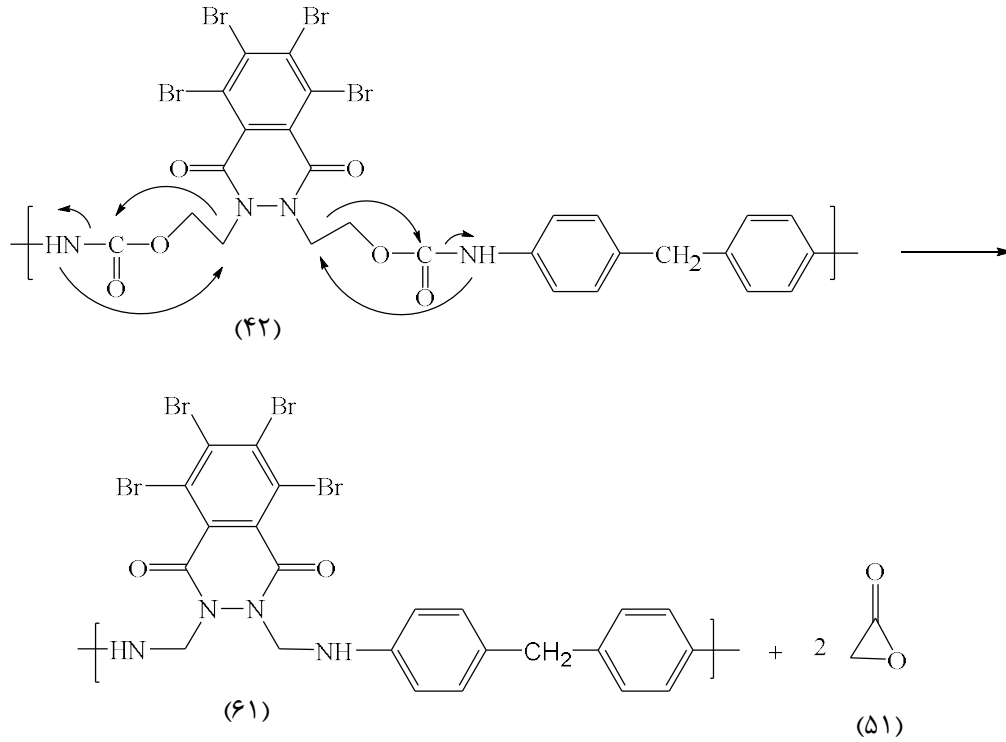
آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر ۵٪ کاهش جرم در دمای 210°C و ۱۰٪ کاهش جرم در دمای 270°C را نشان می‌دهد (جدول ۳-۱۰). همچنین این نمودار نشان می‌دهد تا دمای 340°C ، ۴۰٪ از جرم پلیمر کاهش یافته است که با توجه به نمودار DTG، بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 340°C صورت گرفته است. این تخریب می‌تواند به دلیل حذف دو مول اکسیژن-۲-اون (۵۱) از واحد تکرار شونده، و باقی ماندن پلیمر (۶۱) باشد. سپس کاهش ۴۰٪ جرم پلیمر می‌تواند به دلیل حذف ترکیب بی‌سیکلو[۰,۲,۴]اکتا-۵,۳,۱-تری‌ان-۸,۷-دی‌اون (۴۹) و تشکیل یک پلیمر حاوی گروه آزو (۶۱) و سپس خارج شدن گاز N_2 (۵۴) و باقی ماندن پلیمر (۶۳) باشد (طرح ۲-۷). همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۶۰٪ از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است (نمودار ۵-۴).

گرانروی این پلیمر $0/6 \text{ dl g}^{-1}$ به دست آمد که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 60000 می‌باشد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر حدود ۷۴ می‌باشد.

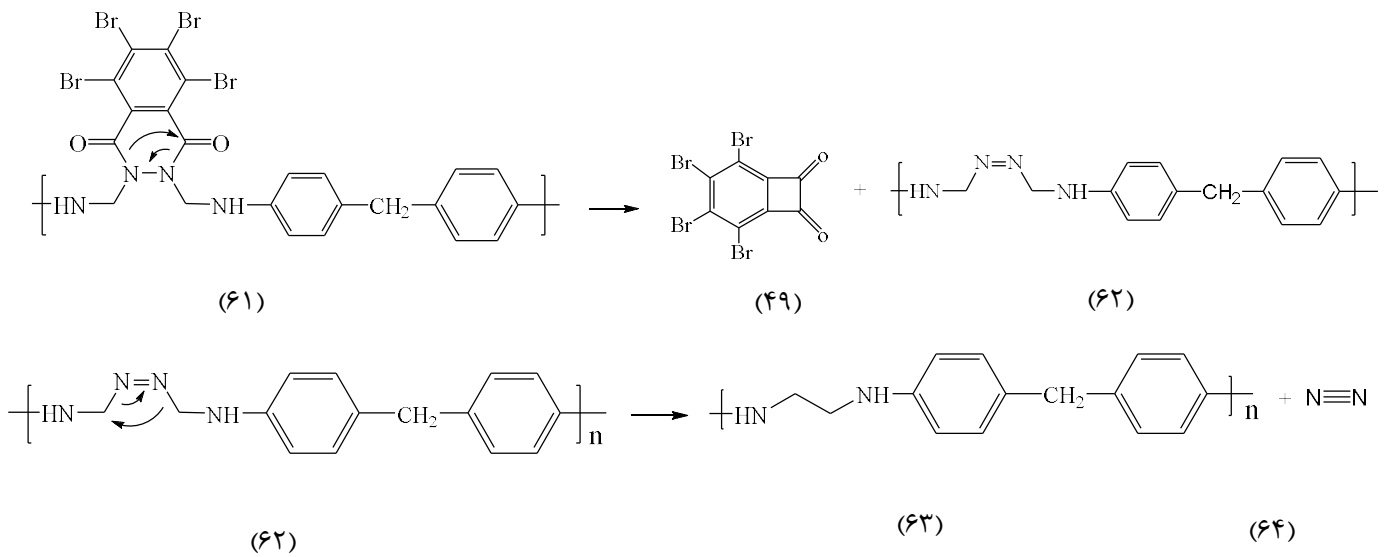
نتایج آنالیز عنصری مربوط به این پلیمر مطابقت خیلی خوبی با مقدار محاسبه شده دارد (جدول ۳-۱۱). همچنین تست حلالیت برای این پلیمر نشان دهنده‌ی انحلال پذیری این پلیمر در

حلال‌های با قطبیت بالا مانند N,N -دی‌متیل استامید و N,N -دی‌متیل فرمامید و نامحلول بودن در حلال‌های غیر قطبی نظیر تولوئن، دی‌کلرومتان و کلروفرم می‌باشد (جدول ۳-۱۲).

اولین مرحله‌ی تخریب:



دومین مرحله‌ی تخریب:



طرح ۲-۷؛ تخریب پلیمر

۲-۳-۵ شواهد طیفی پلیمر (۴۳)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی حاصل از ارتعاش کششی پیوند N-H در 3300 cm^{-1} مشاهده شده است. نوارهای جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C-H آروماتیک و آلیفاتیک به ترتیب در ناحیه 3100 cm^{-1} و 2952 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C=O اورتان و حلقه فتالازین در ناحیه 1726 cm^{-1} و 1776 cm^{-1} به دست آمده است. همچنین نوارهای جذبی در ناحیه 1214 cm^{-1} و 1128 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات کششی پیوند C-O گروه اورتانی می‌باشد (طیف ۵-۱۲).

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب، دو قله چندتایی مربوط به پروتون‌های هر دو نوع گروه متیلن در ناحیه 3 ppm و $4/1\text{ ppm}$ هر کدام با سطح زیر پیک چهار هیدروژن، پروتون‌های مربوط به حلقه آروماتیک در ناحیه $7/8\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و یک قله ی پهن مربوط به پروتون N-H در $8/5\text{ ppm}$ مشاهده گردیده است (طیف ۵-۱۳).

آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر نشان می‌دهد که در دمای 225°C ، 5% کاهش وزن و در دمای 250°C ، 10% کاهش وزن صورت گرفته است (جدول ۳-۱۳). همچنین دو مرحله تخریب اصلی در این نمودار مشاهده شده است که با توجه به نمودار DTG آن بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 285°C بوده است. همچنین 28% از جرم کل پلیمر در دمای 320°C کاهش یافته است که بیشترین سرعت کاهش آن در دمای 370°C است. این نمودار نشان می‌دهد که 65% از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است (نمودار ۵-۵).

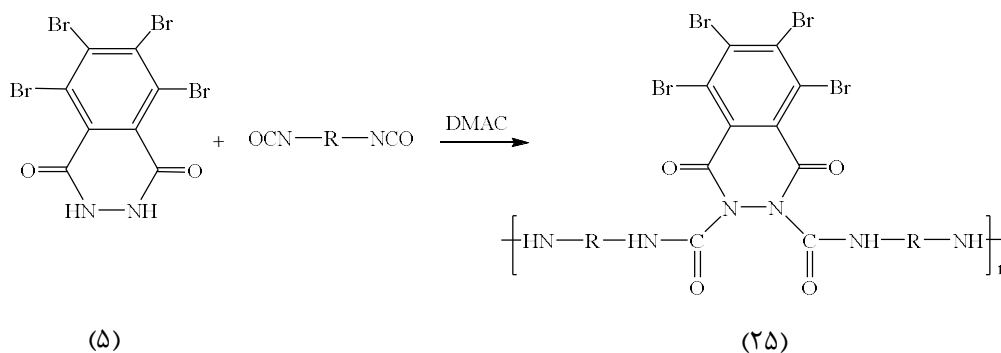
گرانروی این پلیمر $0/53\text{ dl g}^{-1}$ به دست آمد که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 53000

می‌باشد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر 74 می‌باشد.

نتایج آنالیز عنصری مربوط به این پلیمر مطابقت خیلی خوبی با مقادیر محاسبه شده دارد (جدول ۳-۱۴). همچنین تست حلالیت برای این پلیمر نشان دهنده‌ی انحلال پذیری این پلیمر در حلال‌های با قطبیت بالا مانند *N,N*-دی‌متیل استامید و *N,N*-دی‌متیل فرمامید و نامحلول بودن در حلال‌های غیر قطبی نظیر تولوئن، دی‌کلرومتان و کلروفرم می‌باشد (جدول ۳-۱۵).

۲-۶ واکنش ۵، ۶، ۷، ۸-تترابرمو-۳،۲-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین‌دی‌اون (۵) با، متیلن‌دی‌فنیل و ۱،۴-فنیلن‌دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمرهای (۶۴) و (۶۵)

ترکیب (۵) با ایزوسیانات‌های مختلف (۲۵) با مقدار مولی برابر در حلال *N,N*-دی‌متیل استامید بر پایه روش ارائه شده در بخش‌های واکنش داده شد (طرح ۲-۸).



طرح ۲-۸؛ سنتز پلی‌اوره

R		
Polymer	۶۴	۶۵

۲-۶-۱ شواهد طیفی پلیمر (۶۴)

طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی در ناحیه 3312cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می‌باشد. ارتعاشات کششی پیوند C-H آروماتیک و آلیفاتیک این ترکیب در 3090cm^{-1} و 2944cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی حاصل از ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیلی زنجیر پلیمر و فتالازین-دی‌اون در ناحیه 1600cm^{-1} تا 1720cm^{-1} ظاهر گردیده است. نوار جذبی در 1542cm^{-1} مربوط به ترکیب نوارهای جذبی کششی پیوند C-N و خمشی پیوند N-H و همچنین نوارهای جذبی در ناحیه 1600cm^{-1} و 1486cm^{-1} متعلق به ارتعاشات پیوند C=C حلقه بنزنی می‌باشد (طیف ۵-۱۴).

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب، پروتون‌های مربوط به حلقه متیلن دی‌فنیل در ناحیه ppm ۷/۱-۷/۴ به صورت دو قله دوتایی با سطح زیر پیک هشت هیدروژن، پروتون‌های مربوط به CH_2 گروه متیلن دی‌فنیل در ppm ۳/۸ با سطح زیر پیک دو هیدروژن و یک قله پهن مربوط به پروتون‌های N- در ppm ۸/۵ مشاهده شده است (طیف ۵-۱۵).

آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر ۵٪ کاهش جرم در دمای 240°C و ۱۰٪ کاهش جرم در دمای 270°C را نشان می‌دهد (جدول ۳-۱۶). همچنین این نمودار نشان می‌دهد که تا دمای 350°C ، ۴۰٪ از جرم پلیمر کاهش یافته است که با توجه به نمودار DTG، بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 340°C صورت گرفته است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۶۰٪ از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است (نمودار ۵-۶).

گرانروی این پلیمر 0.8 dl g^{-1} به دست آمد که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود ۸۰۰۰۰ می‌باشد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر حدود ۱۱۱ می‌باشد.

نتایج آنالیز عنصری مربوط به این پلیمر مطابقت خیلی خوبی با مقادیر محاسبه شده دارد (جدول ۳-۱۷). همچنین تست حلالیت برای این پلیمر نشان دهنده‌ی انحلال پذیری این پلیمر در

حلال‌های با قطبیت بالا مانند N,N -دی‌متیل استامید و N,N -دی‌متیل فرمامید و نامحلول بودن در حلال‌های غیر قطبی نظیر تولوئن، دی‌کلرومتان و کلروفرم می‌باشد (جدول ۳-۱۸).

۲-۶-۲ شواهد طیفی پلیمر (۶۵)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی حاصل از ارتعاش کششی پیوند N-H در 3300 cm^{-1} مشاهده شده است. نوارهای جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C-H آروماتیک و آلیفاتیک به ترتیب در 3100 cm^{-1} و 2952 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی حاصل از ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیلی زنجیر پلیمر و فتالازین دی‌اوان به ترتیب در 1667 cm^{-1} تا 1720 cm^{-1} ظاهر گردیده است. نوار جذبی در 1542 cm^{-1} مربوط به ترکیب نوارهای جذبی کششی پیوند C-N و خمشی پیوند N-H و همچنین نوارهای جذبی در ناحیه‌ی 1600 cm^{-1} و 1486 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات پیوند C=C حلقه بنزنی می‌باشد (طیف ۵-۱۶).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، پروتون‌های مربوط به حلقه آروماتیک در $7/4\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و یک قله‌ی پهن مربوط به پروتون N-H در $8/5\text{ ppm}$ مشاهده گردیده است (طیف ۵-۱۷).

آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر نشان می‌دهد که در دمای 160°C ، 5% کاهش وزن و در دمای 210°C ، 20% کاهش وزن صورت گرفته است (جدول ۳-۱۹). با توجه به نمودار DTG دو مرحله تخریب اصلی در این نمودار مشاهده شده است. همچنین 50% از جرم کل پلیمر در دمای 380°C کاهش یافته است که بیشترین سرعت کاهش آن در دمای 340°C است. این نمودار نشان می‌دهد که 76% از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است (نمودار ۵-۷).

گرانروی این پلیمر $0/93\text{ dl g}^{-1}$ به دست آمد که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 93000 می‌باشد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر حدود 147 می‌باشد.

نتایج آنالیز عنصری مربوط به این پلیمر مطابقت خیلی خوبی با مقدار محاسبه شده دارد (جدول ۳-۲۰). همچنین تست حلالیت برای این پلیمر نشان دهنده‌ی انحلال پذیری این پلیمر در حلال‌های با قطبیت بالا مانند N,N-دی‌متیل استامید و N,N-دی‌متیل فرمامید و نامحلول بودن در حلال‌های غیر قطبی نظیر تولوئن، دی‌کلرومتان و کلروفرم می‌باشد (جدول ۳-۲۱).

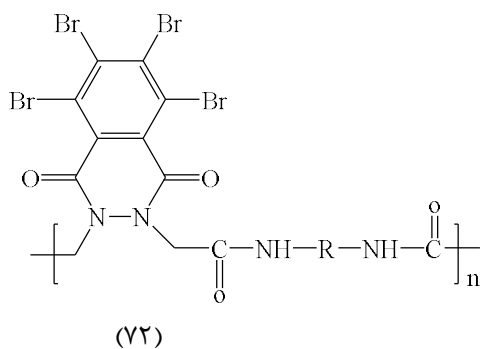
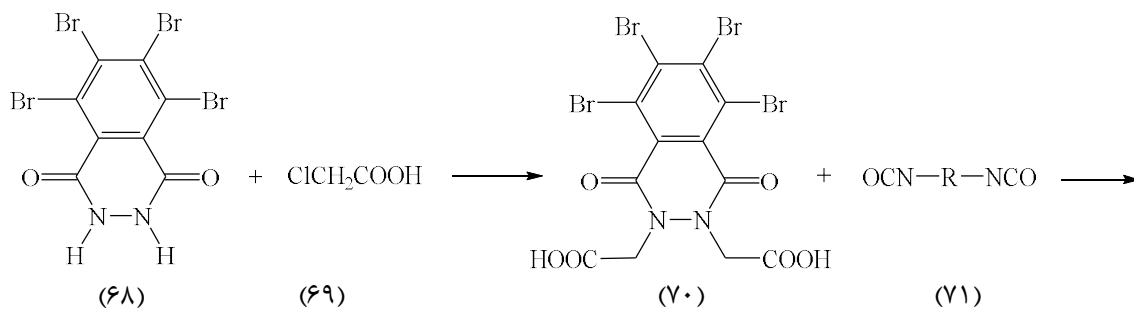
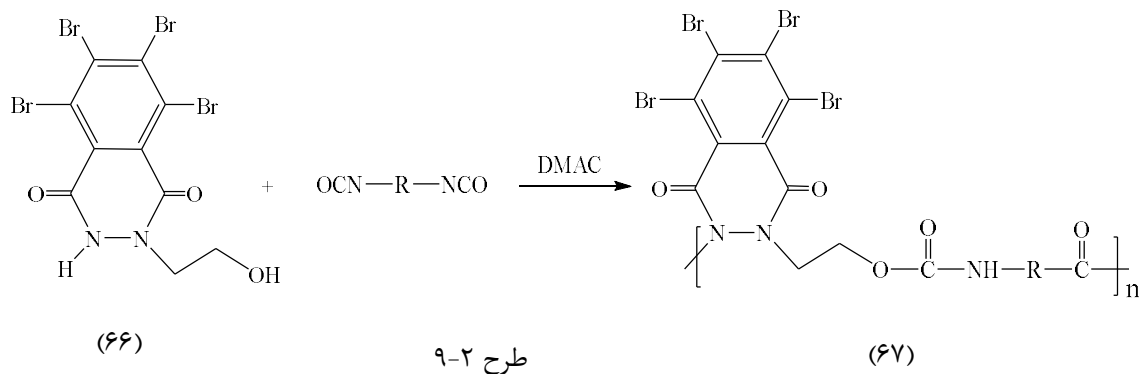
۷-۲ نتیجه‌گیری

ترکیب تترابرموفتال‌هیدرازید (۸,۷,۶,۵-تترابرمو-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون) اخیراً به دلیل خواص دارویی قابل توجه خود، مورد توجه شیمی‌دان‌ها و داروسازها بوده است. در این پایان‌نامه از تترابرموفتال‌هیدرازید و مشتق (۸,۷,۶,۵-تترابرمو-۳,۲-بیس(۲-هیدروکسی‌اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون) در تهیه‌ی ترکیبات جدید پلیمری استفاده شده است که علاوه بر دارا بودن خواص پلیمری مطلوب چون ویسکوزیته و مقاومت حرارتی بالا، به دلیل حضور هسته‌ی فتالازینی در ساختمان این پلیمرها می‌توانیم خواص دارویی را نیز برای این پلیمرها انتظار داشته باشیم. مقایسه آنالیز حرارتی (TGA) پلیمرهای به دست آمده نشان از پایداری حرارتی بهتر پلی‌اورتان به دست آمده از تولین دی‌ایزوسیانات نسبت به دیگر پلیمرها دارد.

۸-۲ آینده‌نگری

در آینده می‌توان با سنتز مونومر جدید ۸,۷,۶,۵-تترابرمو-۲(۲-هیدروکسی‌اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون و واکنش با دی‌ایزوسیانات‌ها، پلی‌اورتان-اوره‌های جدیدی با ساختارهای زیر به دست آورد که تهیه‌ی این پلیمرها می‌تواند خواص جدیدی را معرفی کند (طرح ۲-۹). همچنین ترکیب تترابرموفتال‌هیدرازید قابلیت واکنش با کلرواستیک اسید را دارد و می‌تواند برای تهیه‌ی پلیمرهای جدیدی با ساختارهای زیر کاندید شود با توجه به خواص دارویی این ترکیبات، تهیه‌ی این پلیمرها می‌تواند خواص جدیدی را معرفی کند (طرح ۲-۱۰). همچنین این ترکیب قابلیت شرکت در

واکنش‌های مختلف با ترکیبات دو عاملی متفاوت از قبیل دی‌آمین‌ها و دی‌اول‌ها را دارا می‌باشد و می‌تواند برای تهیه‌ی پلیمرهای جدید همانطور که در طرح‌های (۲-۱۰) و (۲-۱۱) نشان داده شد کاندید شود.



طرح ۱۰-۲

فصل سوم

بخش تجربی

۱-۳ دستگاه‌ها

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) با میدان 300 MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی پژوهشگاه بوعلی مشهد انجام گرفته است. چندگانگی رزونانس مغناطیسی، به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه تایی (t)، و پهن (br)، مشخص شده است. از دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO) نیز به عنوان استاندارد داخلی استفاده گردیده است.

طیف سنجی مادون قرمز (IR) به وسیله دستگاه BRUKER دانشگاه تحصیلات تکمیلی زنجان ثبت گردیده است. طیف‌های مواد جامد به صورت قرص‌های KBr گرفته شده است. فرکانس‌های انتقال‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشند. گرانیروی درونی به وسیله‌ی دستور کارهای استاندارد و با استفاده از ویسکومتر استوالد اندازه‌گیری شده است. آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) پلیمرها توسط بخش آنالیز دستگاهی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام گرفته است. آنالیز عنصری (CHN) پلیمرها توسط بخش آنالیز دستگاهی پژوهشگاه بوعلی مشهد انجام شده 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-۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون
(تترابرموفتال هیدرازید) (۵)

در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری، مجهز به همزن مغناطیسی مقدار ۲/۰۰ گرم (۴ میلی مول) تترابرموفتالیک انیدرید همراه با ۶ میلی لیتر N,N -دی متیل استامید و ۰/۳۱ میلی لیتر هیدرازین هیدرات یک آب در دمای ۸۰°C به مدت یک ساعت و نیم حرارت داده شد. بعد از گذشت این زمان، ۱ میلی لیتر HCl ۱۰٪ به مخلوط واکنش اضافه گردید و یک ساعت و نیم دیگر در دمای ۸۰°C حرارت دید. مخلوط واکنش توسط قیف بوخنر صاف شده و با آب داغ شسته شد. ۱/۹ گرم (۰/۹۲٪) رسوب زرد رنگ به دست آمد. تبلور مجدد محصول توسط اتانول انجام شد.

نقطه ذوب $۲۹۸-۲۹۹^{\circ}\text{C}$

زمان واکنش: ۳ ساعت

مشخصات طیفی

$\text{IR(KBr): } 3288, 3157, 2970, 1739, 1701, 1404, 1338, 1306, 1267, 1014, 660 \text{ cm}^{-1}$.

۴-۳ تهیه ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۳،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون (۳۸)

مقدار ۲/۰۰ گرم (۵ میلی مول) از ترکیب (۵) به همراه ۰/۴۵ میلی لیتر (۳۶/۹ میلی مول) تری اتیل آمین به ۵ میلی لیتر حلال N,N -دی متیل استامید اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت پنج ساعت در دمای محیط هم زده شد. سپس ۳/۲ میلی لیتر (۴۹/۲ میلی مول) ۲-برمو اتانول به محلول واکنش اضافه گردید و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۸۰°C حرارت داده شد. سپس مخلوط واکنش توسط قیف بوخنر صاف شده و توسط آب داغ شسته شد. رسوب زرد رنگی به مقدار ۲/۱ گرم (۰/۹۱٪) به دست آمد. تبلور مجدد آن به وسیله مخلوط حلال n -هگزن و اتیل استات با نسبت ۱ به ۲ صورت گرفت.

نقطه ذوب: ۱۳۶-۱۳۴ °C

زمان واکنش: ۴۸ ساعت

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3425, 3296, 2931, 1722, 1371, 1334, 1269, 1157, 1068, 922, 741, 658 cm^{-1} .

$^{13}\text{C-NMR}$, (80 MHz, DMSO- d_6): 57.1, 59.7 (CH_2), 120.8, 130.1, 136.7 (Ar), 163.1

(C=O).

۳-۵ واکنش ۵، ۶، ۷، ۸-تتراپرو-۳، ۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳، ۲-دی هیدرو-۴، ۱-فتالازین دی اون (۳۸) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۳۹)

مقدار ۰/۲۰۱۰ گرم (۰/۴ میلی مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات داخل یک بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شده و به آن مقدار ۰/۲۰۰۰ گرم (۰/۴ میلی مول) ترکیب (۳۸) به همراه نیم میلی لیتر حلال N,N -دی متیل استامید اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای محیط هم زده شد و پس از افزایش گرانی به مخلوط واکنش ۰/۲ میلی لیتر حلال اضافه گردید. دما به 50°C رسانده شد و تا ۱۵ ساعت واکنش ادامه یافت. با مشاهده زیاد شدن گرانی، دمای واکنش به 80°C افزایش یافته و به مدت ۲۴ ساعت در این دما باقی ماند. با افزایش گرانی و مشکل تر شدن چرخش همزن مغناطیسی طی واکنش پلیمر شدن، به مخلوط واکنش ۰/۱ میلی لیتر حلال N,N -دی متیل استامید افزوده شد. پلیمر به دست آمده در مخلوط آب و متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۳۱ گرم (۰/۷۷) رسوب زرد کمرنگ به دست آمد. گرانی (25°C ، 0.53 dl g^{-1}).

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3361, 3100, 2925, 2864, 1776, 1725, 1660, 1532, 1490, 1373, 1270, 1163, 1130, 744, 661 cm^{-1} .

جدول ۳-۱: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۳۹)

بازده کربن در 600°C	$T_{10}(^{\circ}\text{C})$	$T_5(^{\circ}\text{C})$
٪۲۰	۲۹۰	۲۸۰

جدول ۳-۲: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۳۹). $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5\text{Br}_4$

آنالیز عنصری	C(%)	N(%)	H(%)
محاسبه شده	۳۲/۸۸	۷/۶۷	۳/۰۱
تجربی	۳۲/۰۲	۷/۴۳	۲/۵۲

جدول ۳-۳: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۳۹)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
دی کلرومتان	-	-
N,N -دی‌متیل فرمامید	+	+
N,N -دی‌متیل استامید	+	+

۳-۶ واکنش ۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۳،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳،۲-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین دی‌اون (۳۸) با تولیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۰)

در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۰۴۴۰۰ گرم (۰/۲۴ میلی‌مول) تولیلن دی‌ایزوسیانات و ۰/۱۳۷ گرم (۰/۲۴ میلی‌مول) ترکیب (۳۸) به همراه نیم میلی‌لیتر N,N -دی‌متیل استامید ریخته شد. مخلوط واکنش در دمای محیط به مدت ۶ ساعت هم‌زده شد. دمای واکنش تا 50°C افزایش داده شد و بعد از پنج ساعت با افزایش گرانی به مخلوط واکنش ۲/۰ میلی‌لیتر حلال افزوده شد و تا دو ساعت

دیگر واکنش ادامه یافت. سپس دمای واکنش تا 80°C افزایش داده شد و با افزایش گرانیوی مخلوط واکنش پس از چهار ساعت، محصول مورد نظر با مخلوط آب و متانول رسوب داده شد. مقدار 0.24 گرم (0.70%) رسوب زرد رنگ به دست آمد. گرانیوی (25°C ، 0.15 dl g^{-1}).

IR(KBr): $3300, 3100, 2925, 1776, 1727, 1660, 1531, 1406, 1373, 1221, 1163, 661 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$, (300 MHz, DMSO- d_6): 8.1(br, NH), 6.5-7.8 (m, 3H, H-Ar), 4.1(t, 2H, CH_2), 3.1(t, 2H, CH_2), 2.3(s, 3H, CH_3).

جدول ۳-۴: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۰)

بازده کربن در 600°C	$T_{10}(^{\circ}\text{C})$	$T_5(^{\circ}\text{C})$
۳۹٪	۲۸۰	۲۰۵

جدول ۳-۵: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۴۰) $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6\text{Br}_4$

H (%)	N (%)	C (%)	آنالیز عنصری
۲/۳۱	۷/۵۹	۳۴/۱۹	محاسبه شده
۲/۴	۷/۲۳	۳۴/۱۰	تجربی

جدول ۳-۶: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۰)

گرم	سرد	نوع حلال
-	-	آب
-	-	متانول
-	-	اتانول
-	-	تولون
-	-	کلروفرم
-	-	دی کلرومتان
+	+	N,N -دی‌متیل فرمامید
+	+	N,N -دی‌متیل استامید

۷-۳ واکنش ۵،۶،۷،۸-تترابرمو ۲،۳-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۲،۳-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون (۳۸) با ایزوفورن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۴۱)

ابتدا مقدار ۰/۰۸ گرم (۰/۳۶ میلی مول) ایزوفورن دی ایزوسیانات داخل بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. مقدار ۰/۲۰۴ گرم (۰/۳۶ میلی مول) ترکیب (۳۸) به همراه نیم میلی لیتر حلال *N,N*-دی متیل استامید به آن اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط همزده شد سپس دمای واکنش تا 50°C افزایش داده شد و به مدت ۸ ساعت همزده شد. با افزایش گرانی، دمای واکنش به 80°C رسید و به مدت ۱۰ ساعت همزده شد و بعد از رسوب گیری با متانول مقدار ۰/۲۷ گرم (۰/۹۶٪) رسوب زرد رنگ حاصل شد. گرانی (۲۵ $^{\circ}\text{C}$ ، 0.5 dl g^{-1}).

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3300, 2951, 2921, 1777, 1728, 1648, 1546, 1237, 1131, 665 cm^{-1} .

$^1\text{HNMR}$, (300 MHz, DMSO- d_6): 5.6 (br, NH), 3.1 (t, 2 H, CH_2), 3.8 (t, 2H, CH_2), 0.8-1.5 (18H, m, 4 CH_2 , 3 CH_3 , 1H).

جدول ۷-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ی (۴۱)

بازده کربن در 600°C	$T_{10}(^{\circ}\text{C})$	$T_5(^{\circ}\text{C})$
٪۲۵	۲۷۰	۲۳۰

جدول ۸-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ی (۴۱) $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6\text{Br}_4$

H(%)	N(%)	C(%)	آنالیز عنصری
۳/۵۷	۷/۱۴	۳۶/۷۳	محاسبه شده
۳/۴	۶/۹۷	۳۶/۱۲	تجربی

جدول ۳-۹: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۱)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
دی‌کلرومتان	-	-
<i>N,N</i> -دی‌متیل فرمامید	+	+
<i>N,N</i> -دی‌متیل استامید	+	+

۳-۸ واکنش ۵، ۶، ۷، ۸-تتراپرمو-۳، ۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۲، ۳-دی‌هیدرو-۱، ۴-فتالازین‌دی‌اون (۳۸) با متیلن‌دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۲)

ابتدا مقدار ۰/۰۸ گرم (۰/۳۵ میلی‌مول) متیلن‌دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات داخل بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد. مقدار ۰/۱۹۸ گرم (۰/۳۵ میلی‌مول) ترکیب (۳۸) به همراه نیم میلی‌لیتر حلال *N,N*-دی‌متیل‌استامید به آن اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. سپس دمای واکنش تا ۵۰°C افزایش داده شده و به مدت ۸ ساعت هم‌زده شد. با افزایش گرانی دمای واکنش به ۸۰°C رسانده شد. با افزایش گرانی طی واکنش پلیمر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه و به مدت ۱۰ ساعت هم‌زده شد. بعد از رسوب‌گیری با مخلوط آب و متانول مقدار ۰/۲۵ گرم (۰/۹۲٪) رسوب زرد رنگ حاصل شد. گرانی (۲۵°C، ۰/۶ dl g⁻¹).

IR(KBr): 3300 , 3119, 2923, 1777, 1728, 1595, 1510, 1271, 1227, 665 cm⁻¹.

¹H-NMR, (300 MHz, DMSO-d₆): 8.7 (br, NH), 7-7.4 (d, 8H, Ar-H) 4.1 (t, 2H, CH₂), 3.7 (s, 2H, CH₂) 3.2 (t, 2H, CH₂).

جدول ۳-۱۰: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۲)

بازده کربن در 600°C	$T_{10}(^{\circ}\text{C})$	$T_5(^{\circ}\text{C})$
٪۴۰	۲۷۰	۲۱۰

جدول ۳-۱۱: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۴۲) $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6\text{Br}_4$

H(%)	N(%)	C(%)	آنالیز عنصری
۲/۴۶	۶/۸۹	۳۹/۹	محاسبه شده
۲/۳۲	۶/۰۱	۳۸/۹۸	تجربی

جدول ۳-۱۲: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۲)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
دی کلرومتان	-	-
N,N -دی‌متیل فرمامید	+	+
N,N -دی‌متیل استامید	+	+

۳-۹ واکنش ۵، ۶، ۷، ۸-تترابرمو-۲، ۳-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۲، ۳-دی‌هیدرو-۱، ۴-۱-

فتالازین دی‌اون (۳۸) با ۴،۱ فنیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۳)

ابتدا مقدار ۰/۰۵۶ گرم (۰/۴ مول) ۴،۱ فنیلن دی‌ایزوسیانات داخل بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد.

مقدار ۰/۲ گرم (۰/۴ مول) ترکیب (۳۸) به همراه نیم میلی‌لیتر حلال N,N -دی‌متیل استامید به آن

اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. سپس دمای واکنش تا

50°C افزایش داده شده و به مدت ۸ ساعت هم‌زده شد. با افزایش گرانی، دمای واکنش به $^{\circ}\text{C}$

۸۰ افزایش یافت. با افزایش گرانی طی واکنش پلی مر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد و به مدت ۱۰ ساعت هم زده شد و بعد از رسوب گیری با مخلوط آب و متانول مقدار ۰/۲۴ گرم (۰/۹۶٪) رسوب زرد رنگ حاصل شد. گرانی طی (۲۵°C، ۰/۵۳ dl g⁻¹).

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3300 , 3100, 2944, 1776, 1726, 1595, 1533, 1490, 1214, 1128 cm⁻¹.

¹H-NMR, (300 MHz, DMSO-d₆): 8.5 (br, NH), 7.8 (m, 4H, Ar-H), 4.1 (t, 2H, CH₂), 3.1 (t, 2H, CH₂).

جدول ۳-۱۳: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۴۳)

بازده کربن در ۶۰۰°C	T ₁₀ (°C)	T ₅ (°C)
٪۳۵	۲۵۰	۲۲۵

جدول ۳-۱۴: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۴۳) C₂₀H₁₄N₄O₆Br₄

H(%)	N(%)	C(%)	آنالیز عنصری
۱/۹۳	۷/۷۵	۳۳/۱۲	محاسبه شده
۱/۸۲	۷/۴۰	۳۳/۱۲	تجربی

جدول ۳-۱۵: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۳)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
دی کلرومتان	-	-
<i>N,N</i> -دی متیل فرمامید	+	+
<i>N,N</i> -دی متیل استامید	+	+

۳-۱۰ واکنش ۵،۶،۷،۸-تتراپرمو-۲،۳-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین‌دی‌اون (۵) با

متیلن‌دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر شماره‌ی (۶۴)

ابتدا مقدار ۰/۱ گرم (۰/۴ میلی‌مول) متیلن‌دی‌ایزوسیانات داخل بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد. مقدار ۰/۲ گرم (۰/۴ میلی‌مول) ترکیب (۵) به همراه نیم میلی‌لیتر حلال *N,N*-دی‌متیل‌استامید به آن اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۸ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد سپس دمای واکنش تا 50°C افزایش داده شده و به مدت ۱۲ ساعت هم‌زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانروی، دمای واکنش به 80°C رسانده شد. با افزایش گرانروی طی واکنش پلی‌مر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد و به مدت ۱۰ ساعت هم‌زده شد. بعد از رسوب‌گیری با متانول، مقدار ۰/۲۵ گرم (۰/۸۳٪) رسوب زرد کم‌رنگ حاصل شد. گرانروی (25°C ، 0.18 dl g^{-1}).

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3312, 3090, 2944, 1720, 1667, 1600, 1542, 1486, 1330, 1139, 665 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$, (300MHz, DMSO- d_6): 8.5 (br, NH), 7.1-7.4 (d, 8H, Ar-H), 3.8 (s, 2H, CH $_2$).

جدول ۳-۱۶: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۶۴)

بازده کربن در 600°C	$T_{10}(^{\circ}\text{C})$	$T_5(^{\circ}\text{C})$
٪۴۰	۲۷۰	۲۴۰

جدول ۳-۱۷: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۶۴) $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_4$

H(%)	N(%)	C(%)	آنالیز عنصری
۱/۶۶	۷/۳۳	۳۸/۱۲	محاسبه شده
۱/۳۹	۷/۱۰	۳۷/۸۸	تجربی

جدول ۳-۱۸: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۶۴)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولون	-	-
کلروفرم	-	-
دی‌کلرومتان	-	-
<i>N,N</i> -دی‌متیل فرمامید	+	+
<i>N,N</i> -دی‌متیل استامید	+	+

۳-۱۱ واکنش ۵، ۶، ۷، ۸-تترابرمو-۳، ۲-دی‌هیدرو-۱، ۴-فتالازین‌دی‌اون (۵) با ۴، ۱ فنیلین دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر شماره‌ی (۶۵)

۰/۰۶ گرم (۰/۴ میلی‌مول) ۴، ۱ فنیلین دی‌ایزوسیانات داخل بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد. مقدار ۰/۲۰۴۰ گرم (۰/۴ میلی‌مول) ترکیب (۵) به همراه نیم میلی‌لیتر حلال *N,N*-دی‌متیل‌استامید به آن اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۹ ساعت هم‌زده شد؛ سپس دمای واکنش تا 50°C افزایش داده شده و به مدت ۸ ساعت هم‌زده شد. با افزایش گرانی‌روی طی واکنش پلیمر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد و به مدت ۱۰ ساعت هم‌زده شد. بعد از رسوب‌گیری با متانول مقدار ۰/۲۳ گرم (۰/۸۸٪) رسوب زرد کم‌رنگ حاصل شد. گرانی‌روی (25°C ، 0.93 dl g^{-1}).

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3300 , 3100, 2952, 1720, 1667, 1600, 1542, 1482, 1330, 1239, 779, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$, (300MHz, DMSO- d_6): 8.5 (br, NH), 7.4 (m, 4H, Ar).

جدول ۳-۱۹: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۶۵)

بازده کربن در 600°C	T_{10}	T_5
٪۲۴	۲۱۰	۱۶۰

جدول ۳-۲۰: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۶۵) $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6\text{Br}_4$

H(%)	N(%)	C(%)	آنالیز عنصری
۰/۹۴	۸/۸۳	۳۰/۲۸	محاسبه شده
۰/۹۲	۸/۵۸	۲۹/۹۲	تجربی

جدول ۳-۲۱: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۶۵)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
دی کلرومتان	-	-
N,N -دی‌متیل فرمامید	+	+
N,N -دی‌متیل استامید	+	+

منابع

- [1] Behranvand, V; Mallekpour, S. (2014) " 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" *Colloid and Polymer Science*, 292, pp 2275-2283.
- [2] Alaei, M; Arias, P; Begraman, A; Sjodin, A. (2003) "Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): New Pollutants–Old Diseases" *Clinical Medicine & Research*, 29, pp 281-291.
- [3] Paama, L; Peramaki, P; Ronkkomaki, H. (1997) "Spectrochemical and thermal analysis of Al-tetrabromophthalate and tetrabromophthalic anhydride. A comparison of methods for determination of aluminium" *Talanta*, 45, pp 35-38.
- [4] El-Wahab, H. A; El-Fattah, M. A; El-Khalik, N. A; Kazlauciusas, A. (2015) "Synthesis and performance of new modified reactive flame-retardant alkyd resin based on tetrabromophthalic anhydride as varnish for surface coatings" *Journal of Coatings Technology and Research*, 12, pp 97-105.
- [5] Robitschek, P; Thomas, C. (1954) "Flame-Resistant Polyesters from Hexachlorocyclopentadiene" *Industrial and Engineering Chemistry*, 46, pp 1628-1632.
- [6] Costa, L; Giovanni, C; Trossarelli, L. (1983) "Thermal degradation of fire retardant chloroparaffin-metal compound mixtures—Part I: Antimony oxide" *Polymer Degradation and Stability*, 5, pp 267-273.
- [7] Teimouri, M. B. (2006) "One-pot three-component reaction of isocyanides, dialkyl acetylenedicarboxylates and phthalhydrazide: synthesis of highly functionalized 1H-pyrazolo [1, 2-b] phthalazine-5, 10-diones" *Tetrahedron*, 62, pp 10849-10853.
- [8] Varghese, A; Nizam, A; Kulkarni, R; George, L. (2013) "Solvent-free synthesis of 2H-indazolo [2, 1-b] phthalazine-triones promoted by cavitation phenomenon using iodine as catalyst" *European Journal of Chemistry*, 4, pp 132-137.
- [9] Shankar Singh, M; Shukla, G; Verma, R.K; Verma, G.K. (2011) "Solvent-free sonochemical one-pot three-component synthesis of 2H-indazolo [2, 1-b] phthalazine-1, 6, 11-triones and 1H-pyrazolo [1, 2-b] phthalazine-5, 10-diones" *Tetrahedron Letter*, 52, pp 7195-7198.
- [10] Bodoky, I; Donsbach, C; Haussinger, D; Kessler, S. N; Luca, S; Wegner, H. (2016) "Bidentate Lewis Acid Catalyzed Domino Diels–Alder Reaction of Phthalazine for the Synthesis of Bridged Oligocyclic Tetrahydronaphthalenes" *Organic Letters*, 18, pp 1330-1333.
- [11] Assar, F; Bezhan, I. P; Chakchir, B. A; Lesiovskaya, E. E; Zelenin, K. N. (2002) "Synthesis and pharmacological activity of 1-hydroxy-, 1-amino-, and 1-hydrazino-substituted 2, 3-dihydro-1H-pyrazolo [1, 2-a] pyridazine-5, 8-diones and 2, 3-dihydro-

1H-pyrazolo [1, 2-b] phthalazine-5, 10-diones" *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 36, pp 598-603.

[12] Kango, S; Kalia, S; Celli, A; Njuguna, J; Habibi, Y; Kumar, R. (2013) " Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—a review" *Progress in Polymer Science*, 38, pp 1232-1261.

[13] Borowski, P; Deinert, J; Schalinski, S; Bretner, M; Ginalski, K; Kulikowski, T., Shugar, D. (2003) "Halogenated benzimidazoles and benzotriazoles as inhibitors of the NTPase/helicase activities of hepatitis C and related viruses" *The FEBS Journal*, 270, pp 1645-1653.

[14] Akshaya, K. B; Varghese, A; Lobo, P. L; Kumari, R; George, L. (2016) "Synthesis and photophysical properties of a novel phthalimide derivative using solvatochromic shift method for the estimation of ground and singlet excited state dipole moments" *Journal of Molecular Liquids*, 224, pp 247-254.

[15] Varghese, A; Nizam, A; Kulkarni, R; George, L. (2013) "Solvent-free synthesis of 2H-indazolo [2, 1-b] phthalazine-triones promoted by cavitation phenomenon using iodine as catalyst" *European Journal of Chemistry*, 4, pp 132-137.

[16] Sánchez-Moreno, M; Sanz, A. M; Gómez-Contreras, F; Navarro, P; Marín, C; Ramírez-Macias, I; Cano, C. (2011) "In vivo trypanosomicidal activity of imidazole-or pyrazole-based benzo [g] phthalazine derivatives against acute and chronic phases of Chagas disease" *Journal of medicinal chemistry*, 54, pp 970-979.

[17] Najda-Bernatowicz, A; Łebska, M; Orzeszko, A; Kopańska, K; Krzywińska, E; Muszyńska, G; Bretner, M. (2009) "Synthesis of new analogs of benzotriazole, benzimidazole and phthalimide potential inhibitors of human protein kinase CK2" *Bioorganic & medicinal chemistry*, 17, pp 1573-1578.

[18] Yuning, M; Venier, M; Hites, R.(2011) "2-Ethylhexyl tetrabromobenzoate and bis (2-ethylhexyl) tetrabromophthalate flame retardants in the Great Lakes atmosphere" *Environmental science & technology*, 46, pp 204-208.

[19] Reddy, M. V; Rani, C. R; Jeong Yeon, T. (2014) "FeCl₃-Catalyzed Three-Component Reaction: A Novel Synthesis of Tetrahydro-2, 6-dioxypyrimidin-4-yl-2, 3-dihydrophthalazine-1, 4-dione Derivatives under Solvent-Free Conditions" *ChemInform*, 45 pp 1-8

[20] Kiasat, A; Almasi, H; Saghanezhad, S. J. (2015) "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" *Organic Chemistry Research*, 1, pp 72-77.

- [21] Mallakpour, Sh; Dinari, M; Hatam, M. (2014) "Modification of Mg/Al-layered double hydroxide with L-aspartic acid containing dicarboxylic acid and its application in the enhancement of the thermal stability of chiral poly (amide-imide) " *RSC Advances*, 4, pp 42114-42121.
- [22] Zien, P; Bretner, M; Zastąpiło, K; Szyszka, R; Shugar, D. (2003) "Selectivity of 4, 5, 6, 7-tetrabromobenzimidazole as an ATP-competitive potent inhibitor of protein kinase CK2 from various sources" *Biochemical and biophysical research communications*, 306, pp 129-133.
- [23] Orgilés-Calpena, E; Arán-Aís, F; Torró-Palau, A. M; Orgilés-Barceló, C. (2016). "Novel polyurethane reactive hot melt adhesives based on polycarbonate polyols derived from CO₂ for the footwear industry" *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 70, pp 218-224.
- [24] Magdalena, R; Kultys, A; Podkościelny, W. (2007) "Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. II. Synthesis and characterization of segmented polyurethanes from HDI and MDI" *European polymer journal*, 43, pp1402-1414.
- [25] Bakhshi, H; Yeganeh, H; Mehdipour-Ataei, S; Solouk, A; Irani, S. (2013) "Polyurethane coatings derived from 1, 2, 3-triazole-functionalized soybean oil-based polyols: studying their physical, mechanical, thermal, and biological properties" *Macromolecules*, 46, pp 7777-7788.
- [26] Li, W; Wu, Y; Liang, W; Li, B; Liu, S. (2014) "Reduction of the water wettability of cellulose film through controlled heterogeneous modification" *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, pp 5726-5734.
- [27] Sardon, H; Engler, A. C; Chan, J. M.; García, J. M.; Coady, D. J; Pascual, A; Hedrick, J. L. (2013) "Organic acid-catalyzed polyurethane formation via a dual-activated mechanism: unexpected preference of N-activation over O-activation of isocyanates" *Journal of the American Chemical Society*, 135, pp 16235-16241.
- [28] Ma, C; Zhou, H; Wu, B; Zhang, G. (2011) "Preparation of polyurethane with zwitterionic side chains and their protein resistance" *ACS applied materials & interfaces*, 3, pp 455-461.
- [29] Nordell, P; Nilsson, F; Hedenqvist, M. S; Hillborg, H; Gedde, U. W. (2011) "Water transport in aluminium oxide-poly (ethylene-co-butyl acrylate) nanocomposites" *European Polymer Journal*, 47, pp 2208-2215.
- [30] Delebecq, E; Pascault, J. P; Boutevin, B; Ganachaud, F. (2012) "On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane" *Chemical reviews*, 113, pp 80-118.

- [31] Ahmed, A; Sarkar, P; Ahmad, I; Das, N; Bhowmick, A. K. **(2015)** "Influence of the Nature of Acrylates on the Reactivity, Structure, and Properties of Polyurethane Acrylates" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, pp 47-54.
- [32] Lee, B. S; Chun, B. C; Chung, Y. C; Sul, K. I; Cho, J. W. **(2001)** "Structure and thermomechanical properties of polyurethane block copolymers with shape memory effect" *Macromolecules*, 34, pp 6431-6437.
- [33] Johnson, J. C; Nandula, D. W; LaShanda, K. **(2012)** "Utilizing peptidic ordering in the design of hierarchical polyurethane/ureas" *Biomacromolecules*, 13, pp 1279-1286.
- [34] Prisacariu, C; Scortanu, E; Coseri, S; Agapie, B. **(2013)** "Effect of Soft Segment Polydispersity on the Elasticity of Polyurethane Elastomers" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, pp 2316-2322.
- [35] Gooch, A; Nedolisa, C; Houton, K. A; Lindsay, C. I; Saiani, A; Wilson, A. J. **(2012)** "Tunable self-assembled elastomers using triply hydrogen-bonded arrays" *Macromolecules*, 45, pp 4723-4729.
- [36] Kébir, N; Campistron, I; Laguerre, A; Pilard, J. F; Bunel, C. **(2011)** "New crosslinked polyurethane elastomers with various physical properties from natural rubber derivatives" *Journal of Applied Polymer Science*, 122, pp 1677-1687.
- [37] Guan, J; Song, Y; Lin, Y; Yin, X; Zuo, M; Zhao, Y; Zheng, Q. **(2011)** "Progress in study of non-isocyanate polyurethane" *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, pp 6517-6527.
- [38] Pinto, M. L. **(2010)** "Formulation, preparation, and characterization of polyurethane foams" *Journal of Chemical Education*, 87, pp 12-215.
- [39] Papa, A. J; William, R. P. **(1973)** "A new mechanism of flame retardancy for polyurethanes" *Journal of Applied Polymer Science*, 17, pp 2463-2483.
- [40] Cherng, J. Y; Hou, T. Y; Shih, M. F; Talsma, H; Hennink, W. E. **(2013)** "Polyurethane-based drug delivery systems" *International journal of pharmaceutics*, 450, pp 145-162.
- [41] Maisonneuve, L; Lamarzelle, O; Rix, E; Grau, E; Cramail, H. **(2015)** "Isocyanate-free routes to polyurethanes and poly (hydroxy urethane) s" *Chemical reviews*, 115, pp 12407-12439.
- [42] Lee, B. S; Chun, B. C; Chung, Y. C; Sul, K. I; Cho, J. W. **(2001)** "Structure and thermomechanical properties of polyurethane block copolymers with shape memory effect" *Macromolecules*, 34, 6431-6437.

- [43] Orgilés-Calpena, E; Arán-Aís, F; Torró-Palau, A. M; Orgilés-Barceló, C. **(2016)** "Novel polyurethane reactive hot melt adhesives based on polycarbonate polyols derived from CO₂ for the footwear industry" *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 70, pp 218-224.
- [44] Cooper, E. M; Kroeger, G; Davis, K; Clark, C. R; Ferguson, P. L; Stapleton, H. M. **(2016)** "Results from Screening Polyurethane Foam Based Consumer Products for Flame Retardant Chemicals: Assessing Impacts on the Change in the Furniture Flammability Standards" *Environmental science & technology*, 50, pp 10653-10660.
- [45] Rojas, O. J; Lokanathan, A. R; Kontturi, E; Laine, J; Bock, H. **(2013)** "The unusual interactions between polymer grafted cellulose nanocrystal aggregates" *Soft Matter*, 9, pp 8965-8973.
- [46] Noel, A; Borguet, Y. P; Raymond, J. E; Wooley, K. L. **(2014)** "Poly (ferulic acid-co-tyrosine): Effect of the Regiochemistry on the Photophysical and Physical Properties en Route to Biomedical Applications" *Macromolecules*, 47, pp 7109-7117.
- [47] Amarasekara, A. S; Wiredu, B; Razzaq, A. **(2012)** "Vanillin based polymers: I. An electrochemical route to polyvanillin" *Green Chemistry*, 14, pp 2395-2397.
- [48] Jiang, L; Ma, C; Zhang, M. H; Zhang, X. **(2014)** "The graft polymers from different species of lignin and acrylic acid: Synthesis and mechanism study" *International journal of biological macromolecules*, 63, pp 43-48.
- [49] Pion, F; Ducrot, P. H; Allais, F. **(2014)** "Renewable alternating aliphatic–aromatic copolyesters derived from biobased ferulic acid, diols, and diacids: sustainable polymers with tunable thermal properties" *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215, pp431-439.
- [50] Roberts, S. C; Laura, J. Macaulay; Heather, M. S. **(2012)** "In vitro metabolism of the brominated flame retardants 2-ethylhexyl-2, 3, 4, 5-tetrabromobenzoate (TBB) and bis (2-ethylhexyl) 2, 3, 4, 5-tetrabromophthalate (TBPH) in human and rat tissues" *Chemical research in toxicology*, 25, pp 1435-1441.
- [51] Stapleton, H. M; Sharma, S; Getzinger, G; Ferguson, P. L; Gabriel, M; Webster, T. F; Blum, A. **(2012)** "Novel and high volume use flame retardants in US couches reflective of the 2005 PentaBDE phase out" *Environmental science & technology*, 46, pp 13432-13439.
- [52] Zhang, C; Madbouly, S. A; Kessler, M. R. **(2015)** "Biobased polyurethanes prepared from different vegetable oils" *ACS applied materials & interfaces*, 7, pp 1226-1233.

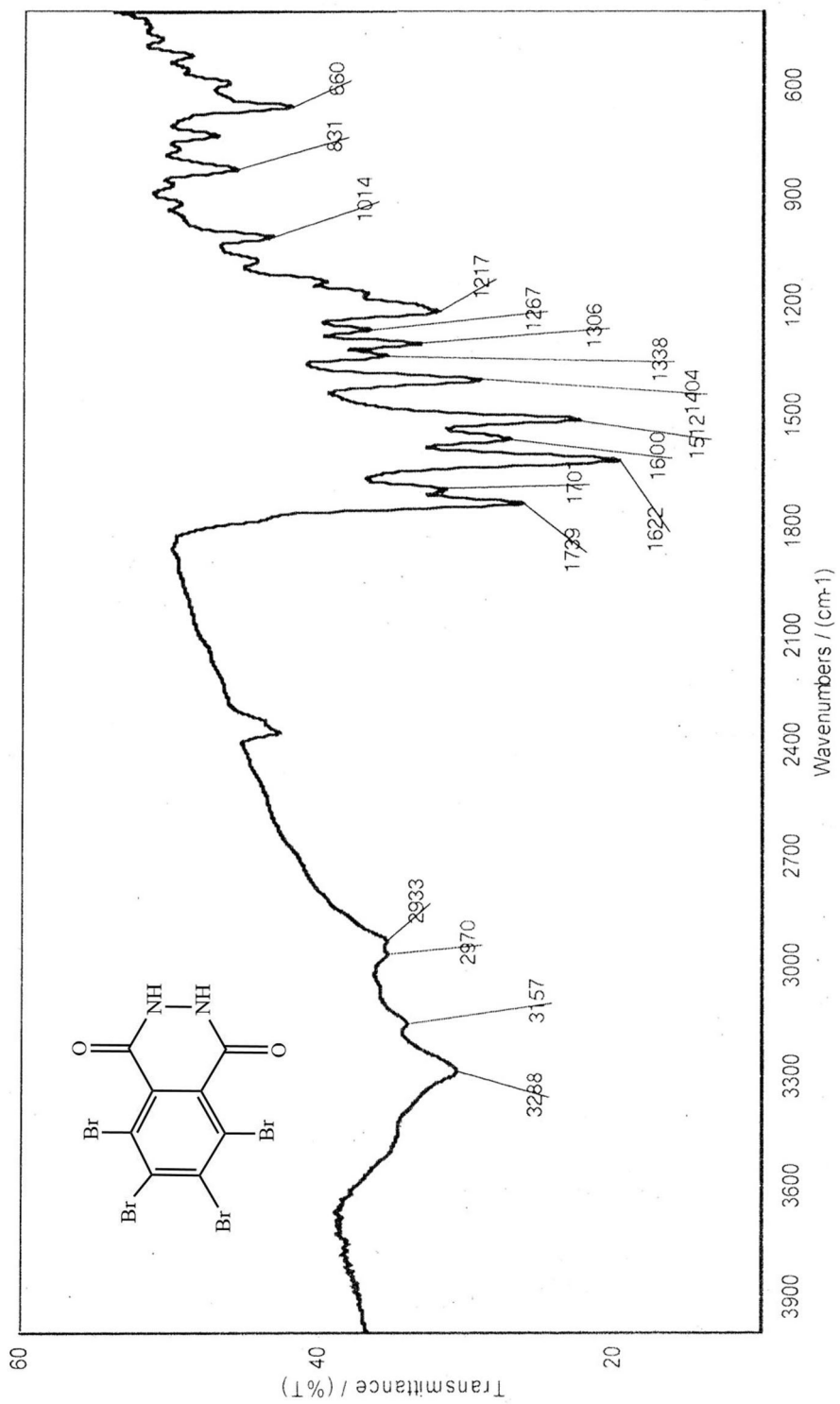
- [53] Van der Veen, I; de Boer, J. (2012) "Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis" *Chemosphere*, 88 pp 1119-1153.
- [54] Peng, H; Saunders, D. M; Sun, J; Codling, G; Wiseman, S; Jones, P. D; Giesy, J. P. (2015) "Detection, identification, and quantification of hydroxylated bis (2-ethylhexyl)-tetrabromophthalate isomers in house dust" *Environmental science & technology*, 49, pp 2999-3006.
- [55] Chattopadhyay, D. K; Raju, K. V. S. N. (2007) "Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications" *Progress in polymer science*, 32, pp 352-418.
- [56] Pion, F; Ducrot, P. H; Allais, F. (2014) "Renewable alternating aliphatic–aromatic copolyesters derived from biobased ferulic acid, diols, and diacids: sustainable polymers with tunable thermal *properties*" *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215, pp 431-439.
- [57] Arman, B; Reddy, A. S; Arya, G. (2012) "Viscoelastic properties and shock response of coarse-grained models of multiblock versus diblock copolymers: Insights into dissipative properties of polyurea" *Macromolecules*, 45, pp 3247-3255.
- [58] Qiao, J; Amirkhizi, A. V; Schaaf, K; Nemat-Nasser, S; Wu, G. (2011) "Dynamic mechanical and ultrasonic properties of polyurea" *Mechanics of Materials*, 43, pp 598-607.
- [59] Choi, T; Fragiadakis, D; Roland, C. M; Runt, J. (2012) "Microstructure and segmental dynamics of polyurea under uniaxial deformation" *Macromolecules*, 45, pp 3581-3589.
- [60] Zhang, X; Wang, J; Guo, W; Zou, R. (2017) "A bilinear constitutive response for polyureas as a function of temperature, strain rate and pressure" *Journal of Applied Polymer Science*, 134, pp 5478-5489.
- [61] Li, S; Sang, Z; Zhao, J; Zhang, Z; Zhang, J; Yang, W. (2016) "Crystallizable and Tough Aliphatic Thermoplastic Polyureas Synthesized through a Nonisocyanate Route" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, pp 1902-1911.
- [62] Delucchi, M., A. Barbucci, and G. Cerisola. (1998) "Crack-bridging ability and liquid water permeability of protective coatings for concrete" *Progress in Organic Coatings*, 33, 1 76-82.
- [63] Awad, W. H; Wilkie, C. A. (2010) "Investigation of the thermal degradation of polyurea: the effect of ammonium polyphosphate and expandable graphite". *Polymer*, 51, pp 2277-2285.

[64] Iqbal, ; Tripathi, M; Parthasarathy, S; Kumar, D; Roy, P. K. **(2016)** "Polyurea coatings for enhanced blast-mitigation: a review" RSC Advances, 6, pp 109706-109717.

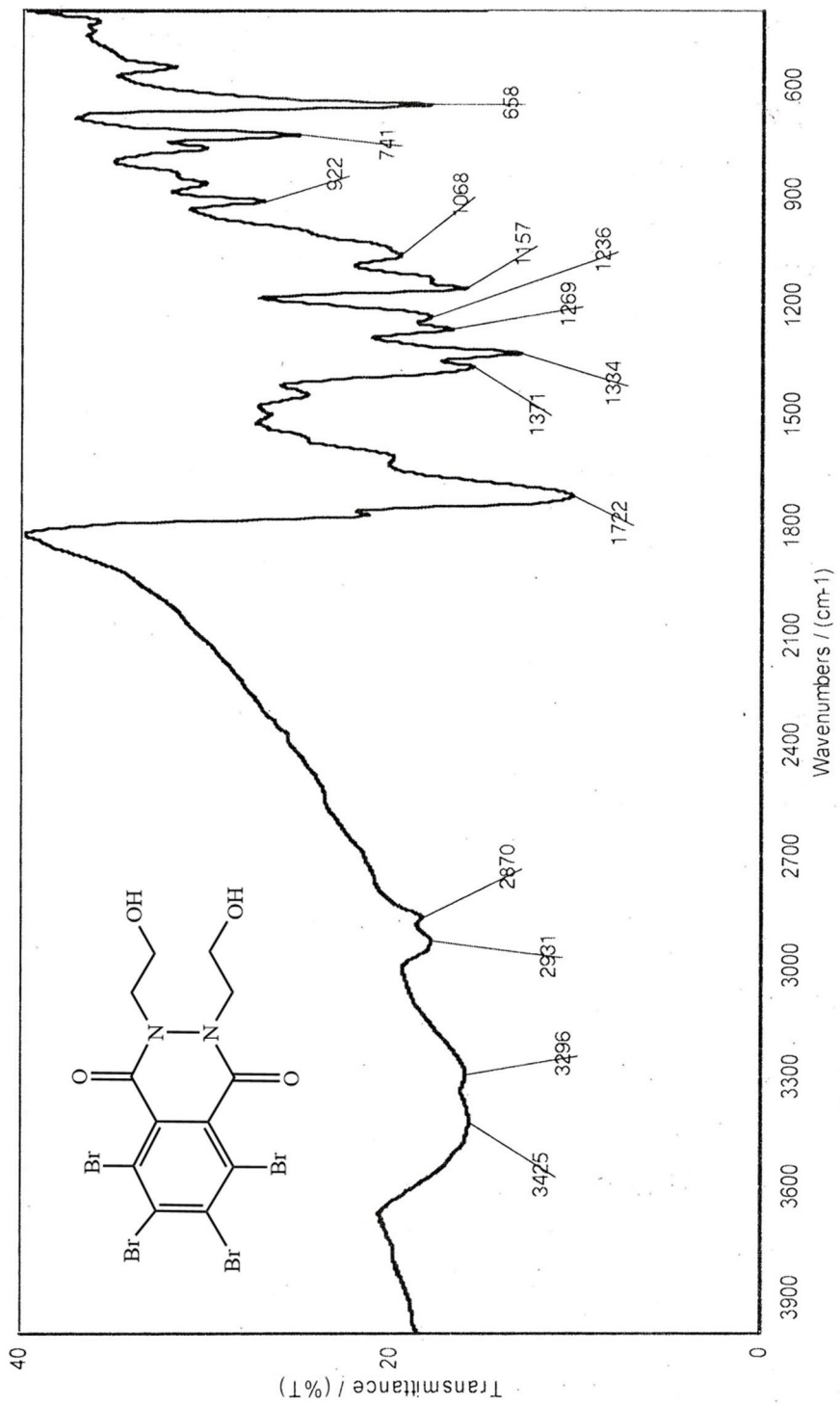
ضمائم

طیف های IR, ¹H-NMR

نمودارهای TGA



طیف IR : ۱-۵ ترکیب شماری (۵)



C13CPD- Dr.Nasresfahani-code p.g.h1(gharib)-



Current Data Parameters
NAME Shahrhoud
EXPNO 79
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170418
Time_ 1.07
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 10240
DS 4
SMH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DW 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 297.3 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

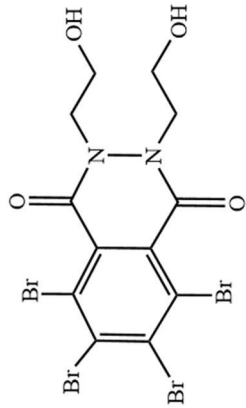
==== CHANNEL f1 =====
SFO1 75.6554892 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLW1 30.00000000 W

==== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8477518 MHz
NUC2 1H
P2 1.00 usec
PLW2 30.00000000 W
PCPD2 waitz16
PLM2 6.40000010 W
PLM12 0.17778000 W
PLM13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6479250 MHz
EM
SSE 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

59.743
57.168
40.830
40.554
40.276
40.000
39.722
39.445
39.167

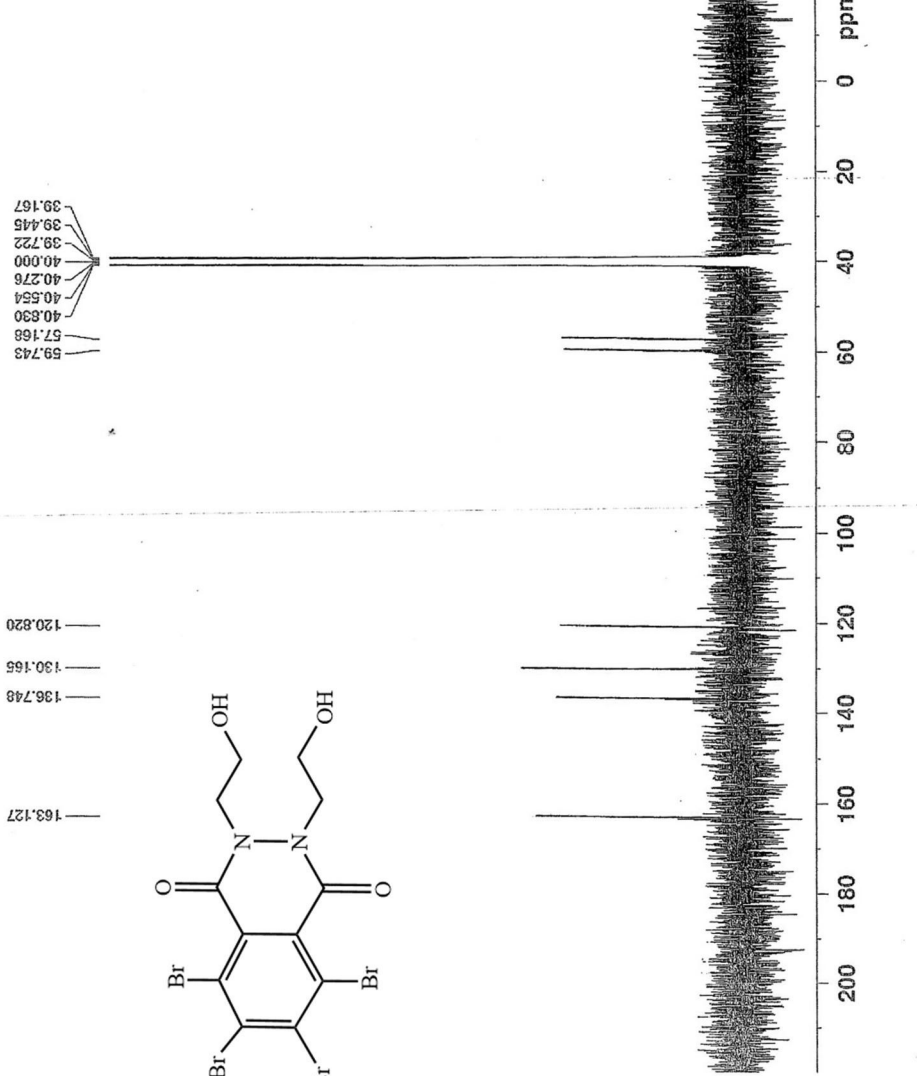
163.127
136.748
130.166
120.820

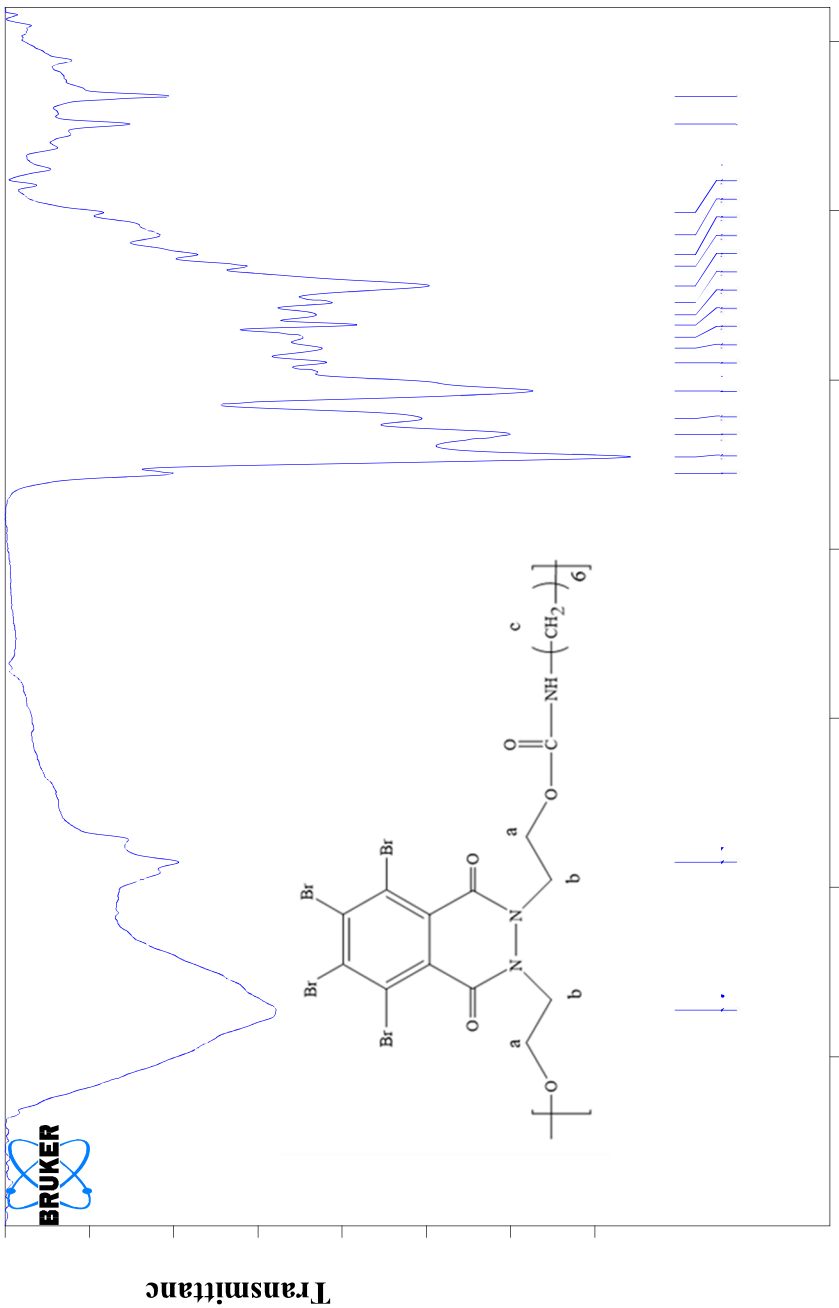


۵

طیف IR ترکیب شماری (۳۸)

طیف ۳-۵: ¹³C-NMR ترکیب شماری (۳۸) در حلال DMSO





Wavenumb

طیف IR: ۴-۵ پلیمر شماره ی (۳۹)

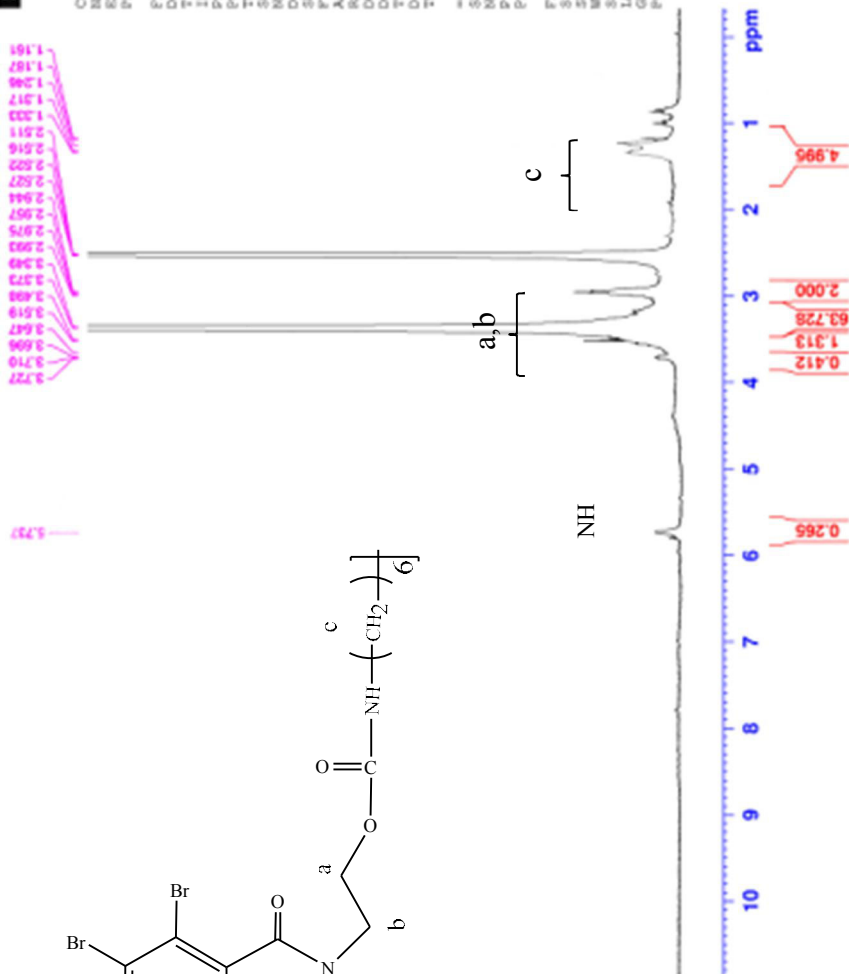
Dr. Nasir- code 86 (Gharib)-rep1



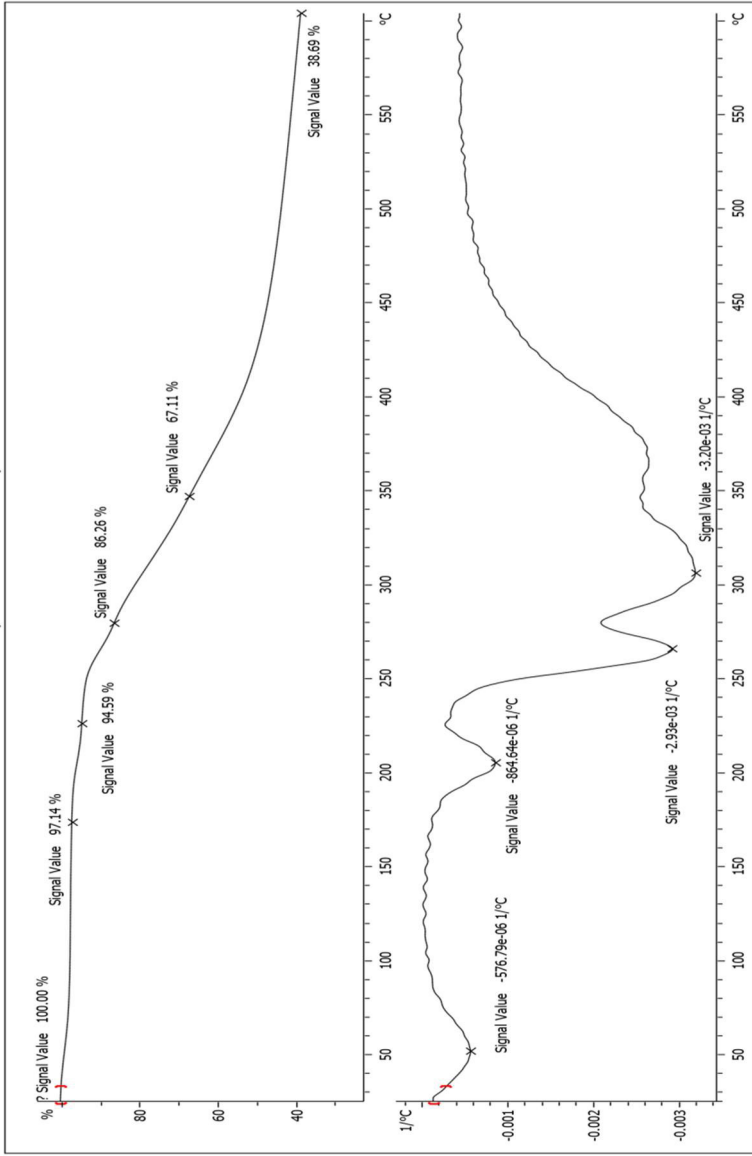
Current Data Parameters
 NAME Shahrzad
 EXPNO 1469
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20170519
 Time 0:31
 INSTRUM spect
 PROBR0 5 mm PALAD-BO-
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 256
 DS 2
 SWH 6024.096 Hz
 FIDRES 0.091920 Hz
 AQ 5.4394879 sec
 RG 202
 CW 83.000 usec
 DE 6.50 usec
 TE 295.6 K
 DL 1.60000000 sec
 TDO 1

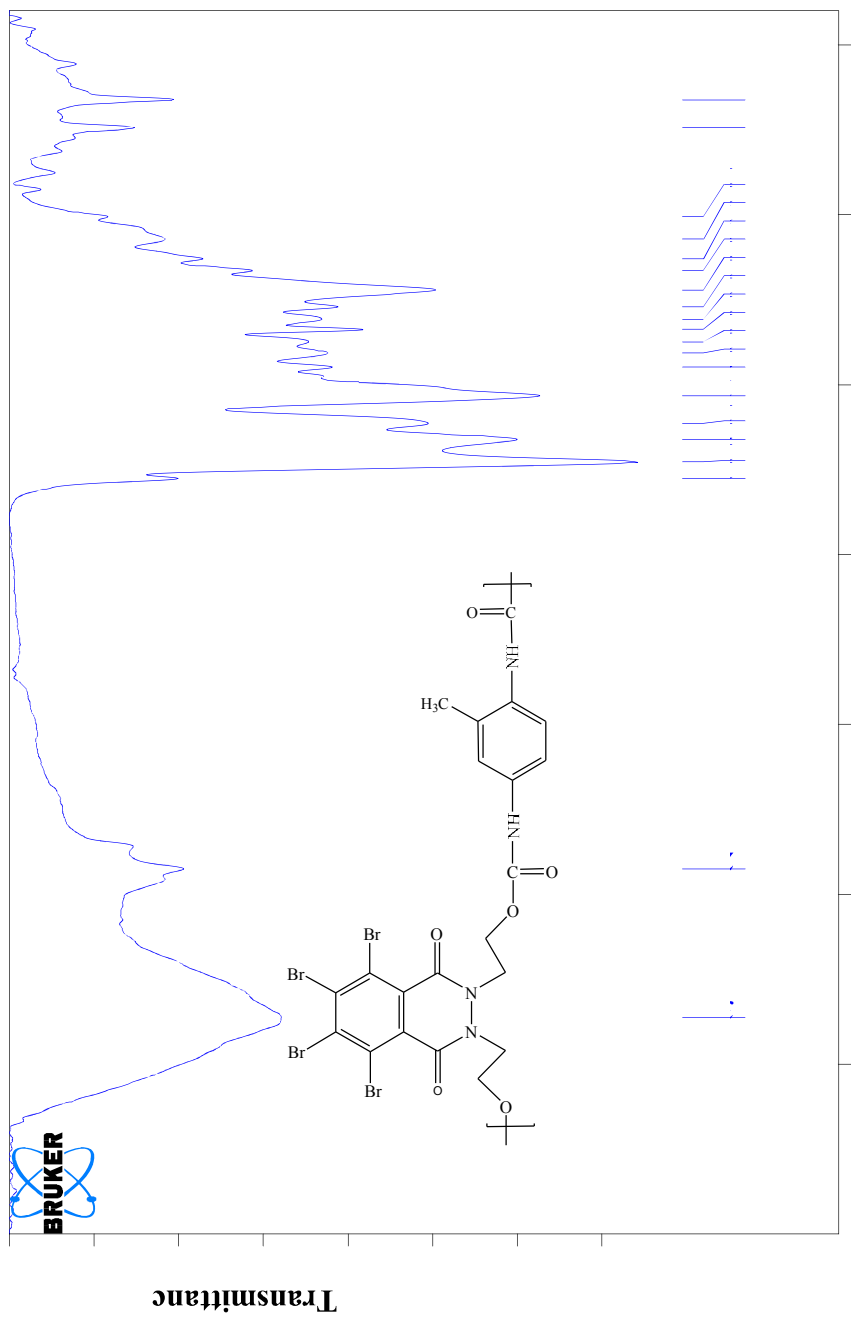
===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 300.846482 MHz
 RUC1 15.00 usec
 PL1 6.40000010 M
 F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 300.846482 MHz
 MDW 0
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00



طیف ۵-۵: ^1H NMR پلیمر شماره ۱ (۳۹) در حلال DMSO



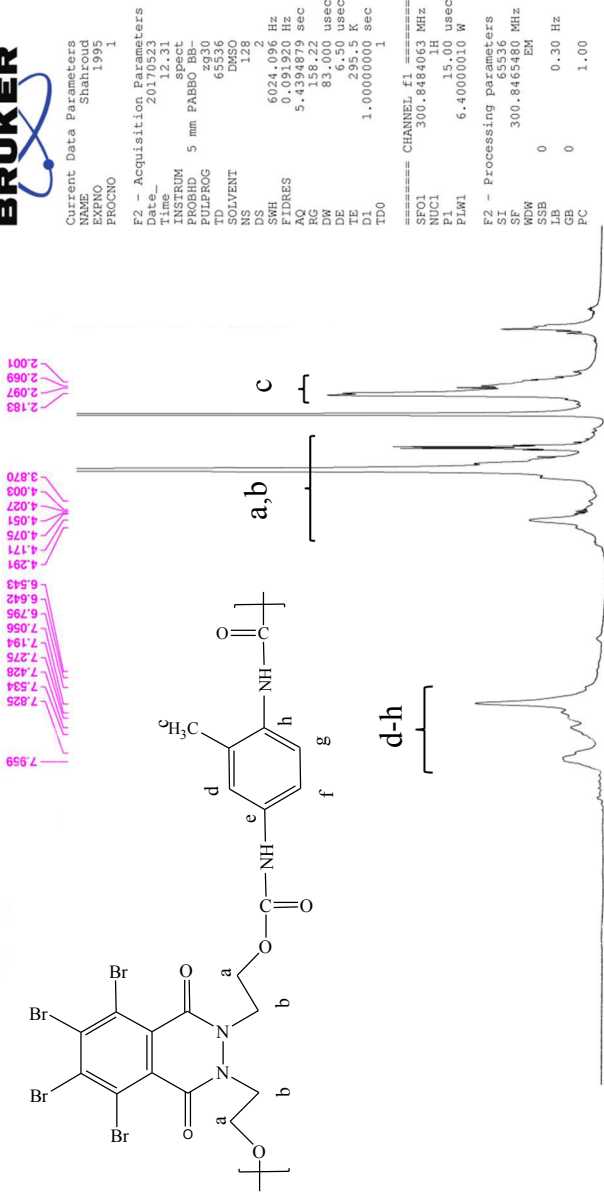
نمودار ۵-۱: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ۱ (۳۹)



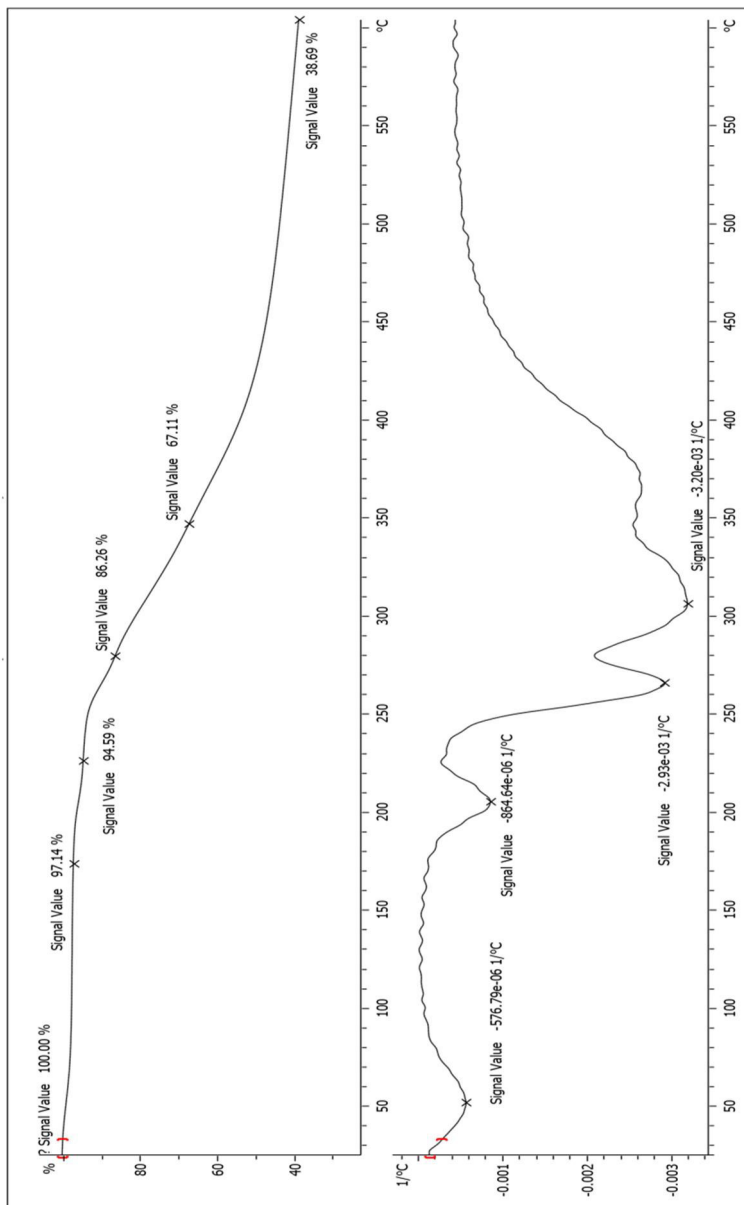
Wavenumb

طیف IR پلیمر شماره‌ی (۴۰)

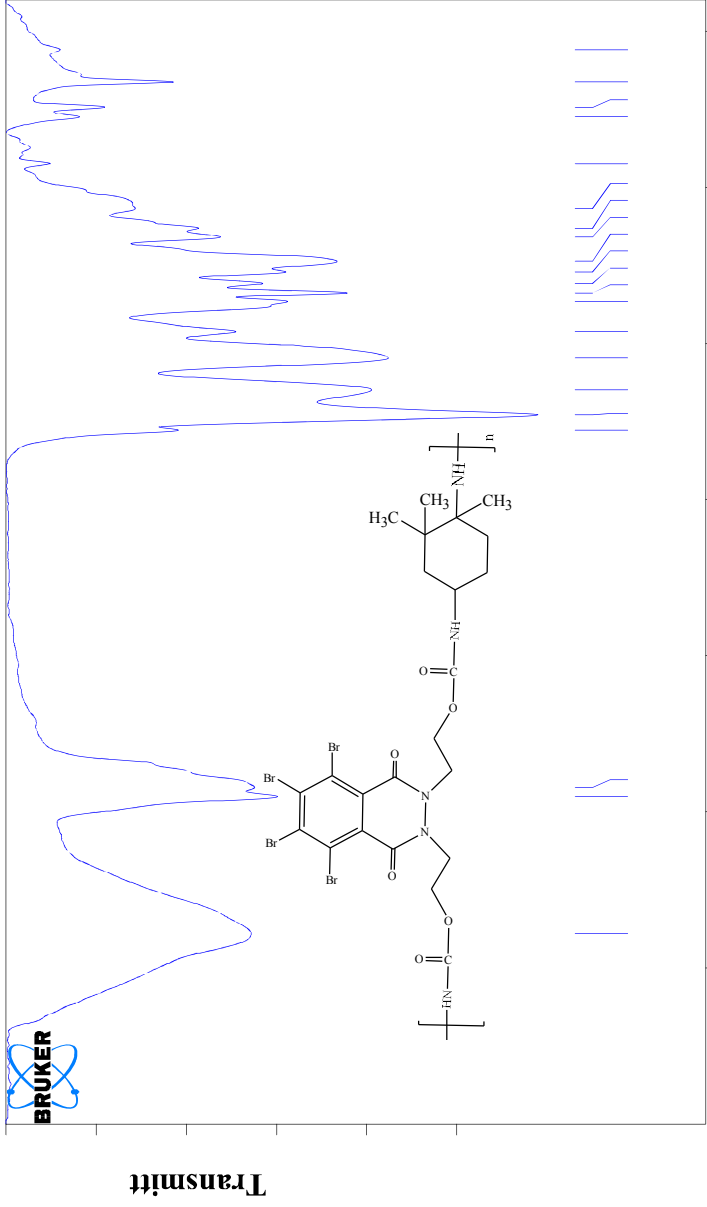
Dr.Nasr- code gh.89 (gharib)-



طیف ۵-۷: ¹H NMR پلیمر شماره ۴۰ در حلال DMSO



نمودار ۵-۲: آنالیز حرارتی پلیمر شماری (۴۰)



طیف IR : ۸-۵ پلیمر شماره ۱ (۴۱)



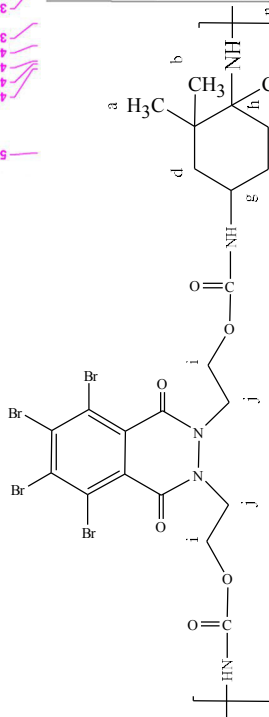
Current Data Parameters
 NAME Shahroud
 EXENO 1988
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20170520
 Time_ 16.33
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zg30
 FIDRES 65826
 SOLVENT 1024
 NS 1024
 DS 2
 SWH 6024.096 Hz
 FIDRES 0.091920 Hz
 AQ 5.4394879 sec
 RG 81.02
 DE 6.50 usec
 TE 296.2 K
 TD0 1.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 300.8464063 MHz
 NUC1 1H
 P1 15.00 usec
 PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 300.8465257 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

5.596
 4.401
 4.390
 4.290
 4.069
 3.756
 3.227
 3.184
 3.130
 3.106
 3.004
 2.843
 2.789
 1.547
 1.253
 1.232
 1.208
 1.042
 0.974
 0.930
 0.821

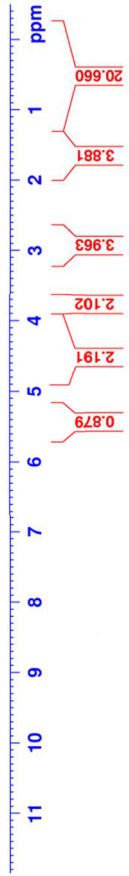


a-f

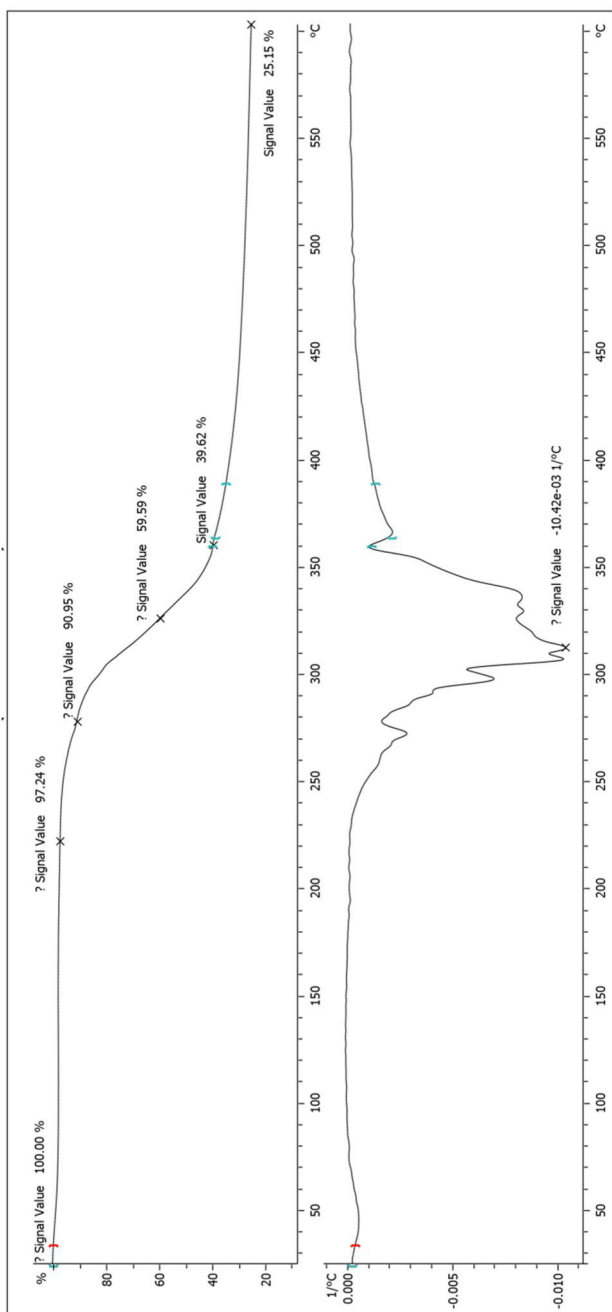
g,h

i,j

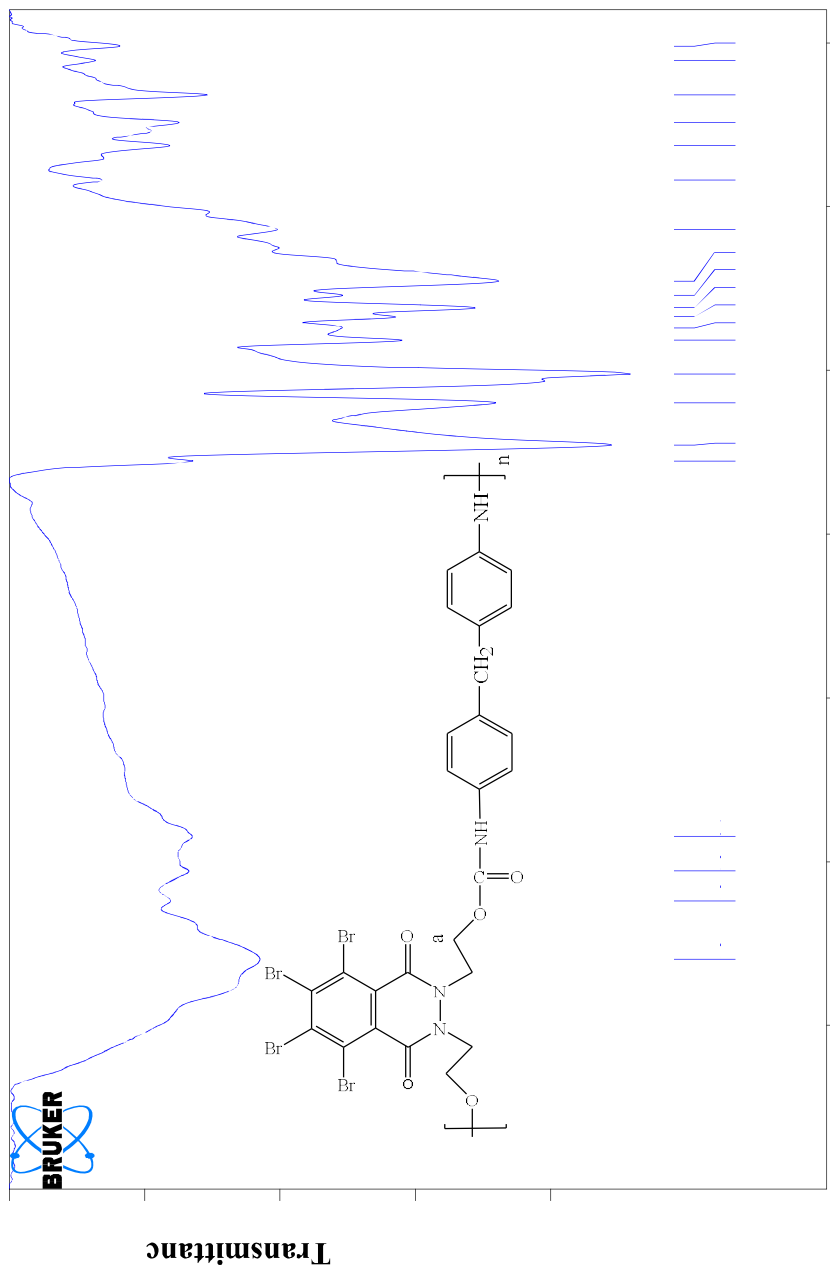
NH



طیف ۵-۹-۱H NMR: پلیمر شماره ۱ (۴) در حلال DMSO



نمودار ۳-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ۱ (۴۱)



Wavenumb

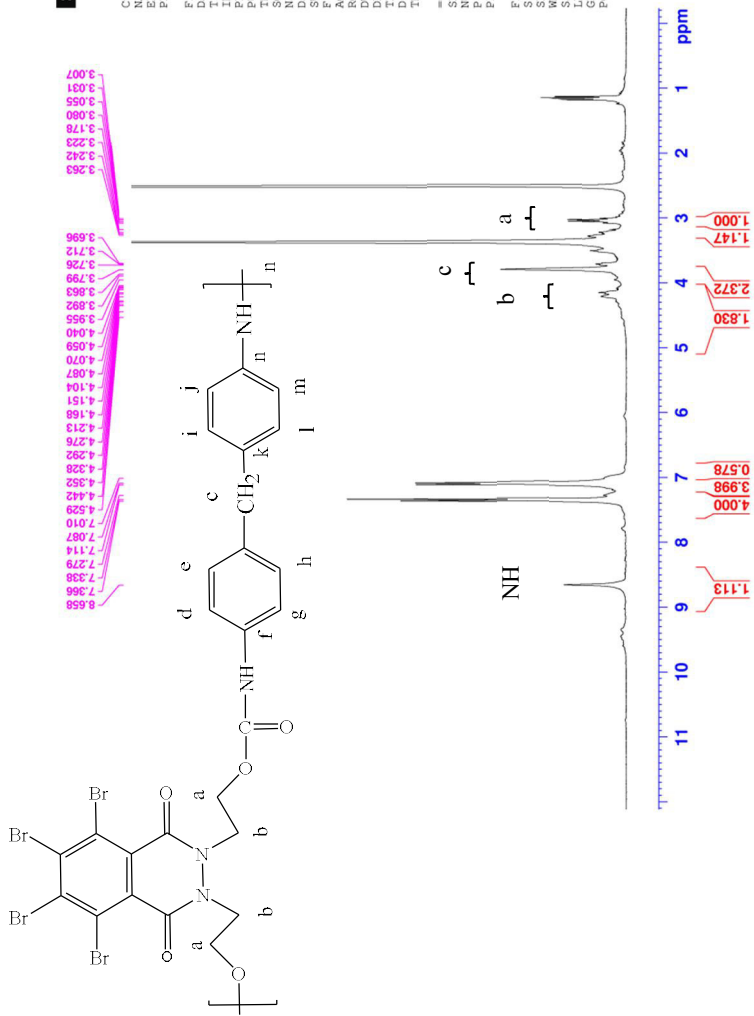
طیف IR : ۱۰۰۵ پلیمر شماره ی (۴۲)



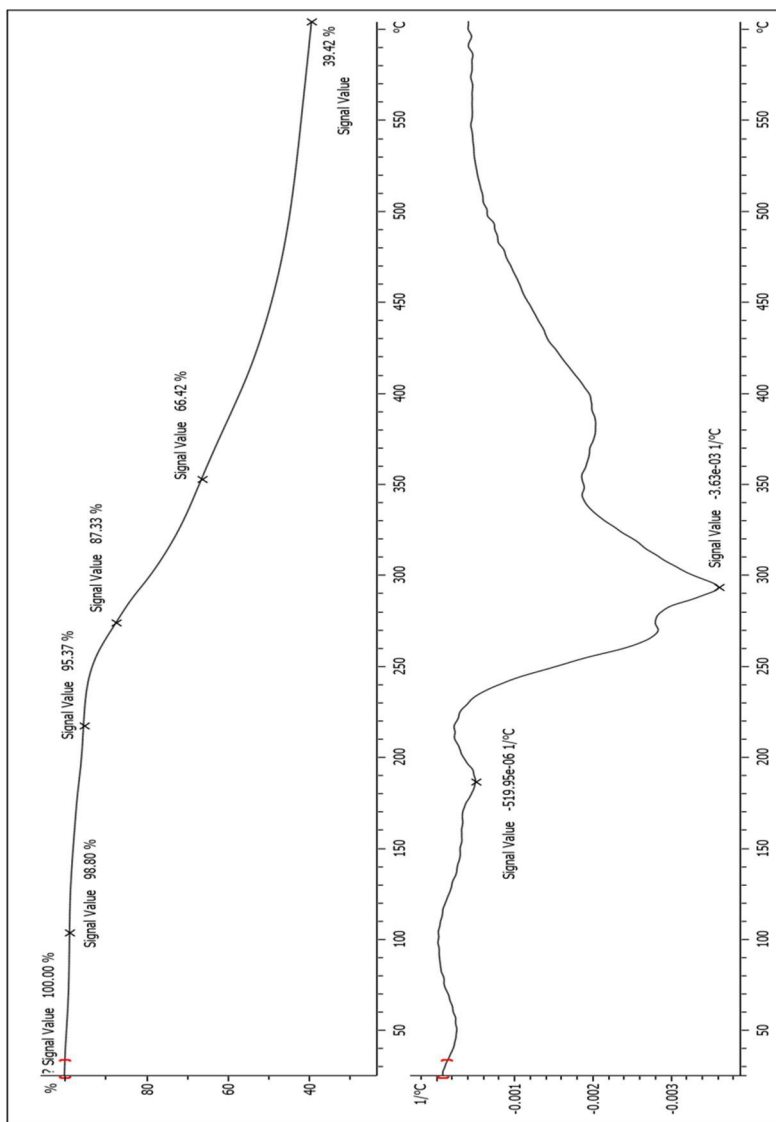
Current Data Parameters
NAME Shahroud
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170523
Time_ 11:11:11
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SFO 400
AQ 0.159700
RG 202
DS 2
SWH 6024.096 Hz
FIDRES 0.109470 Hz
AQRES 0.001200 Hz
RG 202
DM 83.000 usec
DE 6.50 usec
TE 300.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

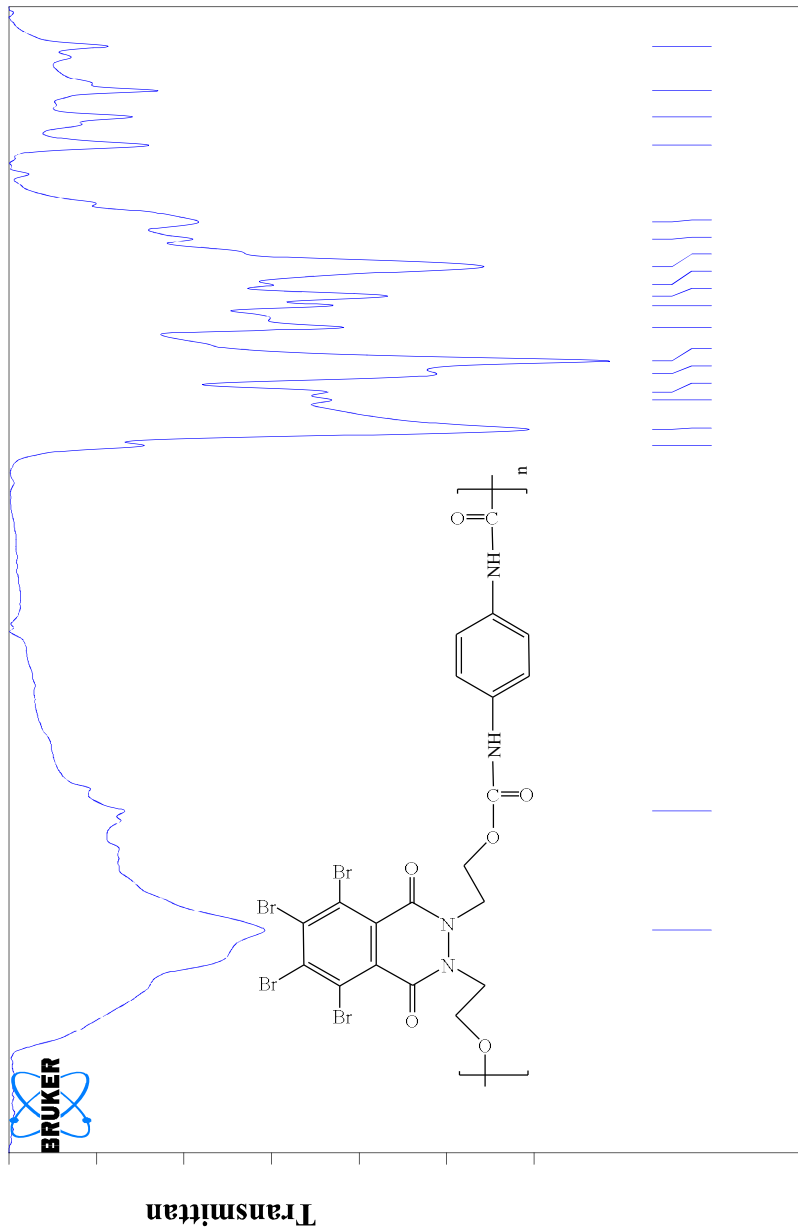
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 300.846480 MHz
NUC2 1H
P1 15.00 usec
PL1 6.40000010 W
SI Processing Parameters
SF 300.8465480 MHz
WDW EM
SSB 0
GB 0
PC 1.00



طیف ۱-۱-۵ :¹H NMR پلیمر شماره ۱ (۴۲) در حلال DMSO



نمودار ۴-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۲)



طیف IR پلیمر شماره‌ی (۴۳)



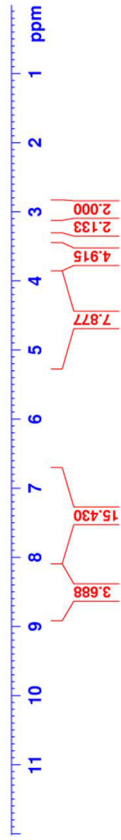
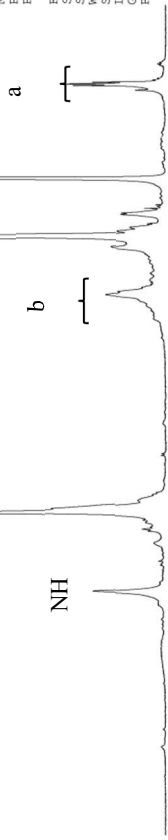
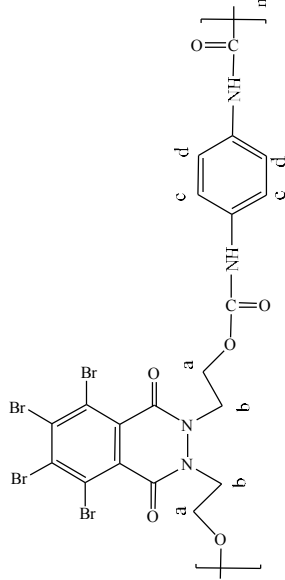
Current Data Parameters
NAME Shahroud
EXPNO 1467
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170518
Time_ 22.48
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 48
DS 2
SWH 6024.096 Hz
FIDRES 5.4384879 sec
RG 181.36
DW 83.000 usec
DE 6.50 usec
TE 300.2 K
D1 1.00000001 sec
TD0

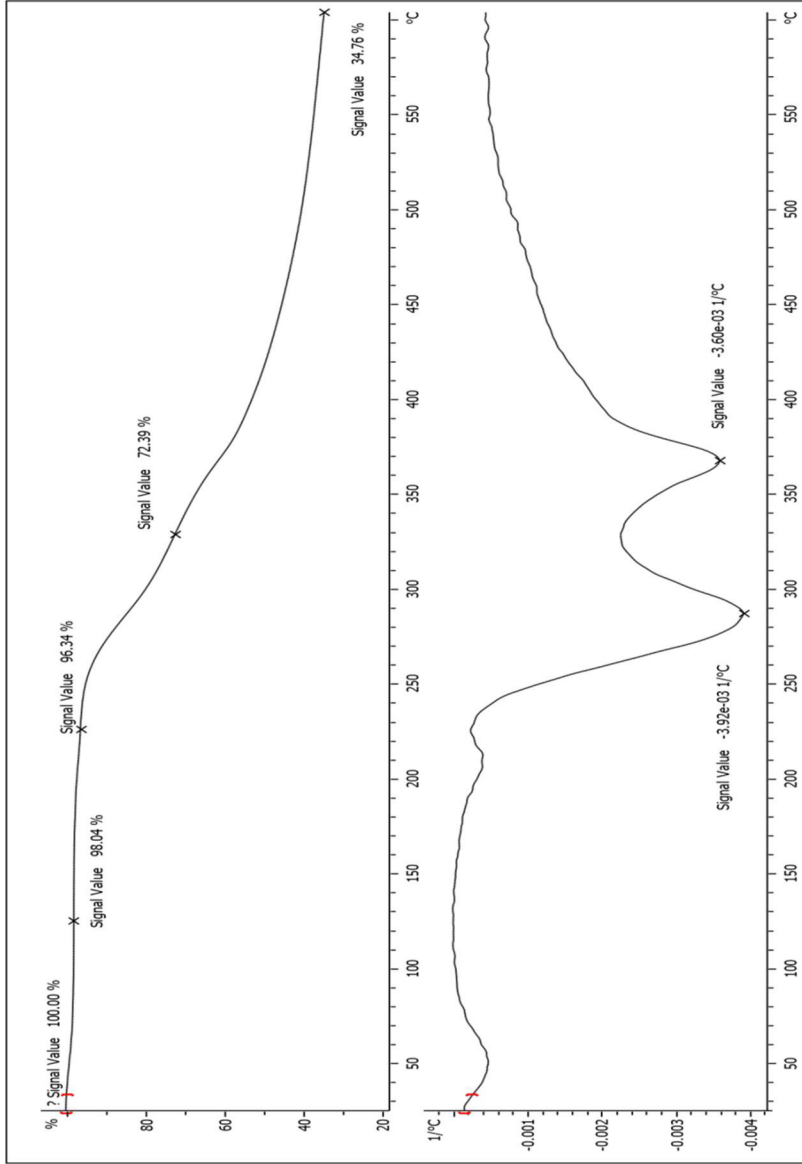
===== CHANNEL f1 =====
SF01 300.8464063 MHz
P1 15.00 usec
PL1 0.00 dB
PLM1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8464063 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

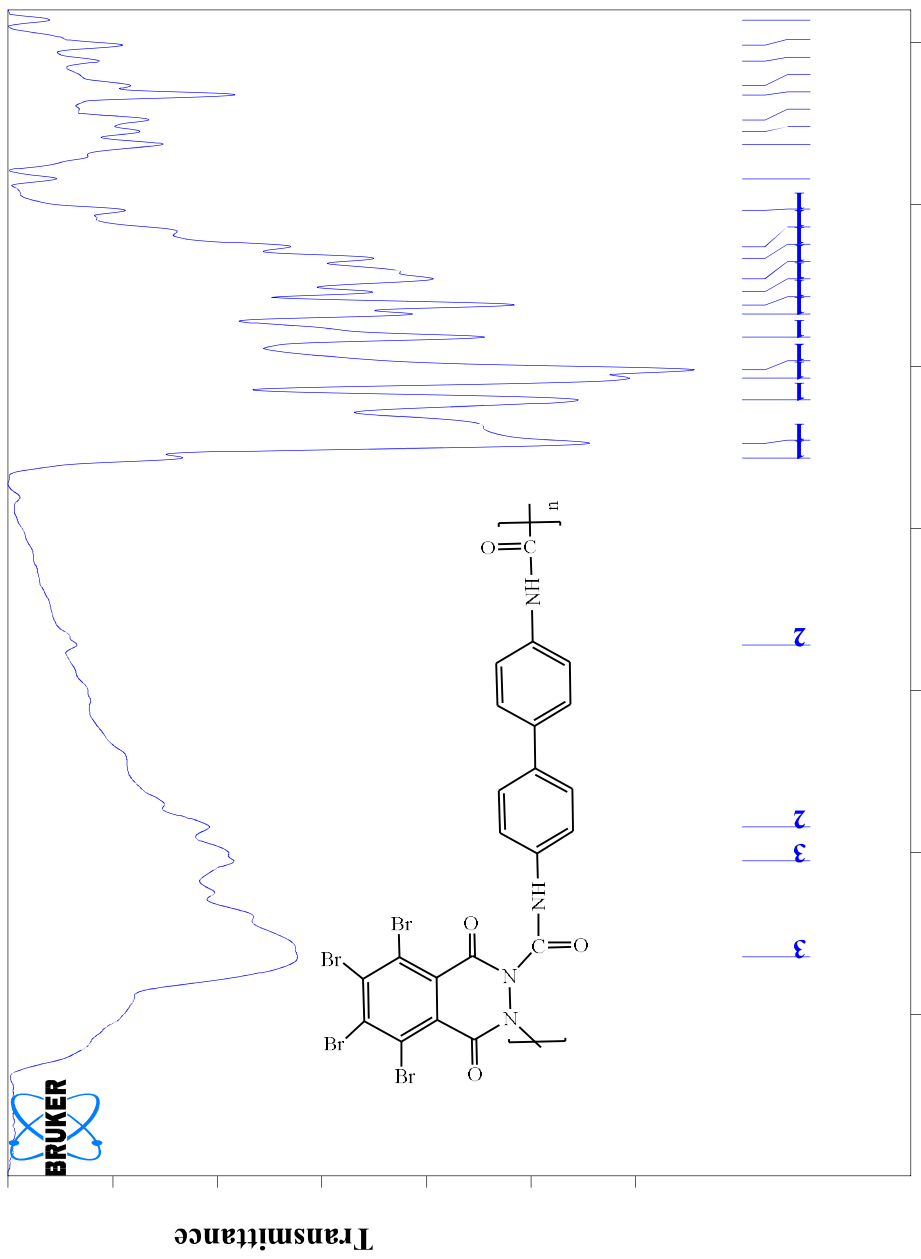
8.501
7.996
7.824
7.596
7.566
7.503
7.464
7.356
4.355
4.098
3.517
3.456
3.291
3.278
3.223
3.041
3.020
2.952
2.793
2.740



طیف ¹H NMR : ۱۳-۵ پلیمر شماره ۴۳ در حلال DMSO



نمودار ۵-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۳)



Wavenumb

طیف IR : ۱۴-۵ پلیمر شماره ۱ (۶۴)



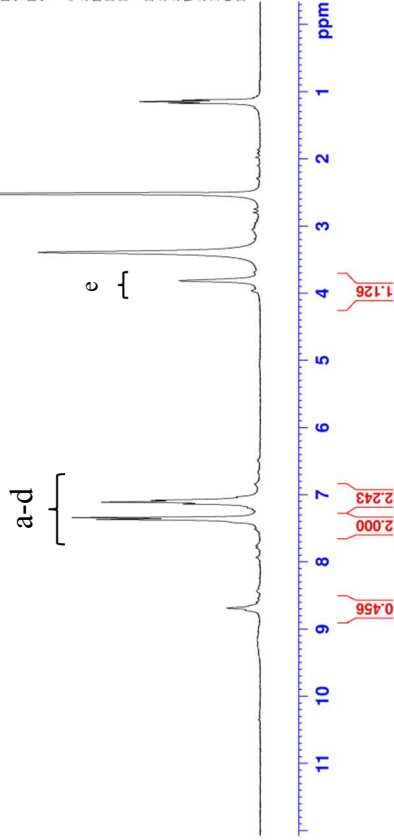
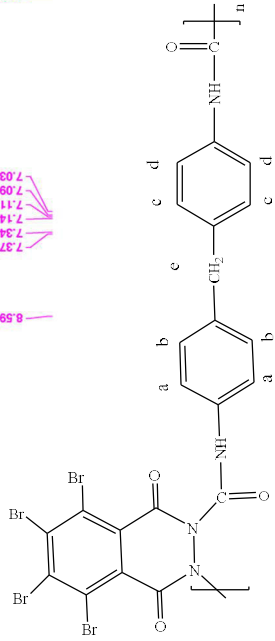
Current Data Parameters
NAME Shahroud
EXPNO 1218
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170524
Time 9.13
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 400
DS 2
SWH 6009.612 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
DM 83.200 usec
DE 26.50 usec
TE 296.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

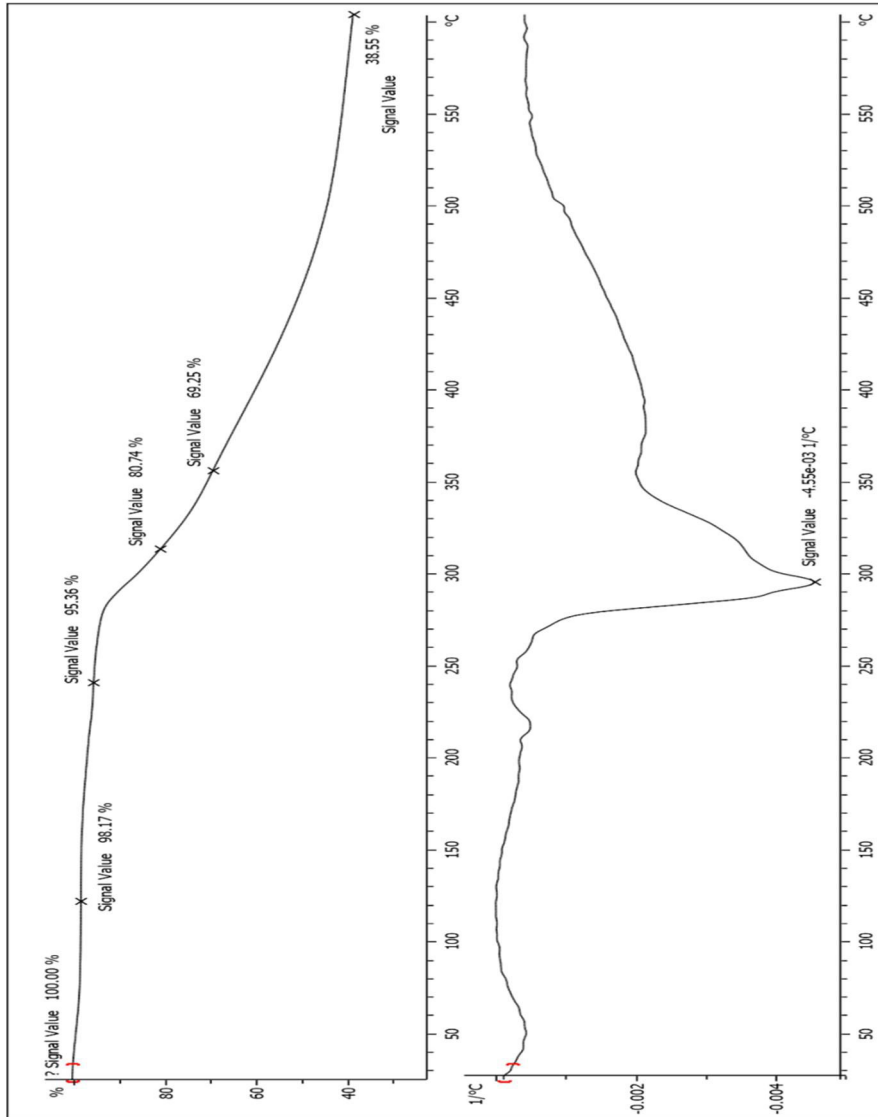
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 300.81851 MHz
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 300.810000 MHz
WDW EM
SBB 0
LB 0
GB 0
FC 1.00

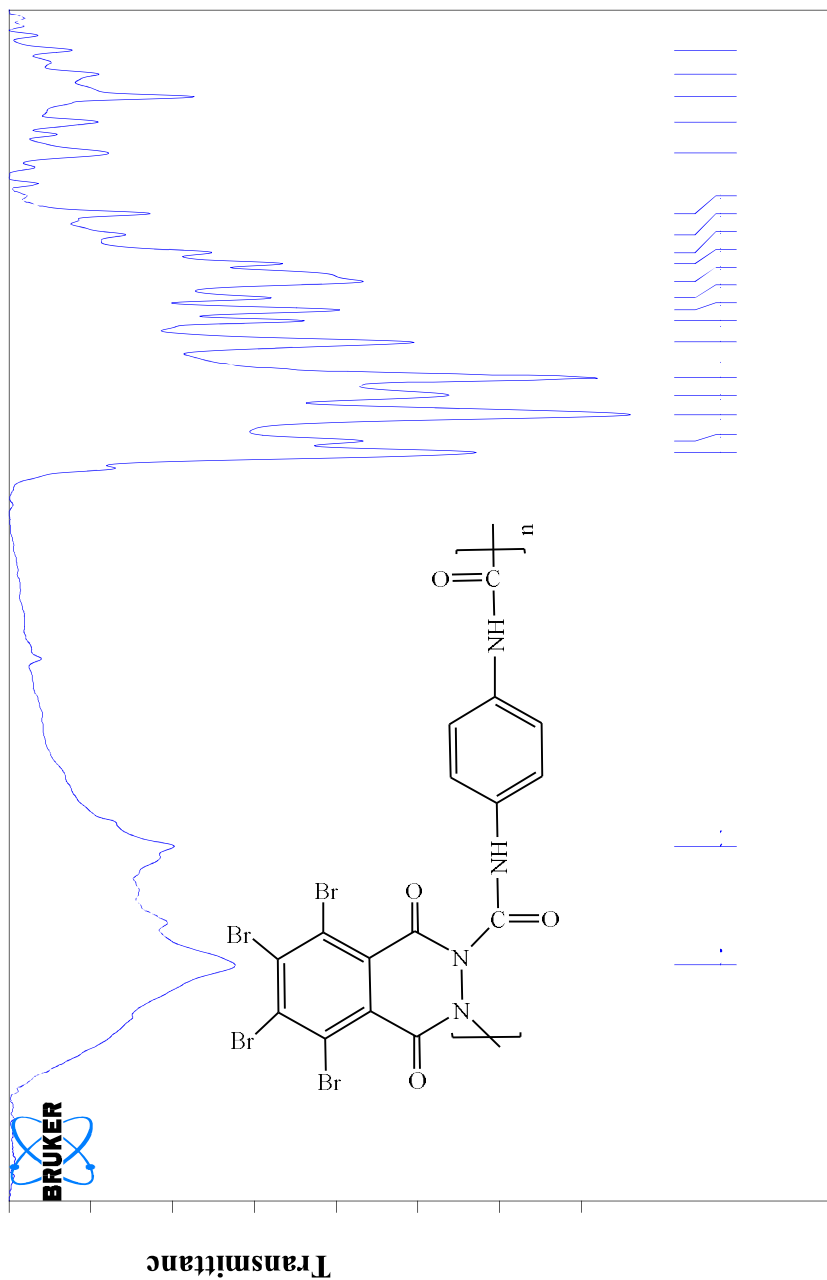
8.599
7.375
7.347
7.144
7.090
7.036
3.815



طیف ۵-۱۵ : ۱H NMR پلیمر شماره ۱ (۶۴) در حلال DMSO



نمودار ۵-۶: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ۱ (۶۴)



طیف ۱۶-۵: IR پلیمر شماره ۱ (۶۵)

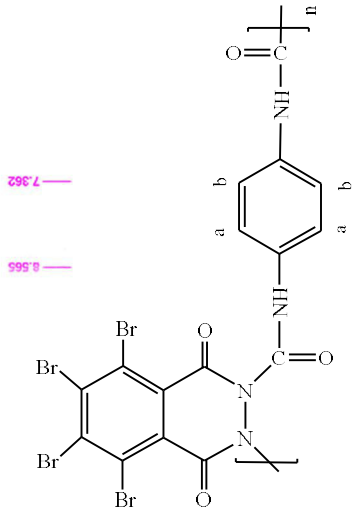


Current Data Parameters
 NAME Shahrood
 EXPNO 1219
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 2018.04.24
 Time 10.24
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 DS 259
 SWH 6009.615 Hz
 FIDRES 0.091699 Hz
 AQ 5.4525952 sec
 RG 202
 DW 83.200 usec
 DE 6.50 usec
 TE 300.2 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 300.8118576 MHz
 NUC1 1H
 P1 15.00 usec
 PL1 0.00 dB
 FLN1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 300.8100000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 GB 0
 PC 1.00



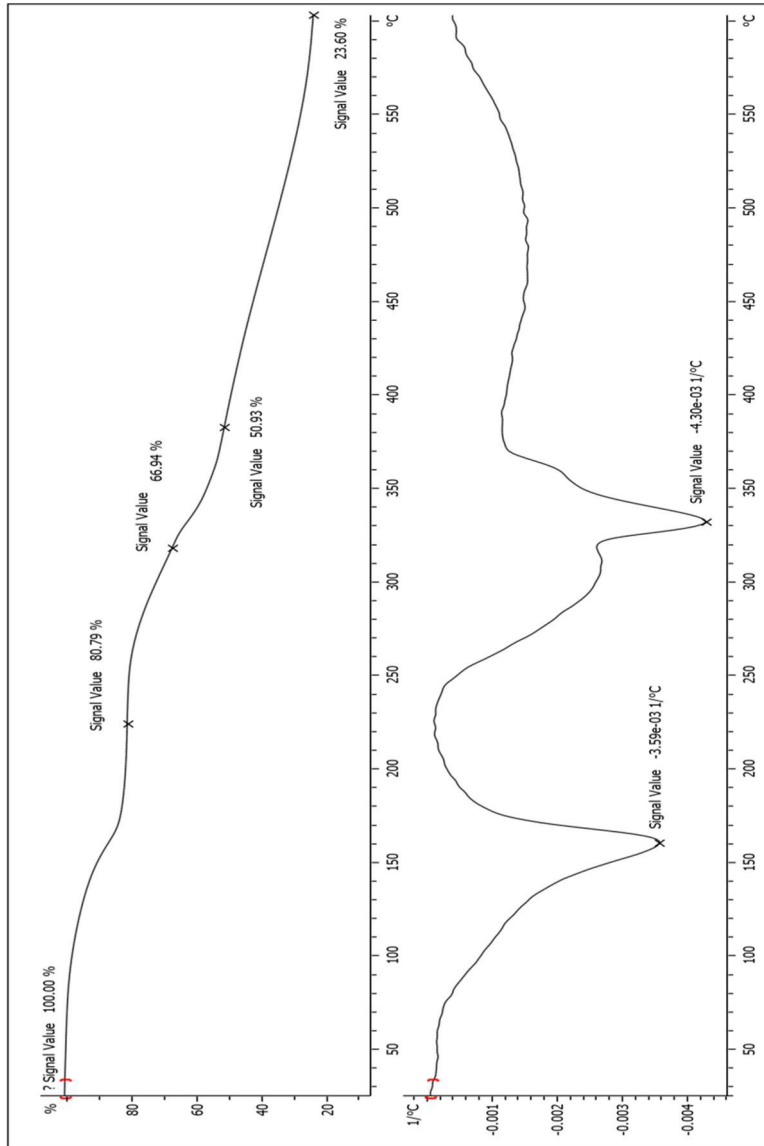
7.362

8.565

a-f



طیف ۱H NMR : ۱۷-۵ پلیمر شماره ۱ (۶۵) در حلال DMSO



نمودار ۷-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ۱ (۶۵)

Abstract

5,6,7,8-Tetrabromo-2,3-dihydro-2,3-bis(2-hydroxyethyl)phthalazine-1,4-dione is synthesized by the reaction of 5,6,7,8-tetrabromo-2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione with 2-bromoethanol in the presence of triethylamine. The obtained monomer was polymerized with various diisocyanates such as, hexamethylene diisocyanate (HMDI), tolylene-2,4-diisocyanate (TDI), isophorone diisocyanate (IPDI), 1,4-phenylene diisocyanate (*p*-PDI) and 4,4'-methylenebis (phenyl isocyanate) (MDI) The resultant polyurethanes. Also, 5,6,7,8-tetrabromo-2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione was reacted with two diisocyanates: 1,4-phenylene diisocyanate (*p*-PDI) and 4,4'-methylenebis (phenyl isocyanate) (MDI) leading to new polyureas. The structure of the synthesized polymers were recognized by IR, ¹H-NMR spectroscopy methods, viscometry, thermal gravimetric analysis (TGA/DTG) and elemental analysis.

Keyword: polyurethanes, polyureas, IR, viscometry, thermal gravimetric analysis.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M. Sc. Thesis in Organic Chemistry

**Synthesis of new Polyurethanes and Polyureas based on
5,6,7,8-tetrabromo-2,3-dihydro-1,4-phthalazine dione**

By:

O. Gharib

Supervisors:

Dr. H. Nasr-Isfahani

Dr. M. Bakherad

September 2017