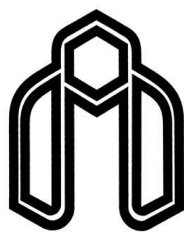


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه و شناسایی پلی استایرن حاوی کروموفور آریل آزو فنیل سولفونامید

نگارش

فاطمه سهرابی گرجی

استاد راهنما

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور

دکتر علی کیوانلو

تیر ۹۷

شماره: ۱۷۹۲ د.ش
تاریخ: ۹۷/۴/۱۳

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 سهرابی گرجی
با شماره دانشجویی: ۹۴۰۹۷۸۴ رشته: شیمی گرایش: آلی
تحت عنوان: تهیه و شناسایی پلی استایرن حاوی کروموفور آریل آزو فنیل سولفونامید که در تاریخ: ۹۷/۴/۴ با
حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: خیلی خوب) مردود
نوع تحقیق: نظری عملی

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر حسین نصرافهانی	۱- استاد راهنما
	دانشیار	دکتر علی کیوانلو	۲- استاد مشاور
	استادیار	دکتر فاطمه مصدراامور	۳- نماینده تحصیلات تکمیلی
	استاد	دکتر محمد باخرد	۴- استاد ممتحن اول
	دانشیار	دکتر بهرام بهرامیان	۵- استاد ممتحن دوم



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی میرزایی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

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 عزیز و مادر مهربانم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی‌شان از ایثار و از خودگذشتگی

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است،

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناه‌شان به شجاعت می‌گراید،

و به پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند.

شکر و سپاس خدا را که امید و یاور در لحظه لحظه‌ی زندگی است..
سپاس خدای را که هرچه دارم از اوست..

و سپاس از سه وجود مقدس

آنان که ناتوان شدند تا ما به توانایی برسیم

موهایشان سپید شد تا ما روسفید شویم

و عاشقانه سوختند تا گرمابخش وجود ما و روشنگر راهمان باشند...

پدران مان

مادران مان

و استادان مان..

سپاس فراوان از استاد راهنمای گرانقدر و بزرگوارم جناب دکتر حسین نصر اصفهانی به جهت راهنمایی بی دریغ، زحمات فراوان و اخلاق شایسته‌ی ایشان. سلامتی و بهروزی روز افزون ایشان را در پرتو لطف خداوند همواره آرزومندم.

ضمن آرزوی سلامتی و بهروزی برای استاد مشاور بزرگوارم جناب دکتر علی کیوانلو از راهنمایی‌ها و مشاوره‌ی ایشان بی‌نهایت سپاسگزارم.

تشکر فراوان از اساتید بزرگوار، جناب دکتر محمد باخرد و جناب دکتر بهرام بهرامیان داوران محترم و سرکار خانم دکتر مصدر الامور، نماینده‌ی محترم تحصیلات تکمیلی.

وتشکر فراوان از راهنمایی‌های ارزنده‌ی آقای دکتر علیزاده و سرکار خانم دکتر بشارتی.

تعهد نامه

اینجانب **فاطمه سهرابی گرجی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **تهیه و شناسایی پلی استایرن حاوی کروموفور آریل آزو فنیل سولفونامید** 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

پلی استایرن کلروسولفون دار از طریق واکنش پلی استایرن با کلروسولفونیک اسید و تیونیل کلرید سنتز گردید. همچنین چند رنگینه‌ی آزویی مختلف از طریق واکنش آمین‌های آروماتیک مختلف با *N*-متیل آنیلین سنتز شد. پلی استایرن کلروسولفون دار با رنگینه‌های آزویی تهیه شده در حضور تری اتیل آمین وارد واکنش شد. پلی استایرن‌های رنگی به دست آمده با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز، رزونانس مغناطیس هسته‌ای، طیف سنجی UV-Vis و همچنین آنالیزهای حرارتی و عنصری شناسایی شدند.

کلمات کلیدی: پلی استایرن - *N*-متیل آنیلین - کلروسولفون دار - رنگینه - آزو.

فهرست مطالب

فصل اول

مقدمه

- ۱-۱ رنگینه و رنگدانه..... ۲
- ۱-۱-۱ کاربردهای رنگینه و رنگدانه..... ۳
- ۲-۱-۱ انواع رنگینه‌ها..... ۳
- ۲-۱ رنگینه‌های آزویی..... ۵
- ۱-۲-۱ تهیه رنگینه‌های آزویی..... ۵
- ۲-۲-۱ کاربرد رنگینه‌های آزویی..... ۶
- ۳-۲-۱ انواع رنگینه‌های آزویی..... ۷
- ۳-۱ پلی‌استایرن..... ۸
- ۱-۳-۱ تاریخچه پلی‌استایرن..... ۹
- ۲-۳-۱ کاربردهای پلی‌استایرن..... ۱۰
- ۴-۱ پلیمرهای آزودار..... ۱۰

فصل دوم

بحث و نتیجه‌گیری

- ۱-۲ سنتز پلی‌استایرن کلروسولفون‌دار..... ۱۴
- ۱-۱-۲ اندازه‌گیری مقدار درصد پلی‌استایرن کلروسولفون‌دار..... ۱۵
- ۲-۲ سنتز N -متیل-۴-(۴-نیتروفنیل) آزو آنیلین (۹)..... ۱۶

- ۳-۲ سنتز ۱-۴-۴-(متیل آمینو) فنیل آزو) فنیل) اتان-۱-اون (۱۰)..... ۱۸
- ۴-۲ سنتز ۴-۴-(متیل آمینو) فنیل آزو) بنزن سولفونیک اسید (۱۱)..... ۱۹
- ۵-۲ واکنش پلی استایرن کلروسولفون دار(۴) با رنگینه های ۹، ۱۰ و ۱۱ و تشکیل پلیمرهای ۱۲، ۱۳ و ۱۴..... ۲۰
- ۱-۵-۲ شواهد طیفی پلیمر(۱۲)..... ۲۱
- ۲-۵-۲ شواهد طیفی پلیمر (۱۳)..... ۲۲
- ۳-۵-۲ شواهد طیفی پلیمر(۱۴)..... ۲۳
- ۶-۲ نتیجه گیری..... ۲۴
- ۷-۲ آینده نگری..... ۲۴

فصل سوم

بخش تجربی

- ۱-۳ دستگاه ها..... ۲۶
- ۲-۳ مواد اولیه..... ۲۶
- ۳-۳ تهیه ی پلی استایرن کلروسولفون دار(۴)..... ۲۷
- ۴-۳ تهیه رنگینه های ۹، ۱۰ و ۱۱..... ۲۸
- ۱-۴-۳ رنگینه ی ۹..... ۲۸
- ۲-۴-۳ رنگینه ی ۱۰..... ۲۹
- ۳-۴-۳ رنگینه ی ۱۱..... ۳۰
- ۵-۳ واکنش پلی استایرن کلروسولفونیل دار با رنگینه های ۹، ۱۰ و ۱۱ (تهیه ی پلیمرهای ۱۲، ۱۳ و ۱۴)..... ۳۱
- ۱-۵-۳ پلیمر ۱۲..... ۳۱
- ۲-۵-۳ پلیمر ۱۳..... ۳۲

۳۳.....	۳-۵-۳ پلیمر ۱۴.....
۳۵.....	منابع.....
۳۹.....	ضمائم طیف‌های FT-IR , $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$ نمودارهای TGA , UV.....

فهرست ضمائ

۴۰.....	طیف ۱-۵ FT-IR پلی استایرن.....
۴۱.....	طیف ۲-۵ FT-IR پلی استایرن کلروسولفون دار (۴).....
۴۲.....	طیف ۳-۵ $^1\text{H-NMR}$ پلی استایرن کلروسولفون دار (۴).....
۴۳.....	طیف ۴-۵ FT-IR رنگینه‌ی (۹).....
۴۴.....	طیف ۵-۵ $^1\text{H-NMR}$ رنگینه‌ی (۹).....
۴۵.....	طیف ۶-۵ $^{13}\text{C-NMR}$ رنگینه‌ی (۹).....
۴۶.....	طیف ۷-۵ UV-Vis رنگینه‌ی (۹).....
۴۷.....	طیف ۸-۵ FT-IR رنگینه‌ی (۱۰).....
۴۸.....	طیف ۹-۵ $^1\text{H-NMR}$ رنگینه‌ی (۱۰).....
۴۹.....	طیف ۱۰-۵ $^{13}\text{C-NMR}$ رنگینه‌ی (۱۰).....
۵۰.....	طیف ۱۱-۵ UV-Vis رنگینه‌ی (۱۰).....
۵۱.....	طیف ۱۲-۵ FT-IR رنگینه‌ی (۱۱).....
۵۲.....	طیف ۱۳-۵ $^1\text{H-NMR}$ رنگینه‌ی (۱۱).....
۵۳.....	طیف ۱۴-۵ $^{13}\text{C-NMR}$ رنگینه‌ی (۱۱).....

۵۴.....	طیف ۵-۱۵ UV-Vis رنگینه‌ی (۱۱)
۵۵.....	طیف ۵-۱۶ FT-IR پلیمر (۱۲)
۵۶.....	طیف ۵-۱۷ ¹ H-NMR پلیمر (۱۲)
۵۷.....	طیف ۵-۱۸ UV-Vis پلیمر (۱۲)
۵۸.....	نمودار ۵-۱۹ TGA پلیمر (۱۲)
۵۹.....	طیف ۵-۱۹ FT-IR پلیمر (۱۳)
۶۰.....	طیف ۵-۲۰ ¹ H-NMR پلیمر (۱۳)
۶۱.....	طیف ۵-۲۱ UV-Vis پلیمر (۱۳)
۶۲.....	نمودار ۵-۲۲ TGA پلیمر (۱۳)
۶۳.....	طیف ۵-۲۲ FT-IR پلیمر (۱۴)
۶۴.....	طیف ۵-۲۳ ¹ H-NMR پلیمر (۱۴)
۶۵.....	طیف ۵-۲۴ UV-Vis پلیمر (۱۴)
۶۶.....	نمودار ۵-۲۵ TGA پلیمر (۱۴)

فصل اول

مقدمه

۱-۱ رنگینه^۱ و رنگدانه^۲

تعریفی که برای رنگ بیان می‌شود عبارت است از: هر ترکیب مایع یا قابل تبدیل به مایع چسبنده که پس از اعمال لایه نازکی از آن به شکل یک فیلم جامد، غیر شفاف و پوشاننده درآید. اصطلاح رنگ هم برای رنگینه و هم برای رنگدانه به کار برده می‌شود [۱].

پیشینه‌ی رنگ کردن اشیا توسط انسان به زمان پیش از میلاد مسیح باز می‌گردد، در واقع انسان از دیرباز علاقه‌مند شده است که اشیا زندگی روزمره‌ی خود را رنگ کند. برای این منظور رنگدانه‌های طبیعی، گیاهی، حیوانی، معدنی و ریشه‌ها را به کار برد.

هم رنگینه و هم رنگدانه برای رنگ کردن انواع مواد مورد استفاده قرار می‌گیرند. تفاوت میان این دو در این است که رنگینه‌ها در بستر محلول هستند و بنابراین در سطح مولکولی پراکنده‌اند؛ در حالی که رنگدانه‌ها نامحلول بوده و به صورت ذرات پخش شده‌اند. رنگینه‌ها نسبت به رنگدانه‌های مرسوم دارای رنگ روشن‌تر و ثبات و پایداری کمتر می‌باشند [۲]؛ اما ظاهر هر دو به وسیله‌ی جذب انتخابی یا پراکندگی نور تغییر می‌کند. رنگینه‌ها دو نوع هستند: مصنوعی و طبیعی. رنگینه‌های مصنوعی بر پایه‌ی ترکیبات نفتی هستند؛ در حالی که رنگینه‌های طبیعی از گیاهان، جانوران و مواد معدنی به‌دست آمده‌اند.

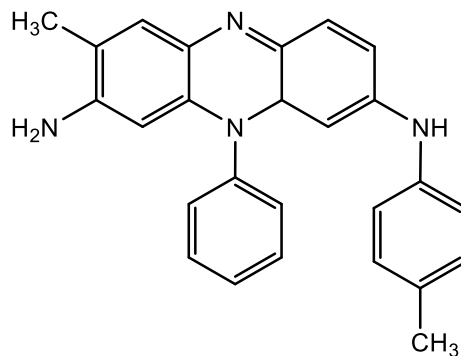
اولین ماده‌ی رنگزا که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است توسط ویلیام هنری پرکین^۳ در سال ۱۸۵۳ به صورت تصادفی از واکنش آنیلین کشف شد. او سعی در تهیه‌ی ساختار داروی گوئینین از آنیلین داشت، که در نتیجه‌ی آزمایش یک لجن سیاه و ضخیم تولید شد. او سعی کرد که بتواند ابریشم را با آن

^۱ Dye

^۲ Pigment

^۳ William Henry Perkin

رنگ کندکه رنگی پایدار و مقاوم در برابر شویش و از بین رفتن در برابر نور بود. این ماده ماوین^۴ نامیده شد.



شکل ۱-۱ ماده رنگزای کشف شده توسط پرکین

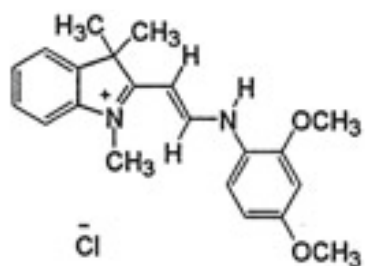
۱-۱-۱ کاربردهای رنگینه و رنگدانه

رنگینه‌ها برای محافظت، تزئین، و برخی اهداف کاربردی نظیر پرکردن بی‌نظمی‌های سطحی، اصلاح و تعدیل نور و حرارت به کار می‌روند. به طور کلی رنگینه‌ها، هم طبیعی و هم مصنوعی برای رنگ کردن پارچه، چرم، پلاستیک، کاغذ، اقلام مواد غذایی و لوازم آرایشی و همچنین برای تولید جوهرهای چاپ به کار برده می‌شوند [۳].

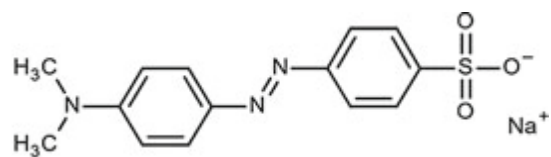
۲-۱-۱ انواع رنگینه‌ها

رنگینه‌های آلی انواع مختلفی دارند از جمله: رنگینه‌های نیترو، متین، تری‌آریل‌متان، آنتراکینون، فتالوسیانین ایندیگو و رنگینه‌های آزوبی [۴]. مثال‌هایی از رنگینه‌های مختلف در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.

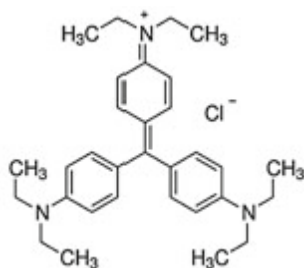
^۴ Mauveine



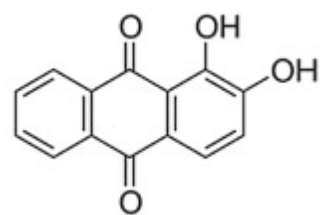
یک رنگینه‌ی متین



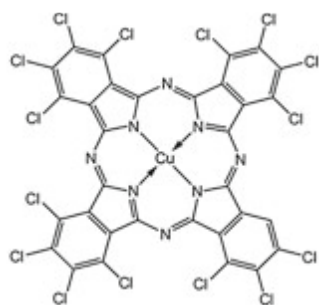
یک رنگینه‌ی نیترو



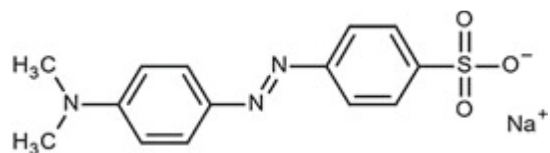
یک رنگینه‌ی تری‌آریل متان



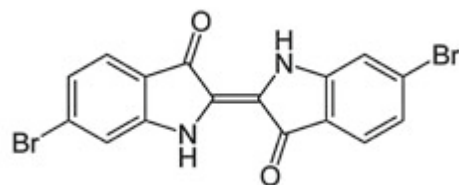
یک رنگینه‌ی آنتراکینون



یک رنگینه‌ی فتالوسیانین



یک رنگینه‌ی آزو



یک رنگینه‌ی ایندیگو

شکل ۱-۲ مثال‌هایی از رنگینه‌های مختلف

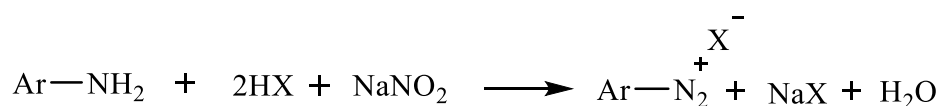
۲-۱ رنگینه‌های آزویی

رنگینه‌های آزویی از مهمترین گروه رنگینه‌های سنتزی به شمار می‌روند که بیش از ۶۰٪ کل رنگینه‌های تولیدی جهان را شامل شده و بیش از هر گروه دیگری مورد توجه بوده‌اند. رنگینه‌های آزو از قدرت رنگزایی بالایی برخوردار بوده و بسته به انتخاب نوع ساختمان دقیق مولکول، می‌توان رنگینه‌هایی با فام زرد، نارنجی، قرمز یا حتی آبی و سبز را سنتز نمود. در این مواد حلقه‌های آروماتیک به وسیله گروه رنگساز $-N=N-$ که گروه آزو نامیده می‌شود به یکدیگر متصل شده‌اند [۵].

۱-۲-۱ تهیه رنگینه‌های آزویی

به طور کلی ترکیبات آزو را می‌توان به وسیله‌ی جفت کردن نمک‌های دی‌آزونیوم، کاهش مشتقات نیتروژن آروماتیک در محیط قلیایی، کاهش ترکیبات نیتروژن‌دار به وسیله $LiAlH_4$ ، اکسایش برخی آمین‌های نوع اول به وسیله‌ی اکسنده‌ی قوی، تراکم هیدرازین‌ها و کینون‌ها و یا جفت کردن اکسایشی تهیه کرد [۶]. اما روشی رایج برای تهیه‌ی رنگ‌های آزویی، دی‌آزودار کردن یک آمین آروماتیک نوع اول و سپس جفت کردن^۵ نمک دی‌آزونیوم حاصل با یک فنل یا یک آمین برای تولید ترکیباتی با فرمول عمومی $Ar-N=N-Ar$ می‌باشد. در واقع تمام رنگینه‌های آزو به وسیله‌ی دی‌آزو دار کردن آمین‌های آروماتیک (فرمول ۱) و سپس جفت کردن نمک‌های دی‌آزونیوم حاصل با یک ترکیب غنی از الکترون تهیه می‌شوند. یون دی‌آزونیوم یک الکترون دوست قوی است که می‌تواند با ترکیبات هسته‌دوست وارد واکنش شود. این واکنش که جفت شدن نام دارد، منجر به تشکیل انواع مواد رنگزای آزو می‌گردد.

^۵ Coupling

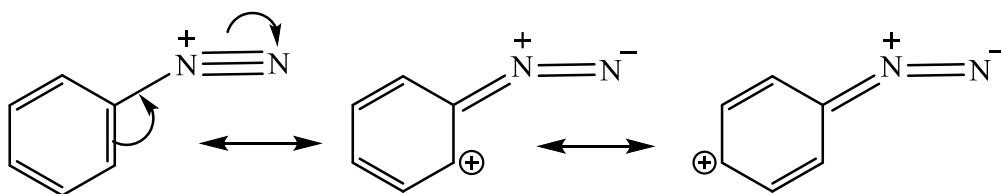


X: Cl, Br, NO₂, HSO₄, ...

فرمول ۱ دی آزو دار کردن آمین آروماتیک

هنگامی که واکنش جفت شدن در محلول آبی انجام می‌پذیرد، کاتیون Ar-N_2^+ به عنوان الکتروفیل عمل می‌نماید. واکنش جفت شدن به علت ماهیت الکترون دوستی ضعیف Ar-N_2^+ فقط با هسته دوست-های آروماتیک فعال با دانسیته الکترونی بالا مانند آنیلین‌ها، فنل‌ها، اترهای فنلی و پلی‌فنیل بنزن‌ها انجام پذیر است.

پایداری نسبی نمک‌های دی‌آزونیوم آروماتیک، به دلیل عدم استقرار بار مثبت در اثر دخالت الکترون‌های π هسته می‌باشد (شکل ۳-۱).



شکل ۳-۱ عدم استقرار بار در سری آروماتیک نمک‌های دی‌آزونیوم

در سری زنجیری غیرآروماتیک، فقدان این عدم استقرار موجب ناپایداری زیاد نمک‌های دی‌آزونیوم این خانواده می‌شود.

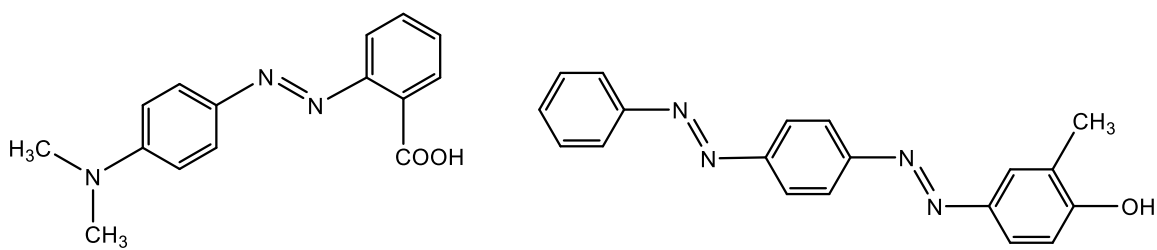
۱-۲-۲ کاربرد رنگینه‌های آزویی

رنگینه‌های آزویی کاربردهای فراوانی در زمینه‌های صنعتی نظیر صنایع نساجی، کاغذ، چرم، افزودنی‌های غذایی و آرایشی دارند. همچنین از این ترکیبات برای تهیه‌ی پودرهای پوشش دهنده سطوح، رنگ کردن

سطوح پلاستیک، ساخت گیرنده‌های نوری، برای تهیه‌ی انواع هولوگرام و باتری‌های خورشیدی استفاده می‌شود. تولید جوهرهای چاپ و ساخت رنگ‌های مورد استفاده در صنایع غذایی و دارویی نیز از دیگر کاربردهای رنگینه‌های آزویی است. برخی از مواد آزویی مانند انواع مشتقات آزواستانیلید دارای خاصیت ضد باکتری نیز می‌باشند [۷،۸].

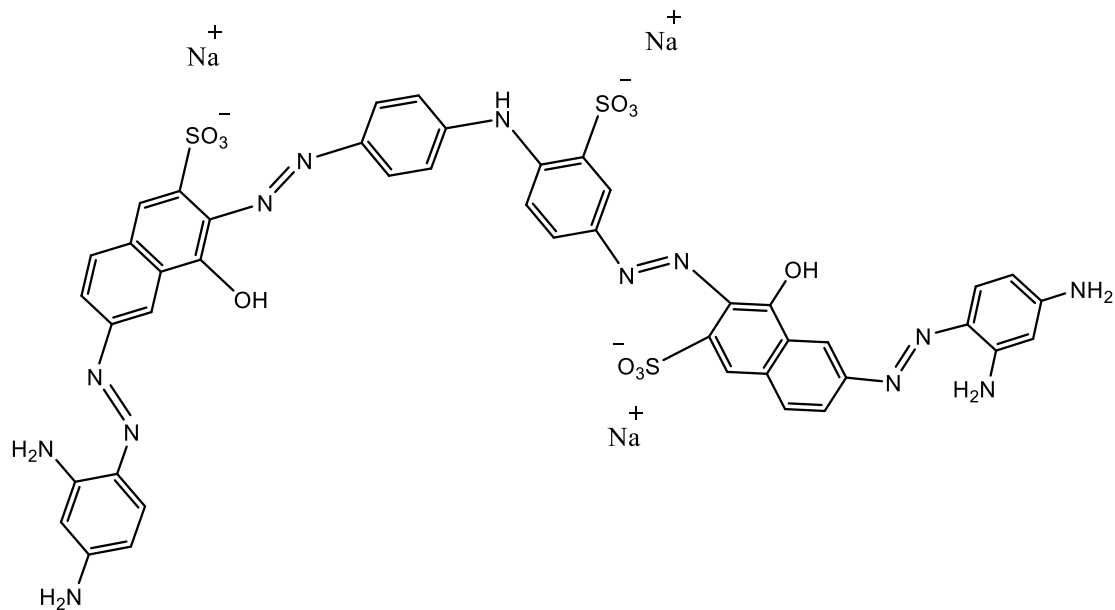
۱-۲-۳ انواع رنگینه‌های آزویی

انواع رنگینه‌های آزویی عبارتند از: مونوآزو، دی‌آزو و پلی‌آزو که در این میان رنگینه‌های دی‌آزو بزرگترین دسته‌ی رنگینه‌ها به شمار می‌روند. ترکیبات آزو به عنوان رنگ استفاده‌ی گسترده‌ای دارند. رنگینه‌های آزو می‌توانند به صورت ترکیبات آزو، هیدرازون یا ترکیبی از این دو، موجود باشند [۹]. این ترکیبات باعث جذب شدید در منطقه UV-Vis می‌شوند. اگر رنگینه‌ها فقط شامل گروه‌های آروماتیک باشند مثل بنزن و نفتالن، به عنوان رنگینه‌های آزویی کربوکسیلی شناخته می‌شوند. رنگ رنگینه‌های آزویی به وسیله‌ی تعداد پیوندهای آزویی و کروموفورهای وابسته آن‌ها و اکسوکروم‌ها تعیین می‌شود. مثال‌هایی از رنگینه‌های آزویی مختلف در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.



(1)

(2)

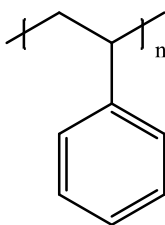


(3)

شکل ۱-۴ مثال‌هایی از رنگینه‌های آزویی مختلف: ۱ جوهرقرمز، ۲ رنگ زرد کم‌رنگ، ۳ رنگ خاکستری

۱-۳ پلی‌استایرن

پلی‌استایرن با فرمول شیمیایی $(C_8H_8)_n$ یک هیدروکربن با زنجیر طولانی است که در آن مراکز کربنی به صورت یک در میان به گروه‌های فنیل متصل هستند (شکل ۱-۵). در این ترکیب مانند دیگر ترکیبات پلیمری نیروی کششی بین مولکولی بزرگ می‌باشد. این ماده مانند سایر پلیمرهای گرمانرم هنگام حرارت دیدن تا دمای بالاتر از دمای انتقال شیشه، تغییر حالت فیزیکی می‌دهد که این خصوصیت این امکان را به پلی‌استایرن می‌دهد که هنگام حرارت به راحتی نرم شده و به شکل‌های گوناگون تبدیل شود [۱۰].



شکل ۱-۵: ساختار پلی استایرن

۱-۳-۱ تاریخچه‌ی پلی استایرن

پلی استایرن اولین بار توسط داروساز آلمانی ادوارد سایمون^۶ در سال ۱۸۳۹ کشف شد. تهیه‌ی تجاری مونومر استایرن و پلیمری کردن آن به سال ۱۹۳۴ برمی‌گردد که کمپانی «داو»^۷ توانست استایرن را از فراورده‌های نفتی سنتز نموده و سپس آن را پلیمری کند [۱۱]. در همان زمان، مشابه این فرایند مراحل تکمیلی خود را در آلمان غربی می‌گذراند. تجربیات به‌دست آمده از این محصول در زمان جنگ جهانی دوم موجب گردید که در سال‌های بعد از جنگ، پلی استایرن به عنوان یک عایق الکتریسیته‌ی بسیار خوب شناخته شده و به عنوان یک پلاستیک گرمانرم، ارزان و با خواص مناسب معرفی شود. در ابتدای سال ۱۹۵۰، شرکت BASF یک فرایند دو مرحله‌ای برای تولید فوم پلی استایرن را گسترش داد. در این فرایند، مرحله‌ی اول شامل تهیه‌ی دانه‌های حاوی توزیع یکنواخت عامل پفزا به وسیله‌ی روش پلیمری شدن تعلیقی مونومر استایرن بوده، که در مرحله‌ی دوم، این ماده در داخل یک قالب فراورش می‌گردد. سهولت تولید محصول به هر شکل و اندازه از مزایای این روش بوده که باعث توسعه‌ی آن شد. این ماده اولین بار در سال ۱۹۵۰ تولید گردید [۱۲].

^۶ Eduard Simon

^۷ Dow

۱-۳-۲ کاربردهای پلی استایرن

پلی استایرن بعد از پلی اتیلن (PE) و پلی پروپیلن (PP) سومین پلیمر گرمانرمی است که بیشتر از همه در جهان مورد استفاده قرار گرفته و به عنوان یک ماده‌ی مهم در بسته بندی مواد و جداسازی و عایق سازی مواد و در زمینه‌های گوناگون صنعتی از جمله برای تولید ظروف یک بار مصرف، وسایل الکترونیکی، بدنه‌ی ساعت، تلویزیون، رادیو، لوازم ورزشی، اسباب بازی، عایق برودتی در بدنه‌ی یخچال‌ها، فریزرها و وسایل خانگی مورد استفاده قرار می‌گیرد که این ناشی از خواصی مانند: استحکام بالا، وزن کم، دوام و مقاومت بالا و قیمت پایین آن می‌باشد [۱۳، ۱۴]. اما با وجود کاربردهای فراوان، پلی استایرن به دلیل تجزیه ناپذیری موجب مشکلات زیستی نیز می‌شود [۱۵-۱۸]. یکی از روش‌های مورد توجه کاربرد پلی استایرن این است که گروه‌های مختلف و کاربردی مانند نیترو، برومو، کلرومتیل، و کلروسولفون می‌توانند با استفاده از واکنش پذیری بالای حلقه‌ی بنزن روی زنجیر جانبی پلی استایرن به وسیله‌ی نیترودار کردن، هالوژن دار کردن، کلرومتیل دار کردن و کلروسولفون دار کردن به مولکول پلی استایرن متصل شده و در نتیجه پلیمرهای کاربردی زیادی با استفاده از پلی استایرن و مواد خام برای چندین واکنش شیمیایی می‌توانند به دست آیند [۱۹-۲۱]. بعضی از محصولات مانند چسب‌ها، عوامل فعال سطحی و جاذب‌ها از پلی استایرن تهیه شده‌اند [۲۲-۲۴].

۱-۴ پلیمرهای آزودار

تولید گروه‌های آزو روی پلیمر از دهه‌ی ۱۹۶۰ آغاز شده و مطالعات اولیه در مورد بررسی پلیمرهای آزو توسط نایکن^۸ انجام شد [۲۵-۲۸]. پلیمرهای آزو را می‌توان به عنوان نوع خاصی از پلیمرها که به گروه عاملی آزو متصل هستند در نظر گرفت. اتصال گروه عاملی آزو به ساختمان پلیمر برای به دست آوردن

^۸ Nayken

پلیمرهای آزویی ضروری است. معمولاً کروموفورهای آزو می‌توانند به صورت مستقیم به ساختمان پلیمر متصل شوند و یا به عنوان گروه‌های آویزان یا زنجیره‌ی جانبی به ساختار پلیمر اتصال یابند. روش‌های مختلفی برای تهیه‌ی پلیمرهای آزویی وجود دارد؛ اما دو رویکردی که برای سنتز این پلیمرهای کاربردی استفاده می‌شود عبارتند از: ۱- پلیمری کردن مونومرهایی که حاوی گروه‌های عاملی آزو باشند. ۲- اصلاح شیمیایی یک پلیمر پیش ماده برای نشان دادن گروه عاملی آزو پس از پلیمری شدن. در عمل ممکن است برخی از روش‌ها برای آماده سازی پلیمرهای آزو با ساختار مشخص ترجیح داده شود؛ بدین صورت که با در نظر گرفتن ساختار پلیمر هدف و شرایط آماده سازی انتخاب روش مناسب صورت گیرد. در طی دهه‌های گذشته تعداد زیادی از پلیمرهای آزو سنتز شده و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. پلیمرهای آزو به دسته‌های زنجیر اصلی ناپایدار، زنجیر جانبی ناپایدار، زنجیر اصلی پایدار و زنجیر جانبی پایدار تقسیم می‌شوند. دسته‌های پایدار آزو پلیمرهای حاوی اجزای آزویی آروماتیک در زنجیره‌ی اصلی و زنجیر فرعی هستند که در دهه‌های بعد از ۱۹۶۰ به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفتند [۲۹،۳۰]. در بسیاری از زمینه‌های شناخته شده در این مقوله، مانند خواص کریستال مایع (LC)، خواص نوری غیر خطی (NLO)، خواص شکست (انکسار) نور، انباشت تک لایه و چند لایه و خود انباشت در محلول و بسیاری دیگر مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳۱-۳۳].

گنجانیدن رنگینه در اسکلت شیمیایی پلیمرهای آلی یا معدنی همواره از چالش‌های مهم صنایع پلیمر، رنگ و سایر حوزه‌هایی بوده است که با این مواد سروکار داشته‌اند [۳۴]. در سال‌های گذشته انواع زیادی از پلیمرهای حاوی مولکول‌های رنگینه در طول زنجیره پلیمری معرفی و در تصویربرداری نوری مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۵ و ۳۶]. پلیمرهای مورد استفاده برای تقویت پیام در آزمایش‌های تشخیصی، تجمع‌آموج نوری و آنتن‌ها از دیگر انواع ترکیب‌های پلیمر-رنگینه هستند که در آنها، مولکول رنگینه در مکان‌های

^۹ Harvesting

ویژه‌ای از زنجیر پلیمر قرار دارد. در واقع در برخی از کاربردها قرار گرفتن مولکول رنگینه در محل دقیقی

از زنجیر پلیمر برای ایجاد خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه نقش حیاتی دارد [۳۷].

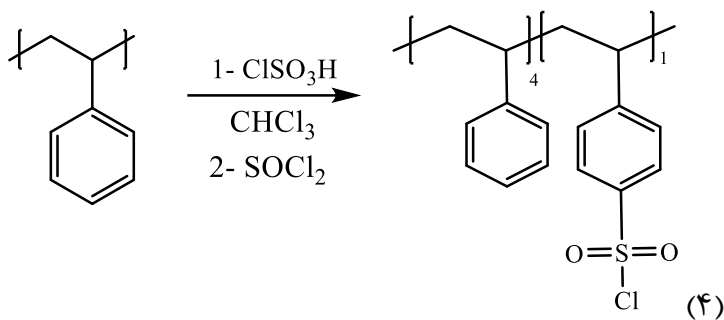
فصل دوم

بحث و نتیجه‌گیری

امروزه فرایند ترکیب کردن پلیمرها به منظور دستیابی به خواص جدید، کاربردهای متفاوت، قیمت مناسب و استفاده دوباره از پلیمرها از نظر اقتصادی و صنعتی مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به ساختار پلیمرها نمی‌توان گستره‌ی وسیعی از خواص را در یک پلیمر یافت، بنابراین یک راه حل مناسب برای غلبه بر این مشکل، تهیه‌ی پلیمرهایی با خواص متفاوت می‌باشد در این صورت پلیمر تولید شده خواصی دارد که پلیمر اولیه به تنهایی ندارد. تقویت و بهبود خواص مکانیکی و حرارتی پلیمرها و همچنین رنگ کردن پلیمرها از مواردی هستند که می‌توان با استفاده از فرایند ترکیب به آن‌ها دست یافت.

۱-۲ سنتز پلی‌استایرن کلروسولفون‌دار

این ترکیب از واکنش پلی‌استایرن با کلروسولفونیک اسید در حلال کلروفرم و سپس افزایش تیونیل کلرید در شرایط رفلاکس به مدت ۲ ساعت مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۳) تهیه شد (طرح ۱-۲) [۳۸].



طرح ۱-۲؛ تهیه پلی‌استایرن کلروسولفون‌دار

در طیف FT-IR این ترکیب، نوار جذبی موجود در ناحیه 2927 cm^{-1} و 2858 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H می‌باشد. نوار جذبی مربوط به پیوند C=C حلقه‌ی آروماتیک در 1591 cm^{-1} و 1487 cm^{-1} ظاهر شده است و نوارهای جذبی قوی در نواحی 1375 cm^{-1} و 1171 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند S=O می‌باشند (طیف ۵-۲)؛ که در طیف FT-IR ترکیب پلی‌استایرن (طیف ۵-۱) قله‌های مربوط به پیوند S=O در این طیف مشاهده نمی‌شود.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، قله‌های پهن موجود در نواحی $6/5 \text{ ppm}$ و $7/4 \text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک و قله‌ی پهن موجود در ناحیه 3 ppm و قله‌ی پهن موجود در ناحیه 1 ppm مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک زنجیره‌ی پلیمر می‌باشند (طیف ۵-۳).

نتایج آنالیز عنصری CHN مربوط به ترکیبات پلی‌استایرن با مقدار محاسبه شده مطابقت دارد.

۱-۱-۲ اندازه‌گیری مقدار درصد پلی‌استایرن کلروسولفون‌دار

تعیین مقدار پلی‌استایرن کلروسولفون‌دار به وسیله‌ی روش‌های خنثی سازی صورت گرفت، بدین صورت که: (۱) مقدار $0/2$ گرم از محصول با 25 میلی‌لیتر محلول سود $0/1$ مولار مخلوط گردید. مخلوط به مدت 2 ساعت تحت رفلکس هم زده شد و پس از سرد شدن تا دمای اتاق به وسیله‌ی HCl $0/1$ مولار استاندارد در حضور معرف فنل‌فتالین تیترا شد.

(۲) برای اندازه‌گیری مقدار اسید آزاد در نمونه، مقدار $0/2$ گرم از نمونه به 10 میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شده و پس از اینکه به خوبی هم زده شد به وسیله‌ی محلول سود $0/1$ مولار استاندارد در حضور معرف متیل اورانژ تیترا شد. مقدار درصد پلی‌استایرن کلروسولفون‌دار شده به صورت زیر محاسبه شد [۳۸]:

$$\text{SO}_2\text{Cl} = (25 \times 0.1) - (\text{N}_1 \times \text{V}_1) - (\text{N}_2 \times \text{V}_2) / (2 \times 0.2)$$

غلظت و حجم اسید مصرف شده N_1V_1 غلظت و حجم باز مصرف شده N_2V_2

$$\text{SO}_2\text{Cl} = (25 \times 0.1008) - (0.0766 \times 18) - (0.1008 \times 9.7) / 2 \times 0.2 = 0.39 \text{ mmol}$$

$$0.2 \text{ g ps} \times (1 \text{ mol ps} / 104 \text{ g ps}) \times (1000 \text{ mmol ps} / 1 \text{ mol ps}) = 1.92 \text{ (mmol) پلی‌استایرن}$$

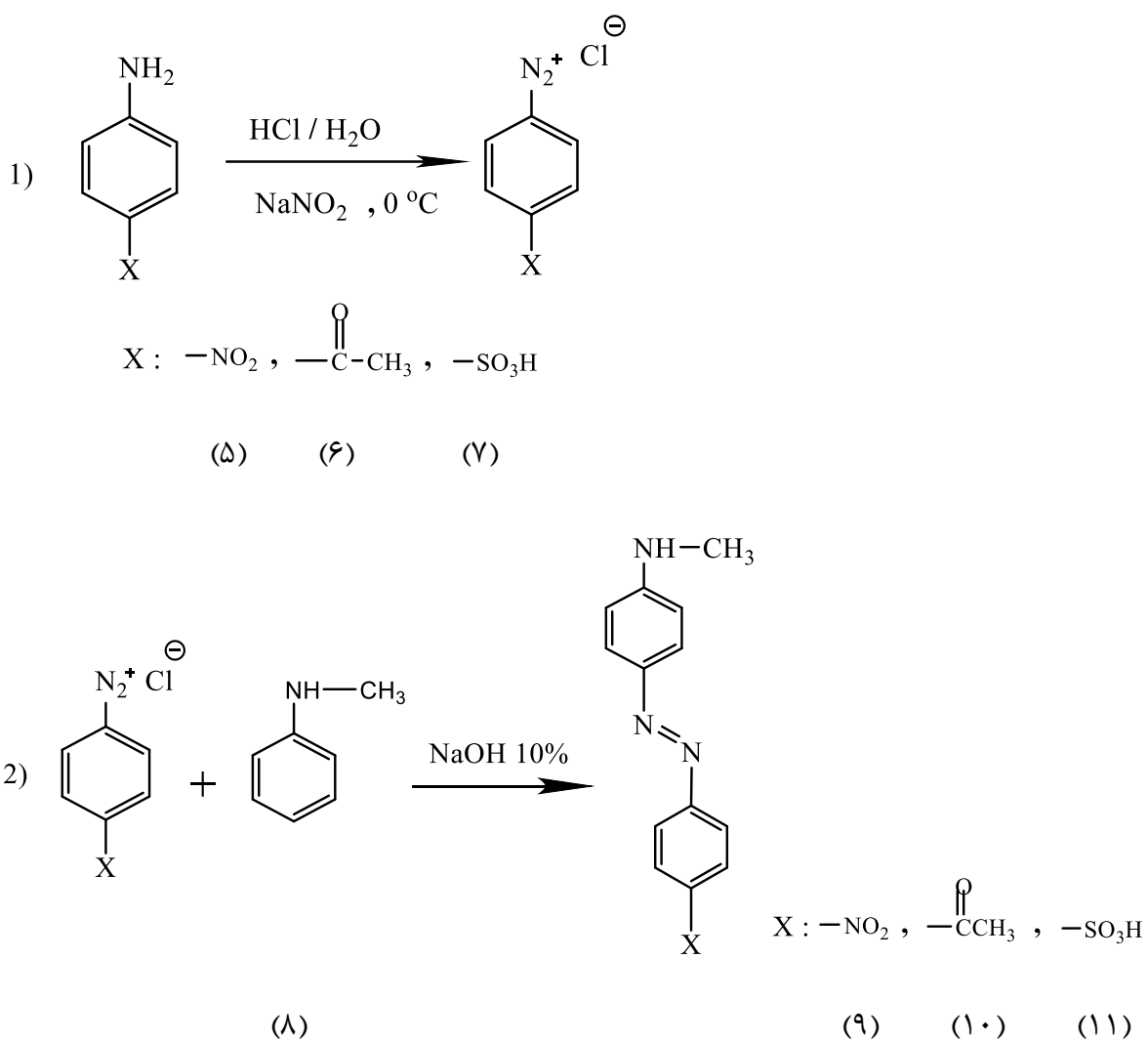
$$1.92 - 0.39 = 1.53 \quad \text{واکنش نکرده} \quad (1.53 / 1.92) \times 100 = 79.68 \% \quad \text{واکنش نکرده}$$

$$(0.39 / 1.92) \times 100 = 20.31 \% \quad \text{واکنش کرده}$$

با توجه به محاسبات، ۲۰٪ از محصول کلروسولفون دار شده است. نتایج آنالیزها در مراحل بعدی نیز این مقدار را تایید می‌کند.

۲-۲ سنتز *N*-متیل-۴-(۴-نیتروفنیل) آزو آنیلین (۹)

این ترکیب از واکنش پار/ نیتروآنیلین با سدیم نیتريت در HCl رقیق و سپس واکنش با *N*-متیل آنیلین مطابق با روش ذکر شده در بخش (۴-۳) سنتز گردید (طرح ۲-۲).



طرح ۲-۲ سنتز رنگینه‌های دی‌آزویی

در طیف FT-IR ترکیب (۹) نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوند N-H در ناحیهی cm^{-1} ۳۴۱۳ ظاهر شده است. نوار جذبی موجود در ناحیهی cm^{-1} ۲۹۲۲ و cm^{-1} ۲۸۵۴ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی در ناحیهی cm^{-1} ۱۵۹۳ و cm^{-1} ۱۴۳۱ نشان دهندهی ارتعاش کششی پیوند C=C حلقه‌ی آروماتیک می‌باشد. نوارهای جذبی ظاهر شده در ناحیهی cm^{-1} ۱۳۸۳ و cm^{-1} ۱۳۳۴ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند N=O می‌باشد. نوار جذبی موجود در ناحیهی cm^{-1} ۱۱۰۳ نیز مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-N می‌باشد (طیف ۵-۴).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، قله‌ی موجود در ناحیهی ۳/۷۷ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به گروه متیل متصل به NH می‌باشد. قله‌ی سه شاخه موجود در ناحیهی ۷/۲ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مربوط به NH و قله‌های موجود در ناحیهی ۷/۵ ppm تا ۸/۳ ppm با مجموع سطح زیر پیک هشت پروتون مربوط به هیدروژن‌های حلقه‌های آروماتیک می‌باشند (طیف ۵-۵).

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، قله‌ی موجود در ناحیهی ۳۳/۵۶ ppm مربوط به کربن متیل و قله‌های موجود در نواحی ۱۱۷/۹ ppm تا ۱۵۵/۲ ppm مربوط به کربن‌های حلقه‌های آروماتیک می‌باشد. در این ترکیب وجود نه قله مورد انتظار بوده که این تعداد در طیف نیز مشاهده می‌شود (طیف ۵-۶).

در طیف UV-Vis این ترکیب، جذب ماکزیمم (λ_{max}) ناحیه‌ی مرئی در ۳۸۵ nm مشاهده می‌گردد (طیف ۵-۷).

نتایج آنالیز عنصری CHN مربوط به این ترکیب نیز مطابقت بسیار خوبی با مقادیر محاسبه شده دارد.

۲-۳ سنتز ۱-۴-۴-(متیل آمینو) فنیل آزو) فنیل) اتان-۱-اون (۱۰)

از واکنش پارا آمینو استوفنون با سدیم نیتريت در HCl رقیق و سپس واکنش با *N*-متیل آنیلین مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۴) رنگینه‌ی (۱۰) سنتز گردید (طرح ۲-۲).

در طیف FT-IR این ترکیب، نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H در ناحیه‌ی 3438 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار جذبی موجود در ناحیه‌ی 2924 cm^{-1} و 2854 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی در ناحیه‌ی 1666 cm^{-1} ارتعاش کششی پیوند گروه کربونیل C=O و نوار جذبی در ناحیه‌ی 1593 cm^{-1} و 1495 cm^{-1} ارتعاشات کششی پیوند C=C حلقه‌ی آروماتیک را نشان می‌دهد. همچنین نوار جذبی موجود در ناحیه‌ی 1105 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-N می‌باشد (طیف ۵-۸).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ۲/۶ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به گروه متیل متصل به کربونیل و قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ۳/۷ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به گروه متیل متصل به NH می‌باشد. قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ۷/۱ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مربوط به N-H و قله‌های موجود در نواحی ۷/۴ ppm تا ۸ ppm مربوط به هیدروژن‌های حلقه‌های آروماتیک می‌باشد (طیف ۵-۹).

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ۲۲/۶۵ ppm مربوط به کربن گروه متیل متصل به NH و قله موجود در ناحیه‌ی ۳۳ ppm مربوط به کربن گروه متیل متصل به کربونیل می‌باشد. قله‌های موجود در نواحی ۱۱۷/۵ ppm تا ۱۹۷/۴ ppm مربوط به کربن‌های حلقه‌های آروماتیک می‌باشد. در این ترکیب وجود ده قله مورد انتظار بوده و ده قله نیز در طیف ۵-۱۰ مشاهده می‌گردد.

در طیف UV-Vis این ترکیب، جذب ماکزیمم (λ_{max}) ناحیه‌ی مرئی در ۳۷۰ nm مشاهده می‌گردد (طیف ۵-۱۱).

نتایج آنالیز عنصری CHN این ترکیب نیز مطابقت بسیار خوبی با مقدار محاسبه شده دارد.

۴-۲ سنتز ۴-(۴-متیل آمینو) فنیل آزو) بنزن سولفونیک اسید (۱۱)

این ترکیب از واکنش پار/ آمینوسولفونیک اسید با سدیم نیتريت در HCl رقیق و سپس افزودن *N*-متیل-آنیلین مطابق با روش ذکر شده در بخش (۴-۳) سنتز گردید طرح (۲-۲).

در طیف FT-IR این ترکیب نوار جذبی پهن موجود در ناحیه‌ی 3600 cm^{-1} تا 2400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند O-H سولفونیک اسید می‌باشد که با قله‌ی مربوط به ارتعاشات کششی پیوند N-H همپوشانی کرده است. نوار جذبی موجود در ناحیه‌ی 1606 cm^{-1} و 1433 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C حلقه‌ی آروماتیک بوده و نوار جذبی در ناحیه‌ی 1184 cm^{-1} و 1122 cm^{-1} ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند S=O را نشان می‌دهد (طیف ۵-۱۲).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ۲/۸ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به گروه متیل متصل به NH می‌باشد. قله‌ی مربوط به هیدروژن N-H در ناحیه‌ی ۷/۳ ppm ظاهر شده است و قله‌های موجود در نواحی ۶/۶ ppm و ۷/۷ ppm با مجموع سطح زیر پیک هشت پروتون مربوط به هیدروژن‌های موجود در حلقه‌های آروماتیک می‌باشند (طیف ۵-۱۳).

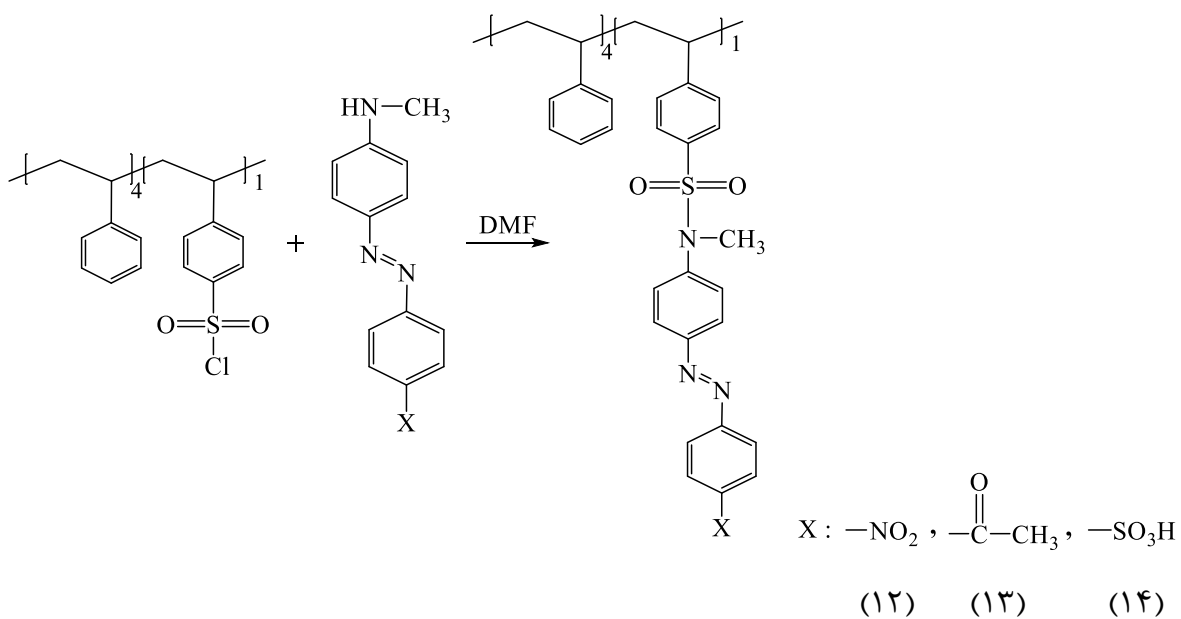
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، قله‌ی موجود در ناحیه‌ی ۲۹/۸ ppm مربوط به کربن گروه متیل بوده و قله‌های موجود در نواحی ۱۱۱/۸ ppm تا ۱۵۳ ppm مربوط به کربن‌های حلقه‌های آروماتیک می‌باشد. در این ترکیب وجود نه قله مورد انتظار بوده و تعداد نه قله نیز در طیف (۵-۱۴) مشاهده می‌شود.

در طیف UV-Vis این ترکیب، جذب ماکزیمم (λ_{max}) ناحیه‌ی مرئی در ۴۱۵ nm مشاهده می‌گردد (طیف ۵-۱۵).

نتایج آنالیز عنصری CHN ترکیب مورد نظر مطابقت مقادیر اندازه‌گیری شده با مقدار محاسبه شده را نشان می‌دهد.

۵-۲ واکنش پلی‌استایرن کلروسولفون‌دار (۴) با رنگینه‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ و تشکیل پلیمرهای ۱۲، ۱۳ و ۱۴

از واکنش بین پلی‌استایرن کلروسولفون‌دار (۴) با رنگینه‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ در حضور حلال DMF طبق شرایط ذکر شده در بخش ۳-۵، پلیمرهای ۱۲، ۱۳ و ۱۴ تهیه شدند (طرح ۲-۳).



طرح ۲-۳: تهیه‌ی پلیمرهای ۱۲، ۱۳ و ۱۴

۲-۵-۱ شواهد طیفی پلیمر (۱۲)

در طیف FT-IR این ترکیب، نوار جذبی موجود در نواحی 2924 cm^{-1} و 2854 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H می‌باشد. نوار جذبی ارتعاشات کششی پیوند C=C حلقه‌های آروماتیک در ناحیه 1593 cm^{-1} و 1435 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی موجود در نواحی 1504 cm^{-1} و 1333 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند N=O می‌باشد. نوار جذبی ظاهر شده در نواحی 1385 cm^{-1} و 1195 cm^{-1} ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند S=O را نشان می‌دهد (طیف ۵-۱۶).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، قله‌ی موجود در ناحیه‌ی $3/7\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به نیتروژن می‌باشد. قله‌های موجود در نواحی $1/07\text{ ppm}$ و $3/15\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک می‌باشند. هیدروژن‌های مربوط به حلقه‌های آروماتیک نیز در نواحی $6/4\text{ ppm}$ تا $8/3\text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند (طیف ۵-۱۷).

در طیف UV-Vis این ترکیب، جذب ماکزیمم (λ_{max}) ناحیه‌ی مرئی در 397 nm مشاهده می‌گردد (طیف ۵-۱۸).

آنالیز حرارتی TGA این ترکیب نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای 100°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 210°C صورت گرفته است (جدول ۳-۴). ۷۰٪ از جرم پلیمر تا دمای 400°C کاهش یافته است که با توجه به نمودار DTG بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 380°C صورت گرفته است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۸۴٪ از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است (نمودار ۵-۱).

نتایج آنالیز عنصری CHN ترکیب مورد نظر مطابقت مقادیر اندازه‌گیری شده با مقادیر محاسبه شده را نشان می‌دهد.

۲-۵-۲ شواهد طیفی پلیمر (۱۳)

در طیف FT-IR این ترکیب، نوار جذبی موجود در ناحیه‌ی 2922 cm^{-1} و 2852 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوار جذبی موجود در ناحیه‌ی 1676 cm^{-1} ارتعاشات کششی گروه کربونیل C=O را نشان می‌دهد. نوار جذبی موجود در نواحی 1599 cm^{-1} و 1462 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C حلقه‌ی آروماتیک می‌باشد. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوند S=O در ناحیه‌ی 1392 cm^{-1} و 1163 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. نوار جذبی موجود در ناحیه‌ی 1117 cm^{-1} ارتعاشات کششی پیوند C-N را نشان می‌دهد طیف (۵-۱۹).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، قله‌ی موجود در ناحیه‌ی $3/7\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به نیتروژن و قله‌ی موجود در ناحیه‌ی $3/4\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به گروه متیل متصل به کربونیل می‌باشد. قله‌های موجود در نواحی $1/1\text{ ppm}$ و $2/8\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک زنجیره‌ی پلیمر بوده و هیدروژن‌های آروماتیک در نواحی $6/5$ تا $8/4\text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند (طیف ۵-۲۰).

در طیف UV-Vis این ترکیب، جذب ماکزیمم (λ_{max}) ناحیه‌ی مرئی در 396 nm مشاهده می‌گردد (طیف ۵-۲۱).

آنالیز حرارتی TGA این ترکیب نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای 105°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 230°C صورت گرفته است (جدول ۳-۶). ۷۵٪ از جرم پلیمر تا دمای 400°C کاهش یافته است که با توجه به نمودار DTG بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 375°C صورت گرفته است. همچنین با توجه به نمودار، ۸۲٪ از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است (نمودار ۵-۲).

نتایج آنالیز عنصری ترکیب مورد نظر مطابقت مقادیر اندازه‌گیری شده با مقادیر محاسبه شده را نشان

می‌دهد.

۲-۵-۳ شواهد طیفی پلیمر (۱۴)

در طیف FT-IR این ترکیب، نوار جذبی موجود در ناحیه‌ی 2924 cm^{-1} و 2852 cm^{-1} ارتعاشات کششی پیوند C-H را نشان می‌دهد. نوار جذبی موجود در نواحی 1606 cm^{-1} و 1452 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C حلقه‌ی آروماتیک می‌باشد. نوارهای جذبی موجود در نواحی 1404 cm^{-1} و 1120 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند S=O و نوارهای جذبی نواحی 1227 cm^{-1} و 1178 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند S=O اسیدی می‌باشد. ارتعاش کششی پیوند C-N نیز در ناحیه‌ی 1036 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی موجود در ناحیه‌ی 673 cm^{-1} ارتعاش کششی پیوند S-O را نشان می‌دهد (طیف ۵-۲۲).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، قله‌ی موجود در ناحیه‌ی $3/7\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به گروه متیل می‌باشد. قله‌های موجود در ناحیه‌ی $1/2\text{ ppm}$ و 3 ppm مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک زنجیره‌ی پلیمر بوده و قله‌های مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک در نواحی $6/4\text{ ppm}$ تا $8/3\text{ ppm}$ مشاهده می‌شوند (طیف ۵-۲۳).

در طیف UV-Vis این ترکیب، جذب ماکزیمم (λ_{max}) ناحیه‌ی مرئی در 409 nm مشاهده می‌گردد

(طیف ۵-۲۴).

آنالیز حرارتی TGA این ترکیب، کاهش وزن ۵٪ را در دمای 170°C و کاهش وزن ۱۰٪ را در

دمای 270°C نشان می‌دهد (جدول ۳-۸). ۶۵٪ از جرم پلیمر تا دمای 430°C کاهش یافته است که با

توجه به نمودار DTG بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 380°C صورت گرفته است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۷۴٪ از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است (نمودار ۵-۳).

نتایج آنالیز عنصری CHN ترکیب مورد نظر مطابقت مقادیر اندازه‌گیری شده با مقادیر محاسبه شده را نشان می‌دهد.

۲-۶ نتیجه‌گیری

رنگینه‌های آزوپی از مهمترین گروه رنگینه‌های آلی به شمار می‌روند که به دلیل مزایا و کاربردهای فراوان بسیار مورد توجه بوده و امروزه به طور گسترده‌ای تهیه شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پژوهش رنگینه‌های جدید آزوپی تهیه و از واکنش آن‌ها با پلی‌استایرن کلرو سولفون‌دار، پلی‌استیرن رنگی تولید شد. پلیمرهای رنگی حاصل، ترکیباتی مقاوم می‌باشند چرا که اتصال کروموفور به پلیمر از طریق پیوند کوالانسی صورت گرفته و چنین اتصالی موجب می‌شود که رنگینه هیچ‌گاه پلیمر را ترک نکند. بنابراین، این دسته از ترکیبات می‌توانند در صنعت و زندگی روزمره دارای اهمیت ویژه‌ای باشند و در صنایع مختلفی مانند صنایع پلاستیک و فیبر مورد استفاده قرار گیرند.

۲-۷ آینده نگری

با توجه به اینکه رنگینه‌های تهیه شده در این پروژه دارای یک سر الکترون‌دهنده ($-\text{NHCH}_3$) و یک سر الکترون‌کشنده ($-\text{NO}_2$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$) می‌باشند. این رنگینه‌ها و نیز پلیمرهای اصلاح شده با آن‌ها می‌توانند برای قطبش الکتریکی و بررسی خاصیت نوری غیرخطی (NLO) در آن‌ها مورد بررسی قرار گیرند. به دلیل اتصال کوالانسی کروموفورها به زنجیره‌ی پلیمری زمان استراحت طولانی‌تر پلیمرهای NLO حاصل نسبت به زمان استراحت رنگینه‌های مونومری قابل پیش‌بینی می‌باشد.

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱ دستگاه‌ها

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

طیف‌های مادون قرمز FT-IR به وسیله دستگاه Rayleigh 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 وزن‌سنجی حرارتی TGA پلیمرها به وسیله دستگاه METTLER توسط بخش آنالیز دستگاهی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام گرفته است.

آنالیز عنصری CHN نمونه‌ها به وسیله دستگاه Elementar توسط بخش آنالیز دستگاهی پارک علم و فناوری استان سمنان اندازه‌گیری شده است.

طیف UV-Vis ترکیبات به وسیله دستگاه Perkin Elmer دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شده است. نقطه ذوب مواد به وسیله دستگاه bamstead دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شده است.

۳-۲ مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده از شرکت تجاری Merck خریداری و مورد استفاده قرار گرفته است.

۳-۳ تهیهی پلی استایرن کلروسولفون دار (۴)

مقدار ۰/۵ میلی لیتر (۷/۵ میلی مول) کلروسولفونیک اسید در یک بالن ۲۵ میلی لیتری ریخته شده و بالن در حمام یخ تا دمای 5°C سرد شد. سپس مقدار ۱ گرم (۱۰ میلی مول) پلی استایرن در حلال کلروفرم حل شده و قطره قطره به بالن حاوی اسید اضافه شد. محلول به مدت ۱ ساعت در دمای 50°C تحت رفلکس هم زده شد. در مرحلهی دوم مقدار ۰/۵۴۶ میلی لیتر (۷/۵ میلی مول) تیونیل کلرید به محلول اضافه گردید و در همان دما تحت رفلکس به مدت ۱ ساعت دیگر هم زده شد. سپس مخلوط واکنش پس از سرد شدن تا دمای اتاق به وسیلهی قیف بوخنر صاف گردید و با آب یخ شستشو داده شد تا خنثی شد. (خنثی شدن به وسیلهی کاغذ pH کنترل شد، سپس در آون خلاء در دمای 80°C قرار گرفت تا وزن آن ثابت شد [۳۸].

مشخصات طیفی

FT-IR (KBr): 2927, 2858, 1591, 1487, 1375, 1171 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6): 7.4 (br, 24H, H-Ar), 6.5 (br, 24H, H-Ar), 3 (br, 11H, CH), 1 (br, 20H, CH_2) ppm.

جدول ۱-۳ آنالیز عنصری پلی استایرن کلرو سولفونیک اسید

آنالیز عنصری	C (%)	H (%)	S (%)
محاسبه شده	۵۴/۵۳	۴/۵۸	۱۶/۳۸
تجربی	۵۴/۱۳	۴/۴۹	۱۶/۲۲

جدول ۳-۲ آنالیز عنصری پلی استایرن کلروسولفون دار

آنالیز عنصری	C (%)	H (%)	S (%)
محاسبه شده	۵۳/۴۱	۴/۳۷	۱۶/۰۴
تجربی	۵۴/۰۱	۴/۳۱	۱۶/۵۳

۳-۴ تهیه رنگینه‌های ۹، ۱۰ و ۱۱

مقدار ۲ میلی‌مول از آنیلین‌های ۵، ۶ یا ۷ در ۴ میلی‌لیتر HCl حل شده و با افزایش ۴ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق شد. بالن حاوی محلول در حمام یخ قرار گرفته و تا دمای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد سرد شد. سپس به آن قطره قطره محلول سدیم نیتريت (۰/۲ گرم در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر) افزوده گردید تا محلول دی‌آزودار شود. پایان واکنش دی‌آزودار شدن به وسیله‌ی محلول چسب نشاسته و KI کنترل شد. در ظرف دیگری ۲ میلی‌مول *N*-متیل‌آنیلین با ۴ میلی‌لیتر محلول سود ۱۰٪ مخلوط و با ۵ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق شد. محلول دی‌آزودار شده به محلول *N*-متیل‌آنیلین اضافه گردید، رنگ پدیدار شده نشانه‌ی تشکیل رنگینه‌ی مورد نظر می‌باشد. pH محلول به وسیله‌ی کاغذ pH و افزایش قطره قطره محلول سود ۱۰٪ تا رسیدن به حالت اسیدی ضعیف کنترل گردید. رسوب حاصل توسط قیف بوختر صاف و با آب مقطر شستشو داده شده و سپس به وسیله‌ی اتانول یا متانول نوبلور شد.

۳-۴-۱ رنگینه‌ی ۹:

بهره‌ی واکنش ۹۲٪

حلال نوبلور: اتانول

فام: قرمز

نقطه ذوب ۱۱۴-۱۱۷°C

مشخصات طیفی

FT-IR (KBr): 3413, 2922, 2854, 1593, 1431, 1383, 1334, 1103 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$, (300 MHz, CDCl_3): 8.3 (d, 2H, H-Ar), 7.7 (d, 2H, H-Ar), 7.5 (m, 4H, H-Ar), 7.2 (t, 1H, NH), 3.7 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, (300 MHz, CDCl_3): 155, 145.6, 144.5, 129, 125, 124, 121, 117.9(C-Ar) 33.5 (CH_3) ppm.

UV-Vis ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (λ_{max}): 385 nm.

جدول ۳-۳: آنالیز عنصری رنگینه‌ی ۹ ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$)

H (%)	N (%)	C (%)	آنالیز عنصری
۴/۷۲	۲۱/۸۶	۶۰/۹۳	محاسبه شده
۳/۲۴	۲۱/۹۵	۶۰/۳۸	تجربی

۲-۴-۳ رنگینه‌ی ۱۰

بهره‌ی واکنش: ۹۳٪

حلال نوبلور: متانول

فام: نارنجی

نقطه ذوب ۷۱-۷۵°C

مشخصات طیفی

FT-IR (KBr): 3438, 2924, 2854, 1666, 1593, 1495, 1105 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$, (300MHz, CDCl_3): 8 (d, 2H, H-Ar), 7.6 (d, 2H, H-Ar), 7.5(m, 4H, H-Ar), 7.2 (t, 1H, NH), 3.7 (s, 3H, CH_3), 2.6 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, (300 MHz, CDCl_3): 197, 153, 144, 134, 129, 124, 121, 117(C-Ar), 33 (CH_3), 26 (CH_3) ppm.

UV-Vis ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (λ_{max}): 370 nm.

جدول ۳-۴: آنالیز عنصری رنگینه ی ۱۰ ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$)

H (%)	N (%)	C (%)	آنالیز عنصری
۵/۹۷	۱۶/۵۹	۷۱/۱۳	محاسبه شده
۴/۰۱	۱۶/۶۹	۷۱/۳۶	تجربی

۳-۴-۳ رنگینه ی ۱۱

بهره ی واکنش: ۸۸٪

حلال نوبلور: اتانول

فام: قرمز تیره

نقطه ذوب: $254-257^\circ\text{C}$

مشخصات طیفی

FT-IR (KBr): 3406, 2927, 1606, 1433, 1184, 1122, 1039, 633 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$, (300MHz, DMSO- d_6): 7.7 (m, 6H, H-Ar), 7.3 (t, 1H, NH), 6.7 (d, 2H, H-Ar), 2.8 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$, (300 MHz, DMSO- d_6): 153, 152, 149, 143, 127, 125, 121, 111 (C-Ar) 29.8 (CH_3) ppm.

UV-Vis ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (λ_{max}): 415 nm.

جدول ۳-۵: آنالیز عنصری رنگینه‌ی ۱۱ ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{SO}_3$)

S (%)	H (%)	N (%)	C (%)	آنالیز عنصری
۱۱	۴/۵۰	۱۴/۴۲	۵۳/۶۰	محاسبه شده
۱۱/۵۶	۳/۵۵	۱۳/۴۲	۵۴/۰۷	تجربی

۳-۵ واکنش پلی استایرن کلروسولفونیل دار با رنگینه‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ (تهیه‌ی پلیمرهای ۱۲، ۱۳ و

۱۴)

مقدار ۰/۱ گرم پلی استایرن کلروسولفونیل دار (۴) در یک بالن ۲۵ میلی لیتری ریخته و مقدار ۶ میلی لیتر حلال DMF به آن اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای 80°C هم زده شد (مخلوط واکنش به صورت ژله‌ای در آمده و کاملاً حل نمی‌شود). سپس مقدار (۱ میلی مول) از رنگینه‌ی ۹، ۱۰ یا ۱۱ به محلول اضافه شد. پس از افزایش ۰/۱ میلی لیتر تری اتیل آمین مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای 80°C تحت رفلکس هم زده شد. پس از رسیدن به دمای محیط، مخلوط واکنش به وسیله قیف بوختر صاف، و به وسیله‌ی اتانول شستشو داده شد.

۳-۵-۱ پلیمر ۱۲

مشخصات طیفی

FT-IR (KBr): 2924, 2854, 1593, 1485, 1385, 1333, 1105 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$, (300MHz, DMSO- d_6): 8.3 - 7.7 (m, 10H, H-Ar), 7.7 - 6.5 (br, 23H, H-Ar), 3.7 (s, 3H, CH_3), 3.1 (m, 5 H, CH), 1 (m, 12H, CH_2) ppm.

UV-Vis (DMF) (λ_{max}): 397 nm.

جدول ۳-۶: آنالیز حرارتی پلیمر (۱۲)

بازده کربن در 600°C	T_{10} ($^\circ\text{C}$)	T_5 ($^\circ\text{C}$)
٪ ۱۶	۲۱۰	۱۰۰

جدول ۳-۷: آنالیز عنصری پلیمر (۱۲)

S (%)	H (%)	N (%)	C (%)	آنالیز عنصری
۱۲/۵۵	۴/۹۱	۴/۸۷	۵۷/۴۸	محاسبه شده
۱۲/۸۱	۵/۱۸	۵/۸۵	۶۰/۰۰	تجربی

۳-۵-۲ پلیمر ۱۳

مشخصات طیفی

FT-IR (KBr): 2922, 2852, 1676, 1599, 1462, 1392, 1163, 1117 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$, (300MHz, DMSO- d_6): 8.4 - 7.4 (m, 12H, H-Ar), 7.4 - 6 (m, 23H, H-Ar), 3.7 (s, 3H, CH_3), 3 (s, 3H, CH_3), 2.8 (s, 5H, CH), 1.1 (m, 10H, CH_2) ppm.

UV-Vis (DMF) (λ_{max}): 396 nm.

جدول ۳-۸: آنالیز حرارتی پلیمر (۱۳)

بازده کربن در 600°C	T_{10} ($^{\circ}\text{C}$)	T_5 ($^{\circ}\text{C}$)
٪ ۱۸	۲۳۰	۱۰۵

جدول ۳-۹: آنالیزعنصری پلیمر (۱۳)

S (%)	H (%)	N (%)	C (%)	آنالیز عنصری
۱۲/۵۸	۵/۱۹	۳/۶۷	۵۹/۷۲	محاسبه شده
۱۲/۴۹	۵/۱۰	۴/۵۲	۶۱/۶۲	تجربی

۳-۵-۳ پلیمر ۱۴

مشخصات طیفی

FT-IR (KBr): 3440, 2924, 2852, 1606, 1452, 1404, 1120, 1227, 1178, 1036, 673 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$, (300MHz, DMSO- d_6): 8.3-7.3 (m, 10H, H-Ar), 7.3-6.3 (br, 23H, H-Ar), 3.7(m, 3H, CH₃), 3 (m, 5H, CH), 1.1 (m, 11H, CH₂) ppm.

UV-Vis (DMF) (λ_{max}): 409 nm.

جدول ۳-۱۰: آنالیز حرارتی پلیمر (۱۴)

بازده کربن در 600°C	T_{10} ($^{\circ}\text{C}$)	T_5 ($^{\circ}\text{C}$)
٪ ۲۶	۲۷۰	۱۷۰

جدول ۳-۱۱: آنالیز عنصری پلیمر (۱۴)

S (%)	H (%)	N (%)	C (%)	آنالیز عنصری
۱۴/۸۹	۴/۸۵	۳/۵۵	۵۵/۷۸	محاسبه شده
۱۴/۷۸	۴/۸۶	۳/۰۱	۵۶/۵۷	تجربی

منابع

1. Gürses, A., Açıkıldız, M., Güneş, K., Gürses, M. S. (2016) “Dyes and pigments: their structure and properties” *Dyes & Pig*, pp 13-29.
2. Ronthon, R. N. (2012) “Pigment and nanopigment dispersion technologies” Ismithers Rapra Publishing, Portland, Maine 04105 USA, pp 59.
3. Hossain, M. (2014), PhD. thesis “Investigation into cotton knit dyeing with reactive dyes to achieve right first time (RFT) shade” Bangladesh University of Textiles.
4. Singh, K., Singh, S., Taylor, J. A. (2002) “Monoazo disperse dyes part 1: synthesis, spectroscopic studies and technical evaluation of monoazo disperse dyes derived from 2-aminothiazoles” *Dyes & Pig*, 54, pp 189-200.
5. Miranda, P. C., Rodrigues, L. M., Gonçalves, M. S. T., Costa, S. P., Hrdina, R., Campos, A. M. (2001) “Synthesis, wash and light fastness of azo dyes derived from N, N-diethylanilines” *Adv. colour sci. tech*, 1462-4761. 4:1, pp 21-27.
6. حدادزاده حسن و رضوانی علی، (۱۳۸۶)، سنتز و شناسایی رنگدانه های جدید آزو مس (II) و روی (II)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۲، دوره ۶، ص ۹۳-۱۰۲.
7. Kadhier, A. F., Hanoon, H. D., Madlool, T. M. (2009), “Synthesis, Characterization of Complexes of Some Transition Elements with 4, 4-Bis (2, 4-Dihydroxy phenyl Azo)-O-Toluidine and Its Adsorption Studies in Carbon Kex Activation and some Ion Exchangers Resin” *Al-Mustansiriya J. Sci*, 20, pp 35-36.
8. STENGEL-RUTKOWSKI, B., METZ, H. J. (2001) “A new yellow azo pigment” *European coatings journal*, 3, pp 126-129.
9. Tawa, K., Kamada, K., Sakaguchi, T., Ohta, K. (2000) “Local environment dependence of photoinduced anisotropy observed in azo-dye-doped polymer films” *Polymer*, 41, pp 3235-3242.
10. Ishihara, N., Seimiya, T., Kuramoto, M., Uoi, M. (1986) “Crystalline syndiotactic polystyrene” *Macromolecules*, 19, pp 2464-2465.
11. Blyth, J., Hofmann, A. W. (1845) “Ueber das Styrol und einige seiner Zersetzungsproducte” *Gel. Lond. Chem. soci*, 53, pp 289-329.
12. El Hasri, S., Ray, B., Thierry, A., Guenet, J. M. (2004) “Solvent-induced organization of amorphous isotactic polystyrene” *Macromolecules*, 37, pp 4124-4129.
13. Poletto, M., Dettenborn, J., Zeni, M., Zattera, A. J. (2011) “Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour” *Waste Management*, 31, pp 779-784.

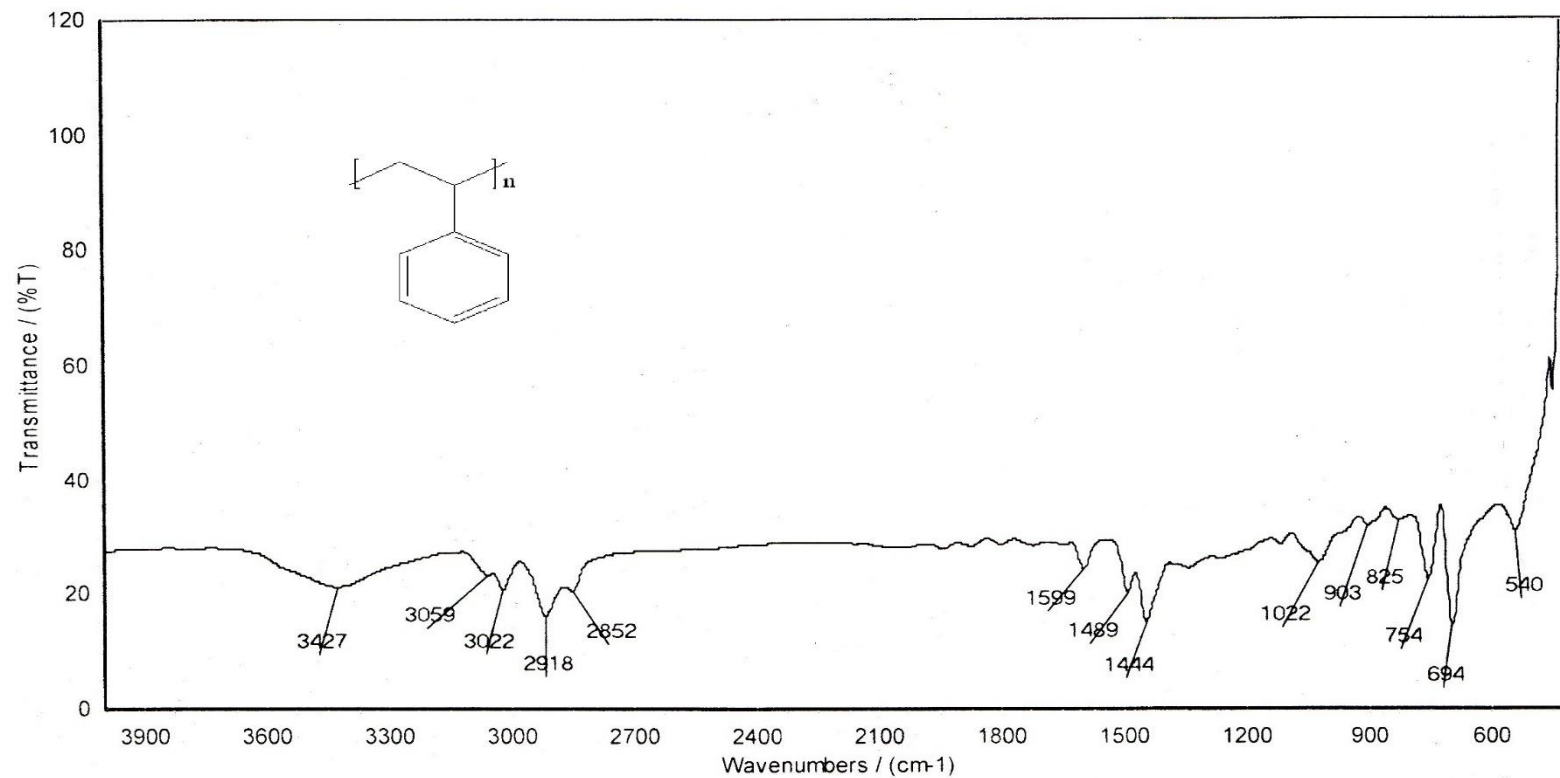
14. Gutiérrez, C., García, M. T., Gracia, I., de Lucas, A., Rodríguez, J. F. (2012) "Recycling of extruded polystyrene wastes by dissolution and supercritical CO₂ technology" *J. Mat. Cycl. Waste Manag*, 14, pp 308-316.
15. Achilias, D. S., Kanellopoulou, I., Megalokonomos, P., Antonakou, E., Lappas, A. A. (2007) "Chemical recycling of polystyrene by pyrolysis: potential use of the liquid product for the reproduction of polymer" *Macromol. Mat. Eng*, 292, pp 923-934.
16. Kim, J. S., Lee, W. Y., Lee, S. B., Kim, S. B., Choi, M. J. (2003) "Degradation of polystyrene waste over base promoted Fe catalysts" *Cat. Today*, 87, pp 59-68.
17. Ciliz, N. K., Ekinici, E., Snape, C. E. (2004) "Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene" *Waste management*, 24, pp 173-181.
18. Park, J. J., Park, K., Kim, J. S., Maken, S., Song, H., Shin, H., Choi, M. J. (2003) "Characterization of styrene recovery from the pyrolysis of waste expandable polystyrene" *Energy & fuels*, 17, pp 1576-1582.
19. Sułkowski, W. W., Wolińska, A., Szołtysik, B., Bajdur, W. M., Sułkowska, A. (2005) "Preparation and properties of flocculants derived from polystyrene waste" *Polymer degradation and stability*, 90, pp 272-280.
20. Bajdur, W. M., Sułkowski, W. W. (2003) "Application of modified wastes from phenol-formaldehyde resin and expanded polystyrene in sewage treatment processes" *Macromol. Symp*, WILEY-VCH Verlag, Vol. 202, No. 1, pp. 325-337.
21. Inagaki, Y., Kiuchi, S. (2001) "Converting waste polystyrene into a polymer flocculant for wastewater treatment" *J. Mat. Cycl. Waste Manag*, 3, pp 14-19.
22. Issam, A. M., Poh, B. T., Khalil, H. A., Lee, W. C. (2009) "Adhesion properties of adhesive prepared from waste polystyrene" *Journal of Polymers and the Environment*, 17, pp 165.
23. Atta, A. M., Al-Sabagh, A. M., Mayesour, N. E., Abdel-Azim, A. A. A. (1997) "Non-ionic surfactants from polystyrene waste for enhanced oil recovery" *Polym Recyc*, 3, pp 181-191.
24. Bekri-Abbes, I., Bayouhd, S., Baklouti, M. (2006) "Converting waste polystyrene into adsorbent: potential use in the removal of lead and cadmium ions from aqueous solution" *J. Polymers & Environment*, 14, pp 249-256.
25. Lovrien, R., Waddington, J. C. (1964) "Photoresponsive systems. I. Photochromic macromolecules" *J. America Chem. Soci*, 86, pp 2315-2322.
26. Ravve, A., Fitko, C. (1964) "Polymer formation through diazonium coupling" *J. Polymer Sci Part A: Polymer Chem*, 2, pp 1925-1940.

27. Kamogawa, H., Kato, M., Sugiyama, H. (1968) "Syntheses and properties of photochromic polymers of the azobenzene and thiazine series" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 6, pp 2967-2991.
28. Wang, X. (2017) "Azo Polymer Syntheses" *Azo Polymers*, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 57-115.
29. Kumar, G. S. (1992) "Azo Functional Polymers: Functional Group Approach in Macromolec" Technomic publishing company, Pennsylvania 17604 U.S.A, pp 141-153
30. Kumar, G. S., Neckers, D. C. (1989) "Photochemistry of azobenzene-containing polymers" *Chemical Reviews*, 89, pp 1915-1925.
31. Ikeda, T. (2003) "Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications" *J. Mat. Chem*, 13, pp 2037-2057.
32. Yu, Y., Ikeda, T. (2004) "Alignment modulation of azobenzene-containing liquid crystal systems by photochemical reactions" *J. Photochem. Photobio C: Photochem Review*, 5, pp 247-265.
33. Oliveira Jr, O. N., dos Santos Jr, D. S., Balogh, D. T., Zucolotto, V., Mendonça, C. R. (2005) "Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films" *Adv. Colloid. interface sci*, 116, pp 179-192.
34. ب. اکبری، م. ا. علیا، (۱۳۹۲)، بررسی مواد رنگزای آلی مورد استفاده در اسباببازی ها و روش های شناسایی، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، شماره ۳، ص ۳۷-۴۵.
35. Callahan, J., Kopeček, J. (2006) "Semitelechelic HPMA copolymers functionalized with triphenylphosphonium as drug carriers for membrane transduction and mitochondrial localization" *Biomacromolecules*, 7, pp 2347-2356.
36. Kim, K., Lee, M., Park, H., Kim, J. H., Kim, S., Chung, H. Kwon, I. C. (2006) "Cell-permeable and biocompatible polymeric nanoparticles for apoptosis imaging" *J. Americ Chem. Soci*, 128, pp 3490-3491.
37. Albert, W. H. (2002) "Synthesis of light harvesting polymers by RAFT methods" *Chemical Communications*, 19, pp 2276-2277.
38. Liu, D., Liu, J. (2014) "Converting waste expanded polystyrene into polymeric azo dyes containing the sulfonamide group" *J. Mat Cycl. Waste Manag*, 16, pp 557-565.

ضمائم

طیف‌های $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR

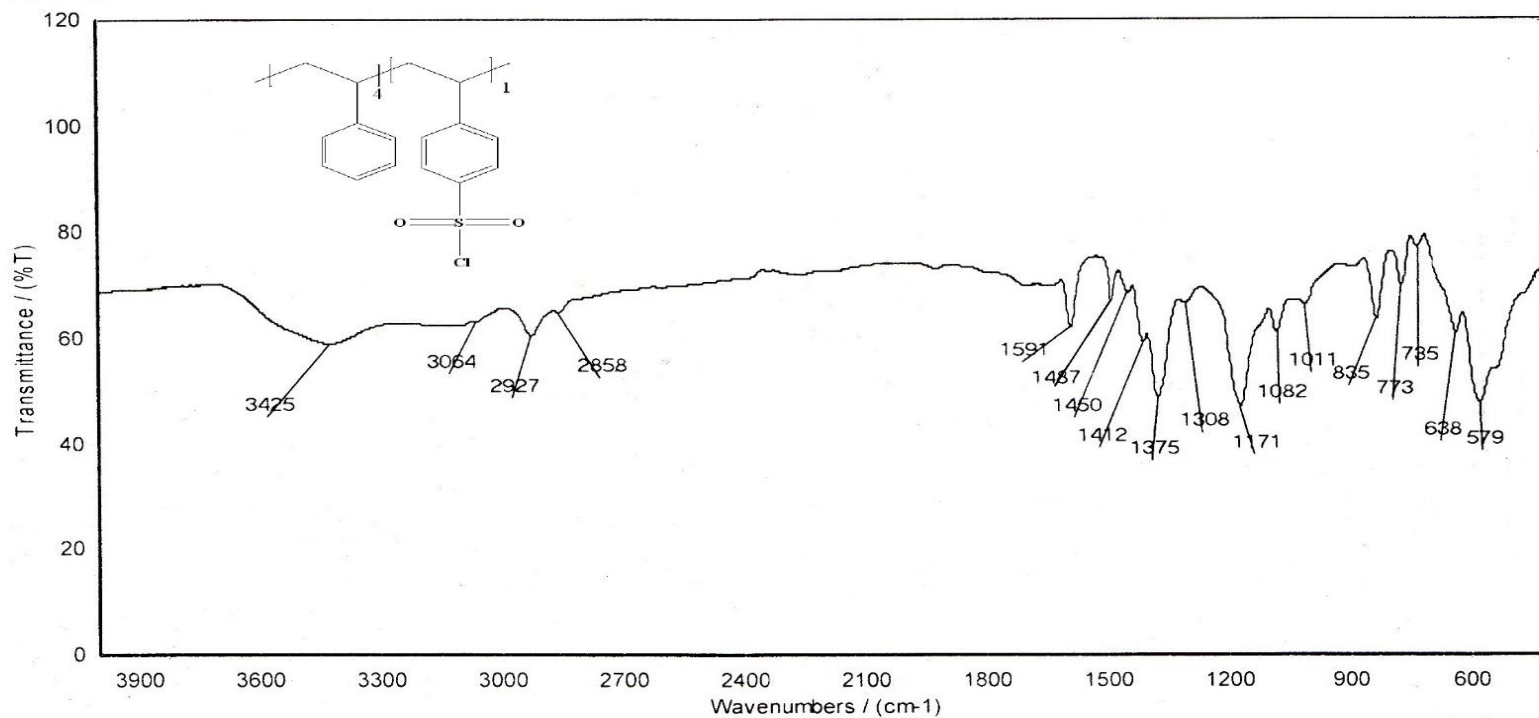
نمودارهای UV , TGA



Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

طیف ۱-۵ FT-IR پلی استایرن

— F-S-1.ASF
— F-S-1.ASF

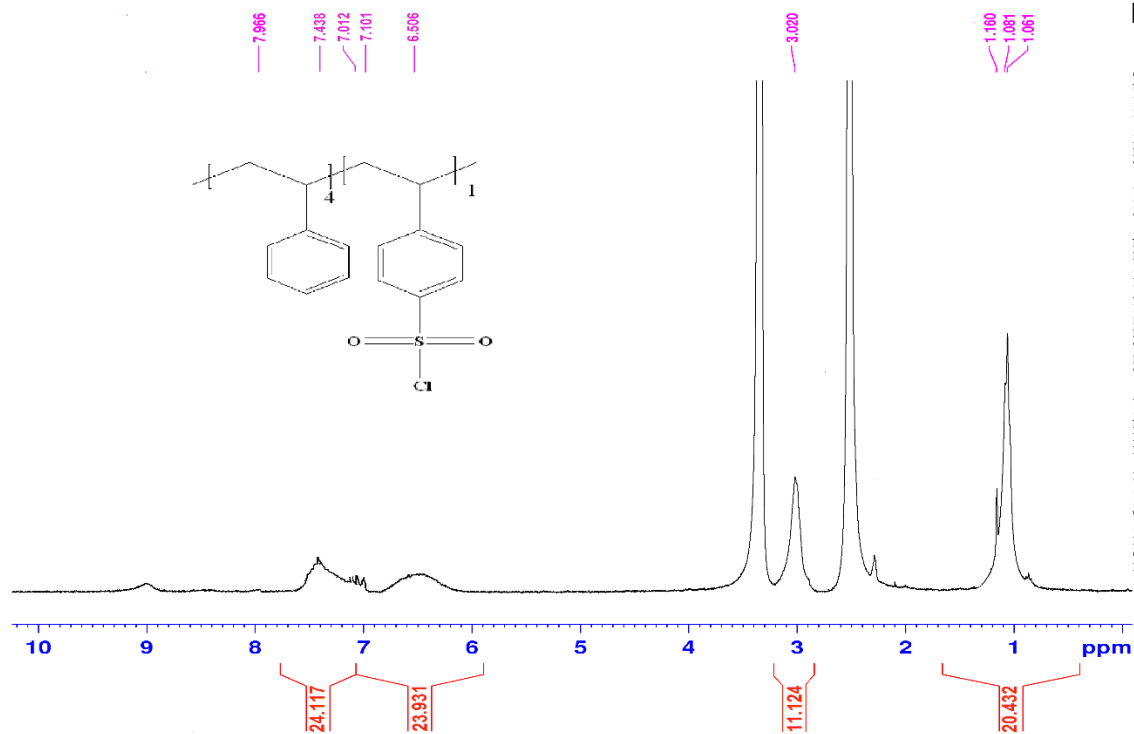


Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2001/12/31 4:57 F-S-1.ASF

طیف ۲-۵ FT-IR پلی استایرن کلروسولفون دار (۴)

F.S.2- REP1



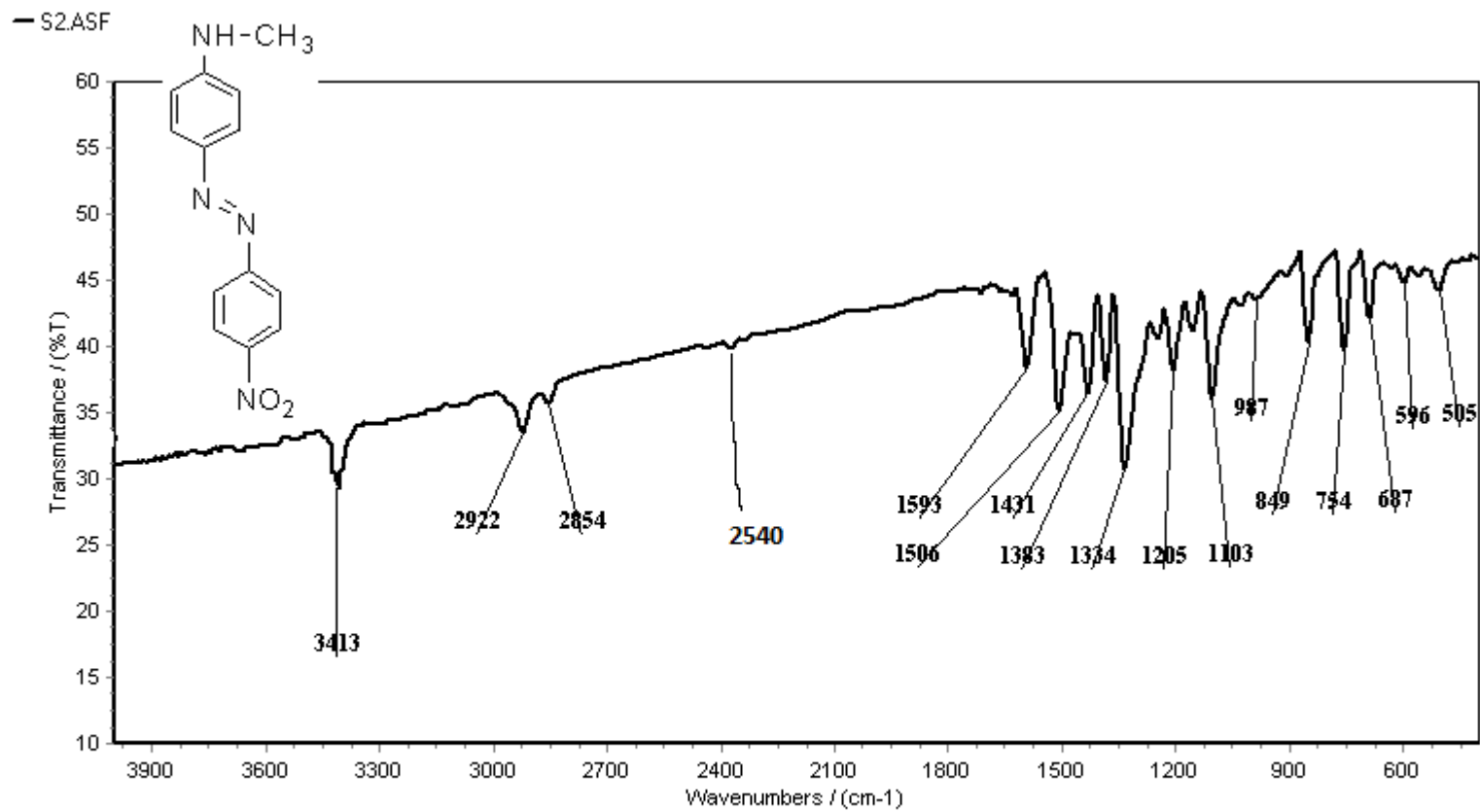
Current Data Parameters
NAME: Shahroud
EXPNO: 241
PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
Date: 20170419
Time: 10.05
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO BH-
PULPROG: zg30
TD: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 512
DS: 2
SWH: 6024.096 Hz
FIDRES: 0.091920 Hz
AQ: 5.4394879 sec
RG: 202
DW: 83.000 usec
DE: 6.50 usec
TE: 295.6 K
D1: 1.00000000 sec
TDO: 1

----- CHANNEL f1 -----
SFO1: 300.8484063 MHz
NUC1: 1H
P1: 15.00 usec
PLW1: 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI: 65536
SF: 300.8465480 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 0 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00

طیف ۳-۵ ¹H-NMR پلی استایرن کلروسولفون دار (۴)

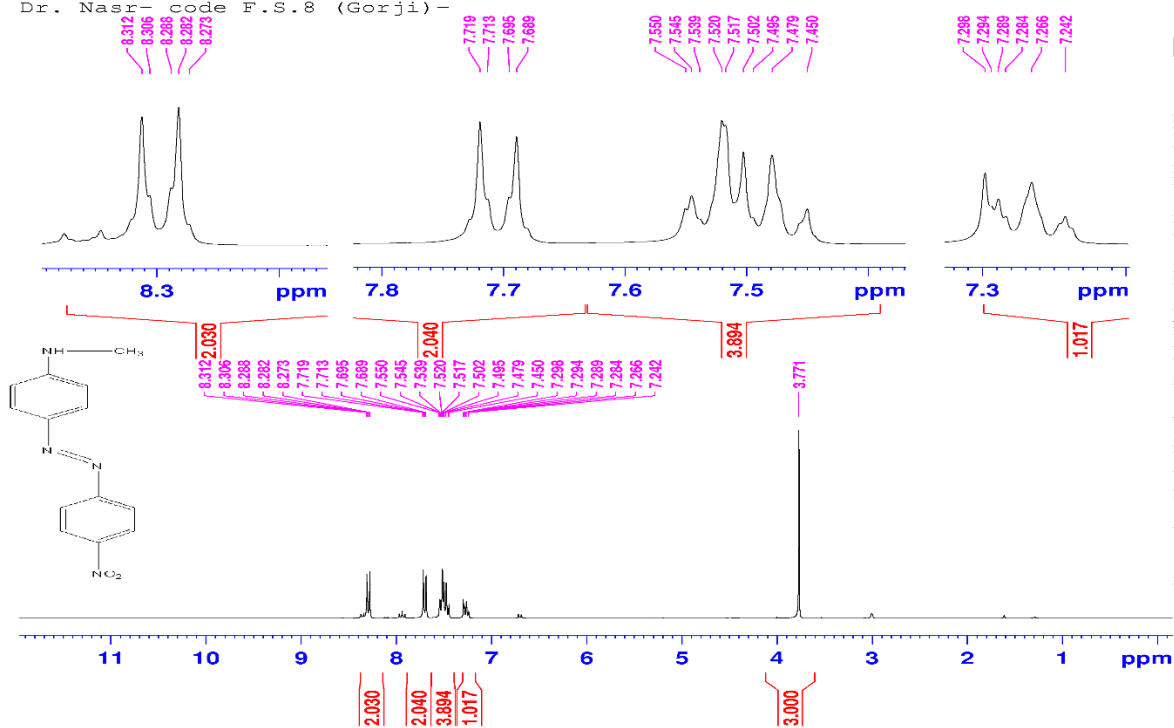


Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/2/14 11:49 S2.ASF

طیف ۴-۵ FT-IR رنگینه‌ی (۹)

Dr. Nasr- code F.S.8 (Gorji)-



Current Data Parameters
 NAME Shahroud
 EXPNO 1842
 PROCNO 1

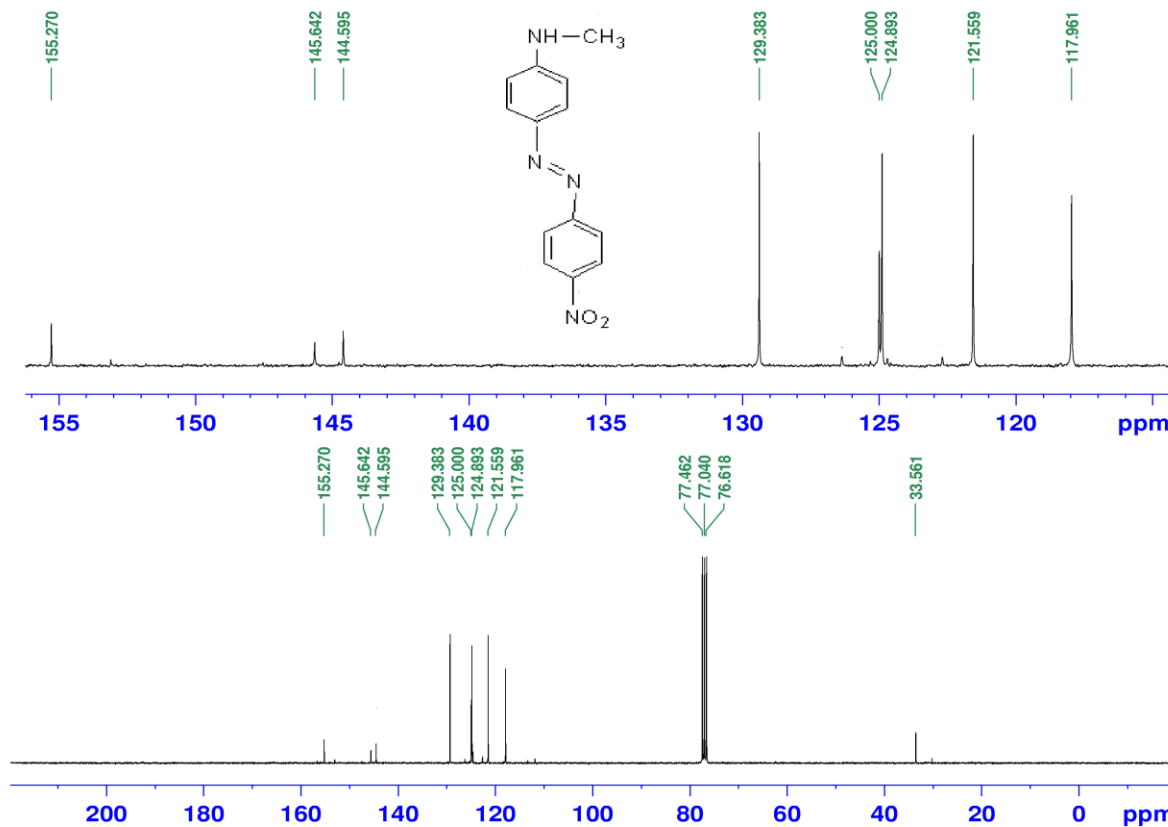
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20171110
 Time 17.27
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 2
 SWH 6009.615 Hz
 FIDRES 0.091699 Hz
 AQ 5.4329952 sec
 RG 181.36
 DW 83.200 usec
 DE 6.50 usec
 TE 295.4 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

----- CHANNEL f1 -----
 SFO1 300.8118576 MHz
 NUC1 1H
 P1 15.00 usec
 PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 300.8100000 MHz
 WDM EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

طیف ۵-۵ ¹H-NMR رنگینه‌ی (۹)

C13CPD- Dr. Nasr- code F.S.8 (Gorji)-



Current Data Parameters
NAME Shahroud
EXPNO 1812
PROCNO 1

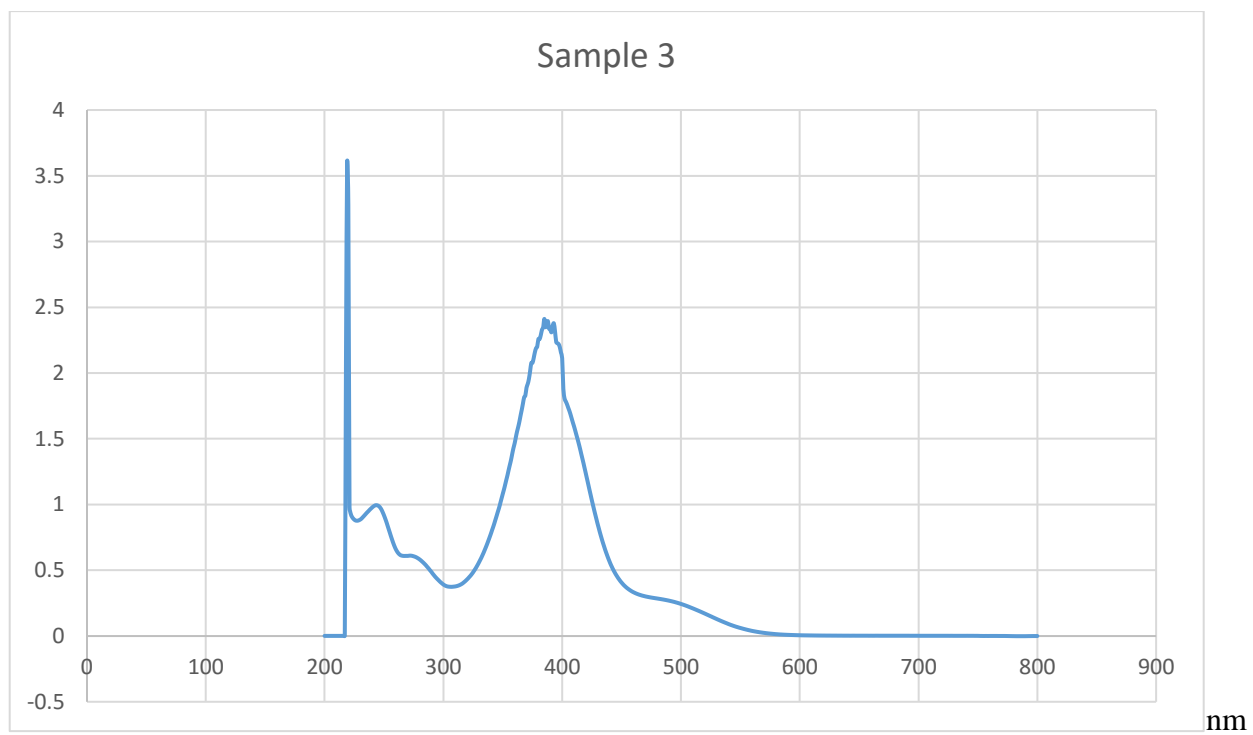
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171113
Time 21.43
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDC13
NS 4096
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DW 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 299.0 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLW1 30.00000000 W

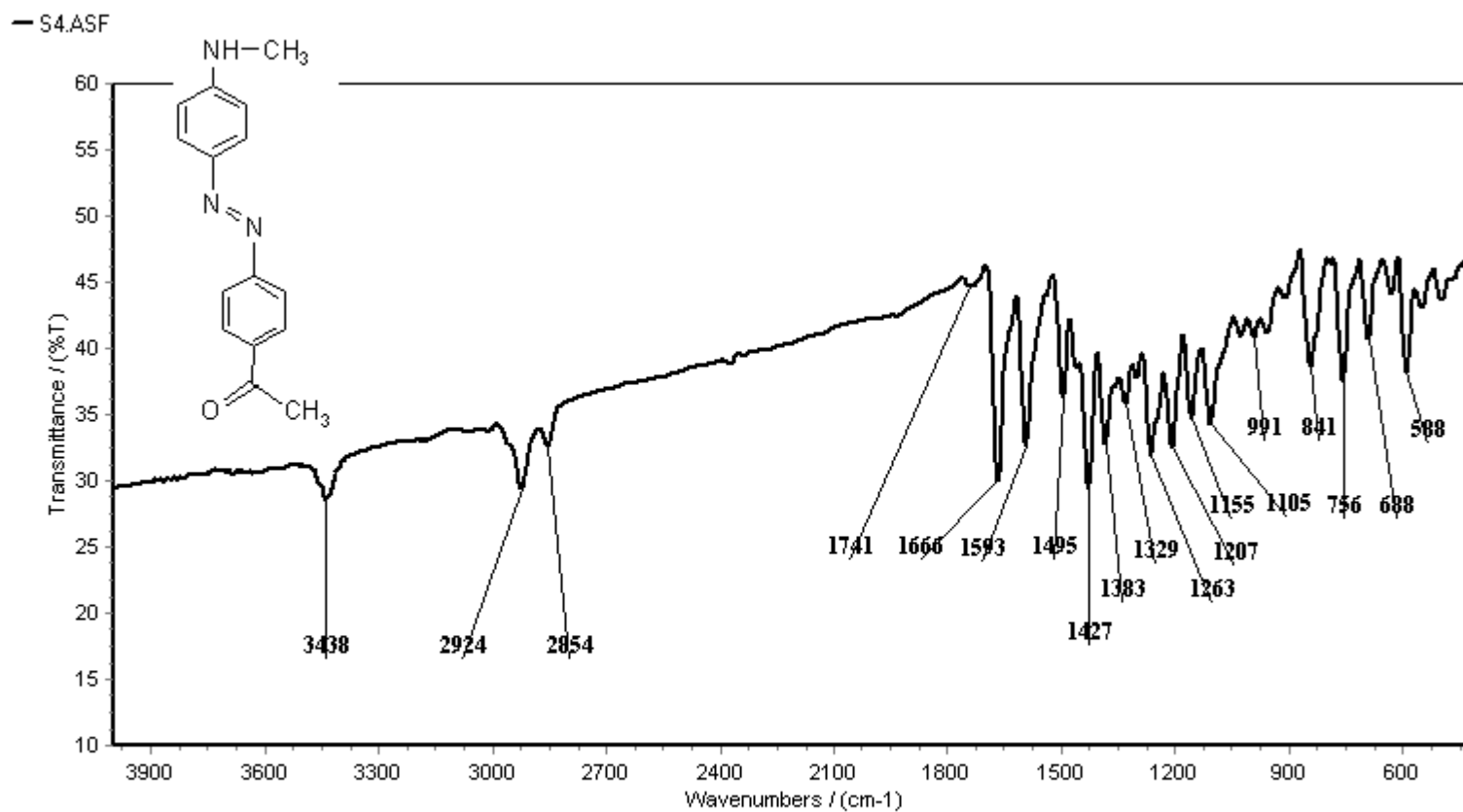
==== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
PCPD2 waltz16
PLW2 6.40000010 W
PLW12 0.17778000 W
PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

طیف ۶-۵ ^{13}C -NMR رنگینه‌ی (۹)



طیف ۷-۵ UV-Vis رنگینه‌ی (۹)

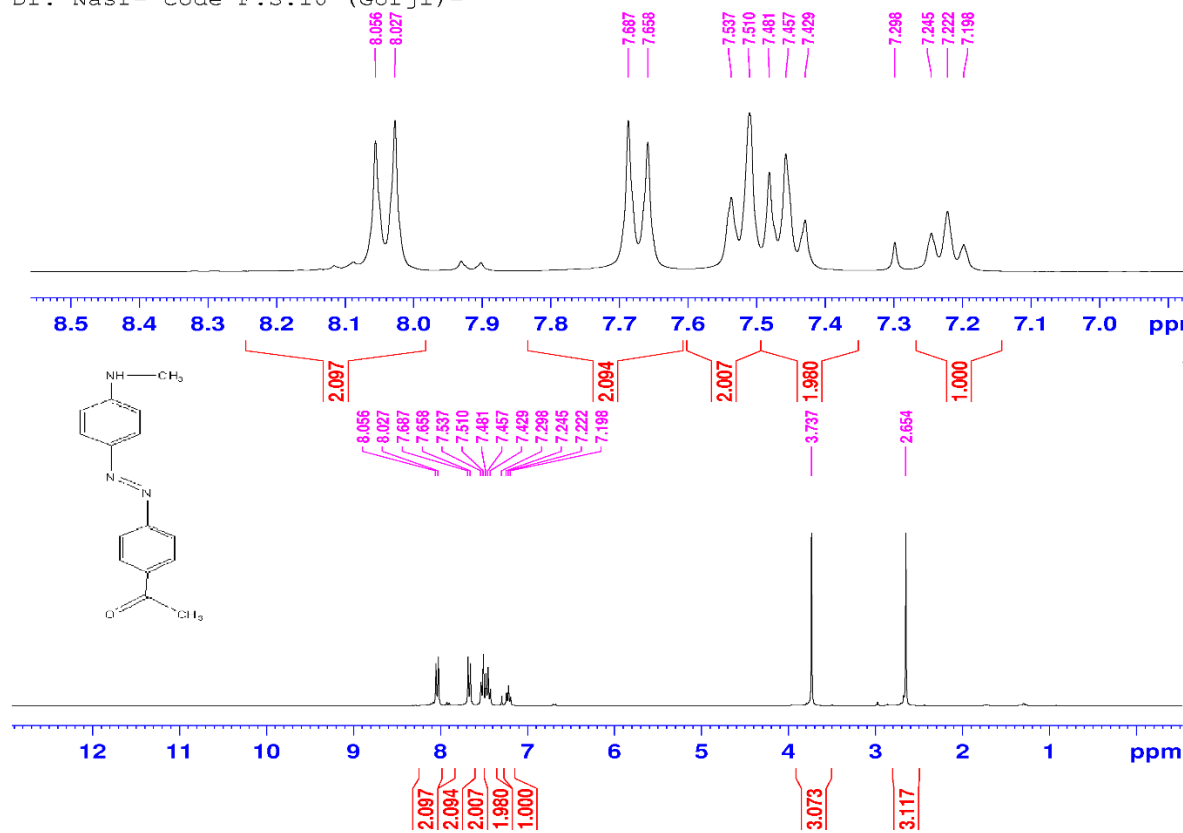


Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/2/14 12:22 S4.ASF

طیف ۸-۵ FT-IR رنگیندی (۱۰)

Dr. Nasr- code F.S.10 (Gorji)-



Current Data Parameters
NAME Shahroud
EXPNO 1844
PROCNO 1

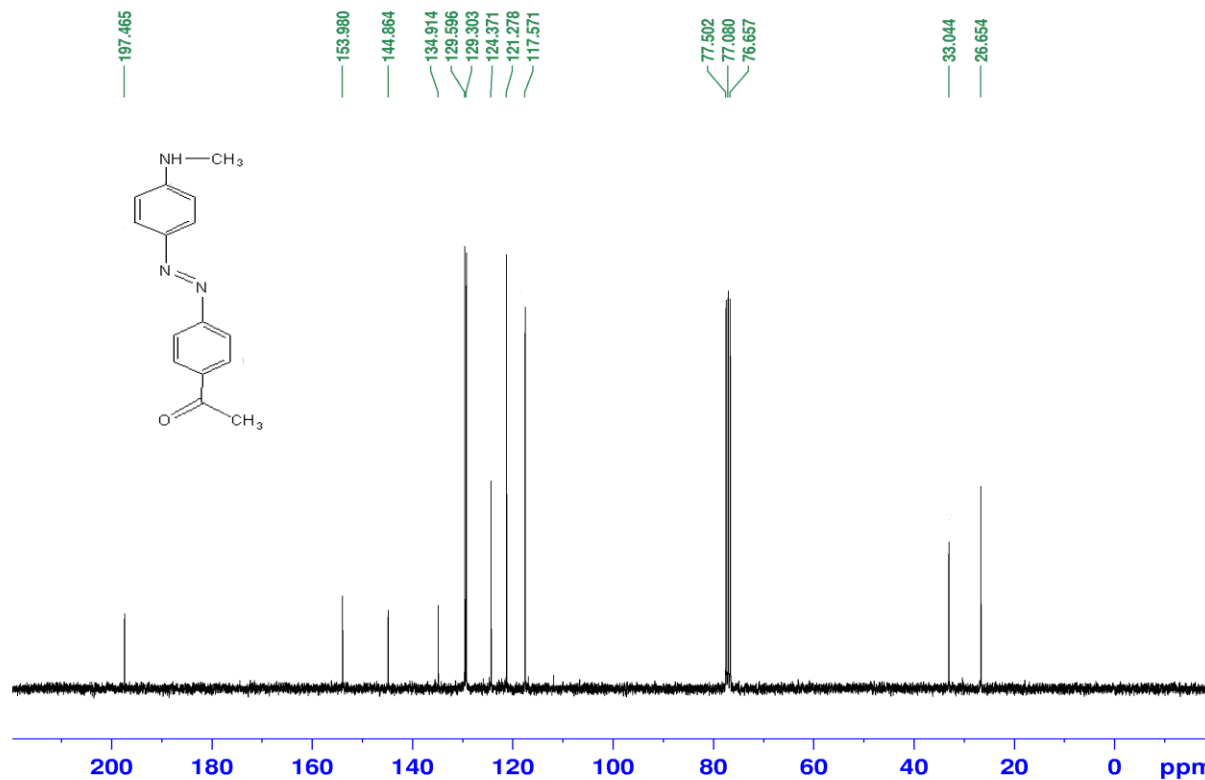
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171110
Time 17.43
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 32
DS 2
AQ 6009.615 Hz
FTDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 127.27
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
ST 65536
SF 300.8100000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

طیف ۹-۵ ¹H-NMR رنگینه‌ی (۱۰)

C13-Dr.Nasr- code F.s 10(sohrabi)-



Current Data Parameters
NAME Shahroud
EXPNO 212
PROCNO 1

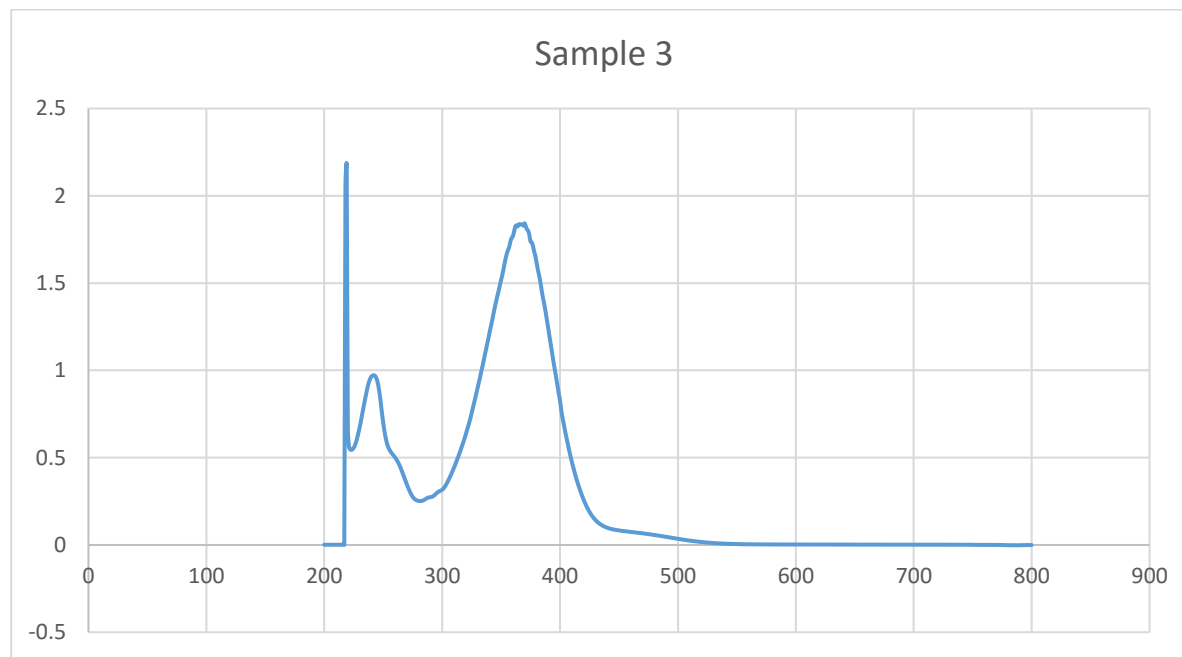
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171114
Time 11.49
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 272
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DW 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 296.0 K
D1 2.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLW1 30.0000000 W

==== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CPDPRG[2] waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLW2 6.40000010 W
PLW12 0.17778000 W
PLW13 0.14399999 W

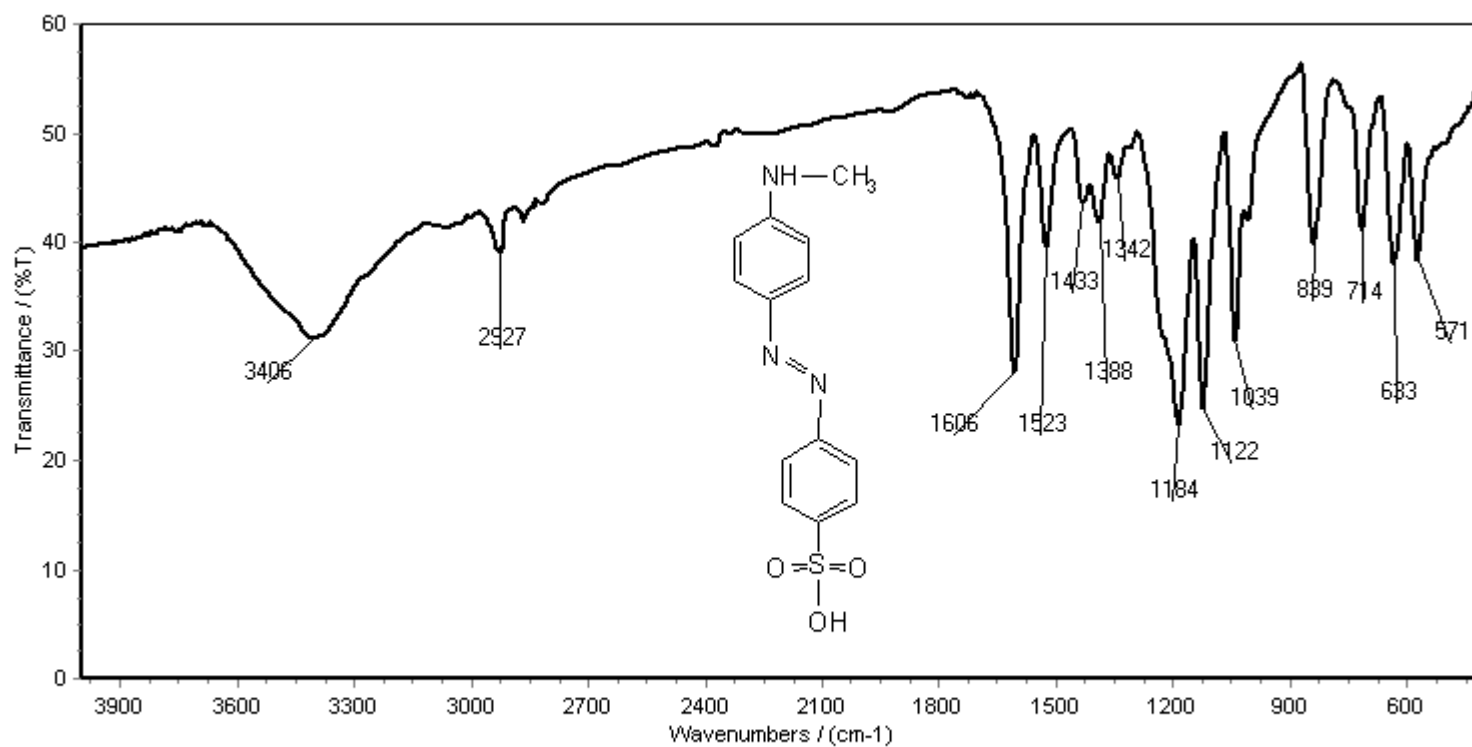
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

طیف ۱۰-۵ ¹³C-NMR رنگینه (۱۰)



(nm)

طیف ۱۱-۵ UV-Vis رنگینه‌ی (۱۰)



طيف ۱۲-۵ FT-IR رنگينهی (۱۱)

Dr. Nasr- code F.S 21 (Gorji)-

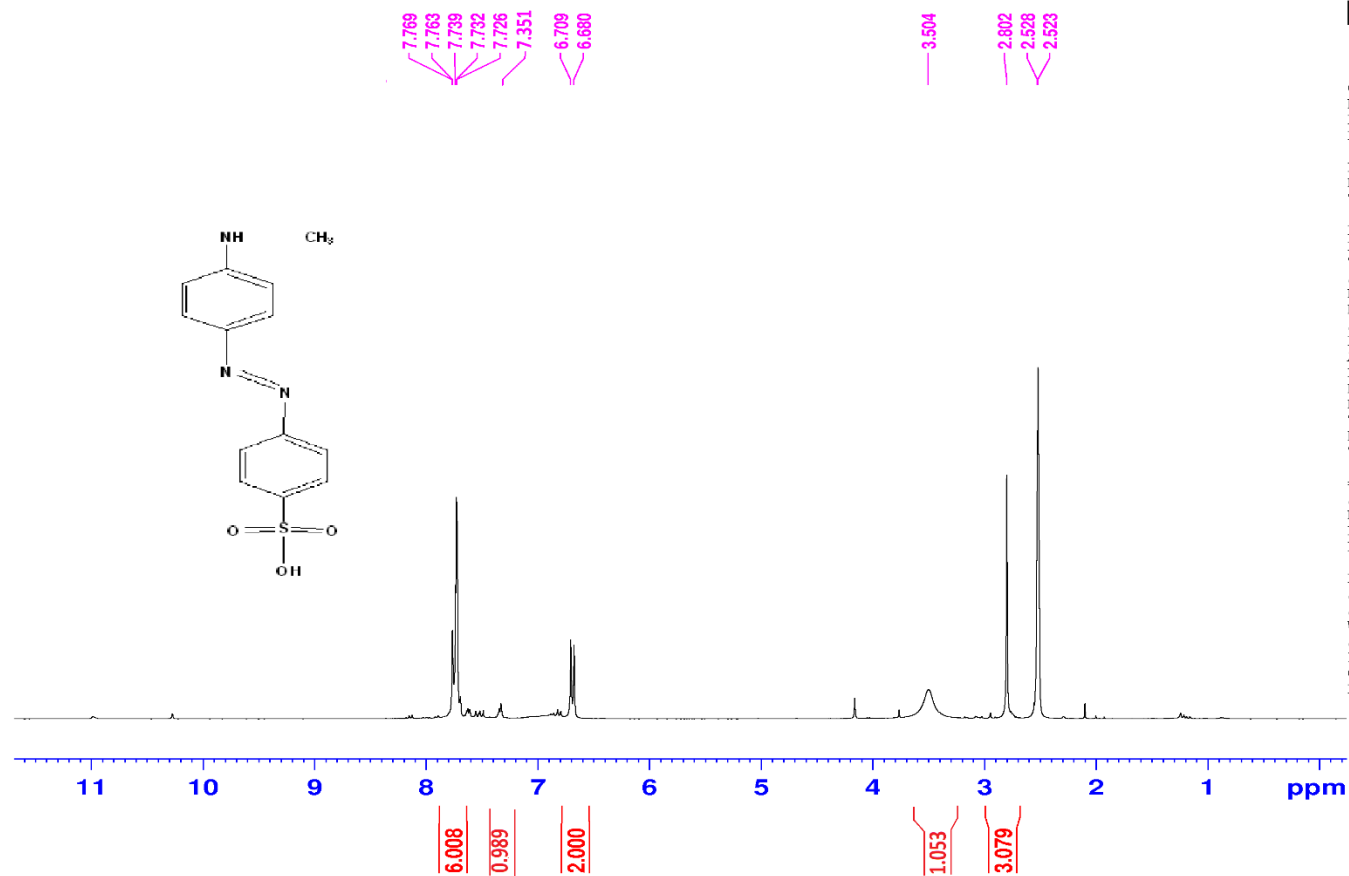


Current Data Parameters
NAME 1-22-2018
EXPNO 2294
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180123
Time 12.53
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 48
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.5 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

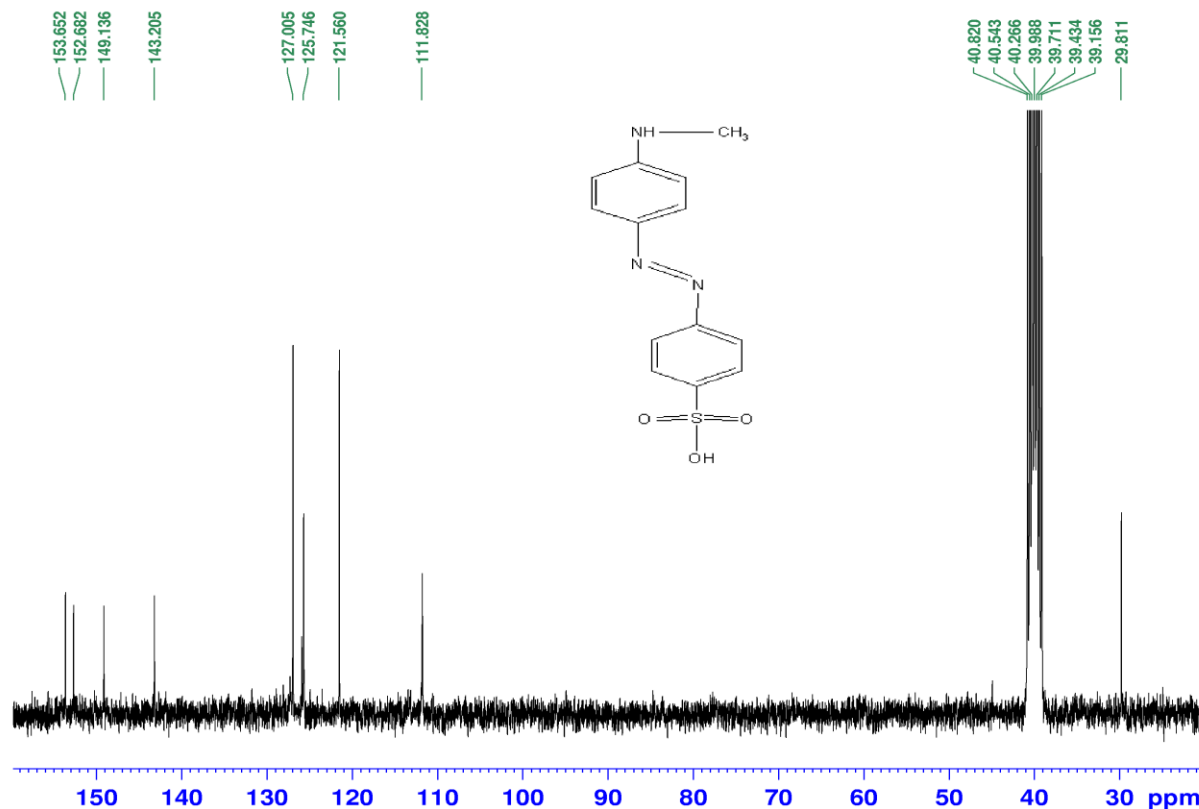
===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8100000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف ۱۳-۵ ۱H-NMR رنگینه‌ی (۱۱)

C13CPD- Dr. Nasr- code F.S 21 (Gorji)-



Current Data Parameters
 NAME 1-22-2018
 EXPNO 2295
 PROCNO 1

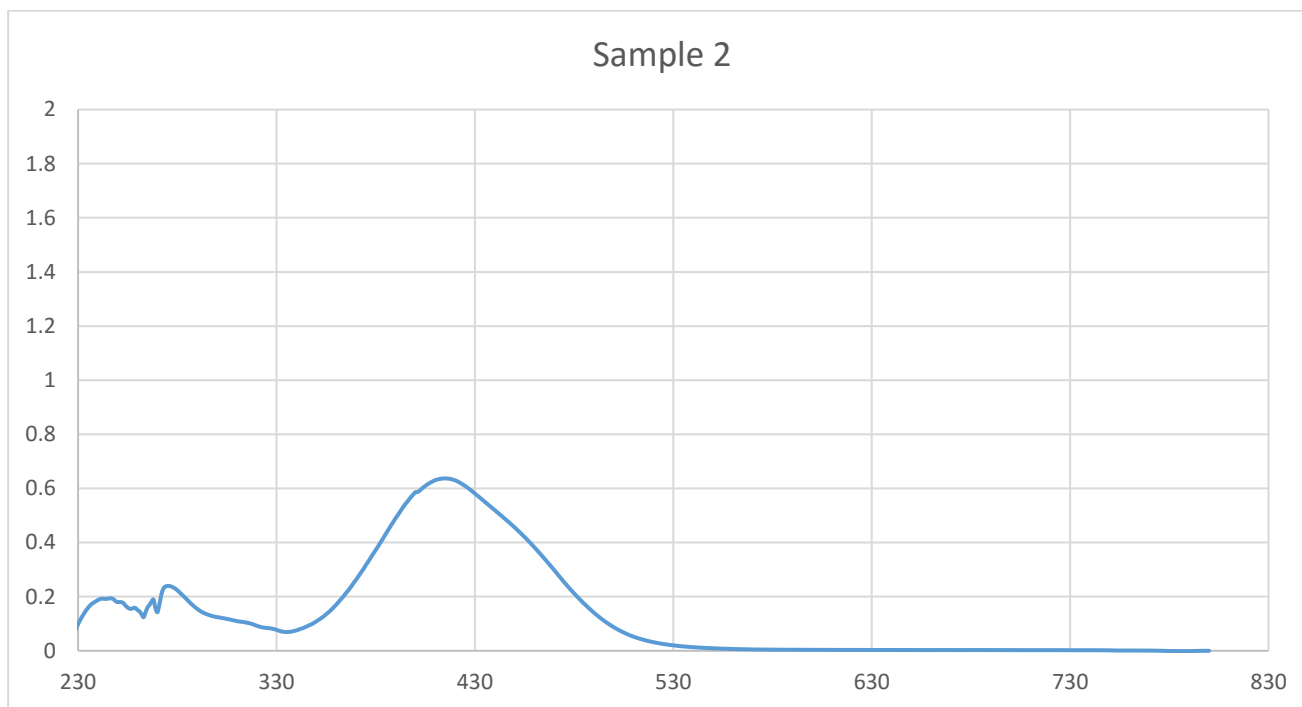
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20180123
 Time_ 15.08
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 2048
 DS 4
 SWH 18115.941 Hz
 FIDRES 0.276427 Hz
 AQ 1.8087935 sec
 RG 202
 DW 27.600 usec
 DE 6.50 usec
 TE 296.9 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 75.6462982 MHz
 NUC1 13C
 P1 10.00 usec
 PLW1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
 SFO2 300.8112032 MHz
 NUC2 1H
 CPDPRG[2] waltz16
 PCPD2 90.00 usec
 PLW2 6.40000010 W
 PLW12 0.17778000 W
 PLW13 0.14399999 W

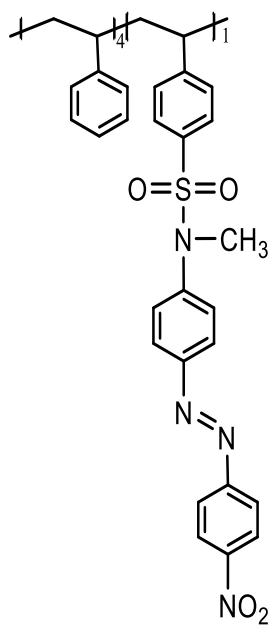
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 75.6387350 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

طیف ۱۴-۵ ¹³C-NMR رنگینهی (۱۱)

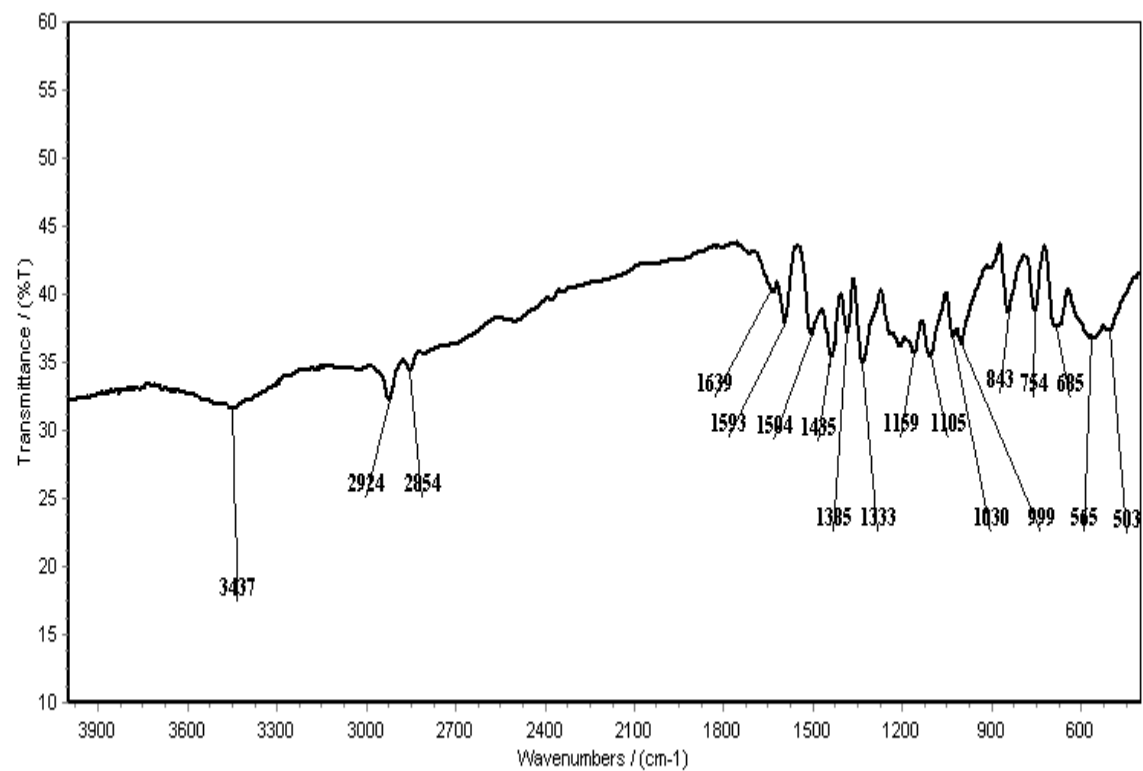


(nm)

طیف ۵-۱۵ UV-Vis رنگینه‌ی (۱۱)



S6.ASF

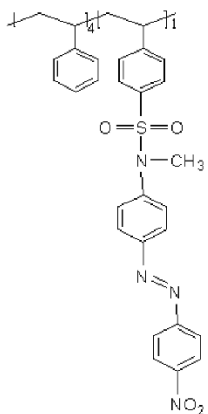
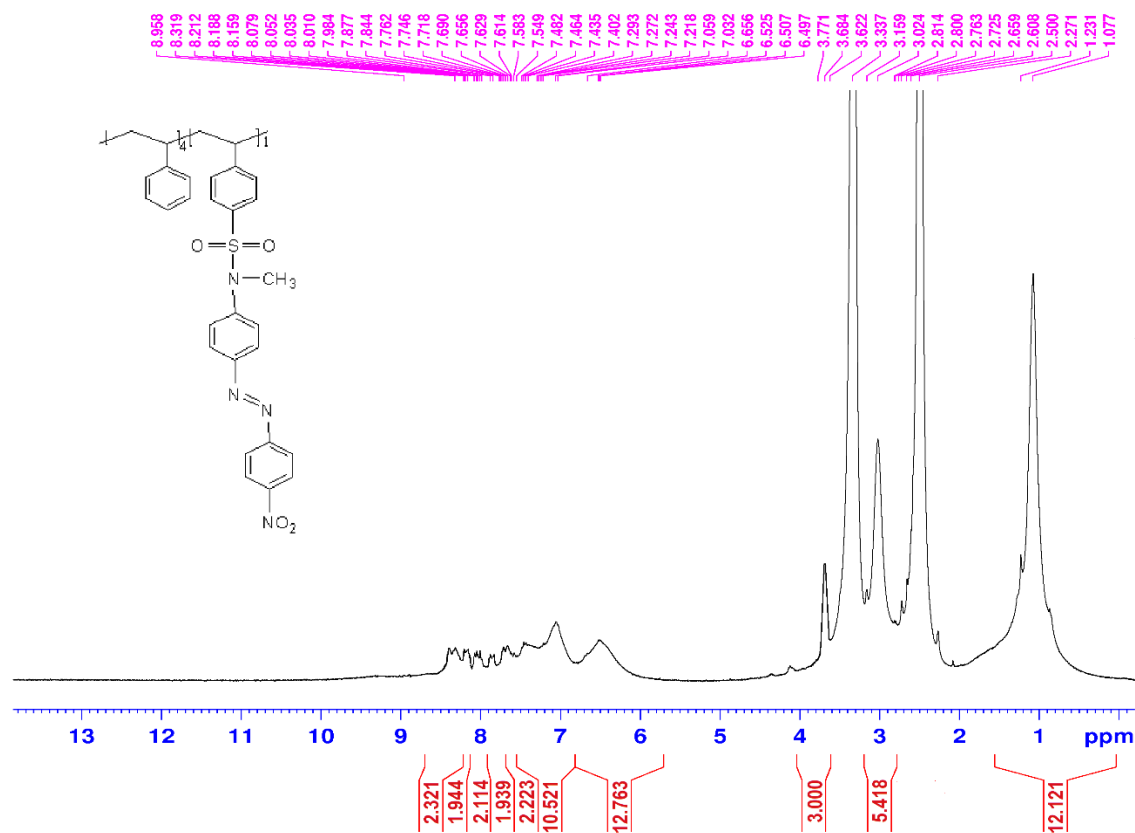


Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/2/14 12:49 S6.ASF

طيف ۱۶-۵ FT-IR پليمر (۱۲)

Dr.Nasr- code FS15(sohrabi)-rep2



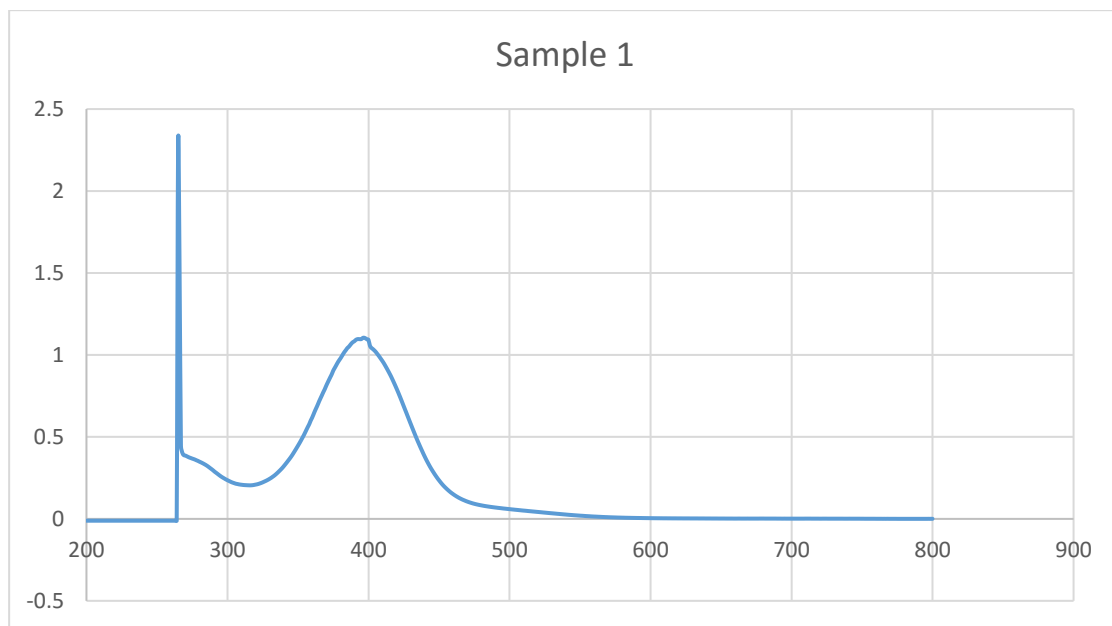
Current Data Parameters
NAME Shahroud
EXPNO 225
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171221
Time 10.42
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 704
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.8 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

----- CHANNEL f1 -----
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8100069 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

طیف ۱۷-۵ ¹H-NMR پلیمر (۱۲)



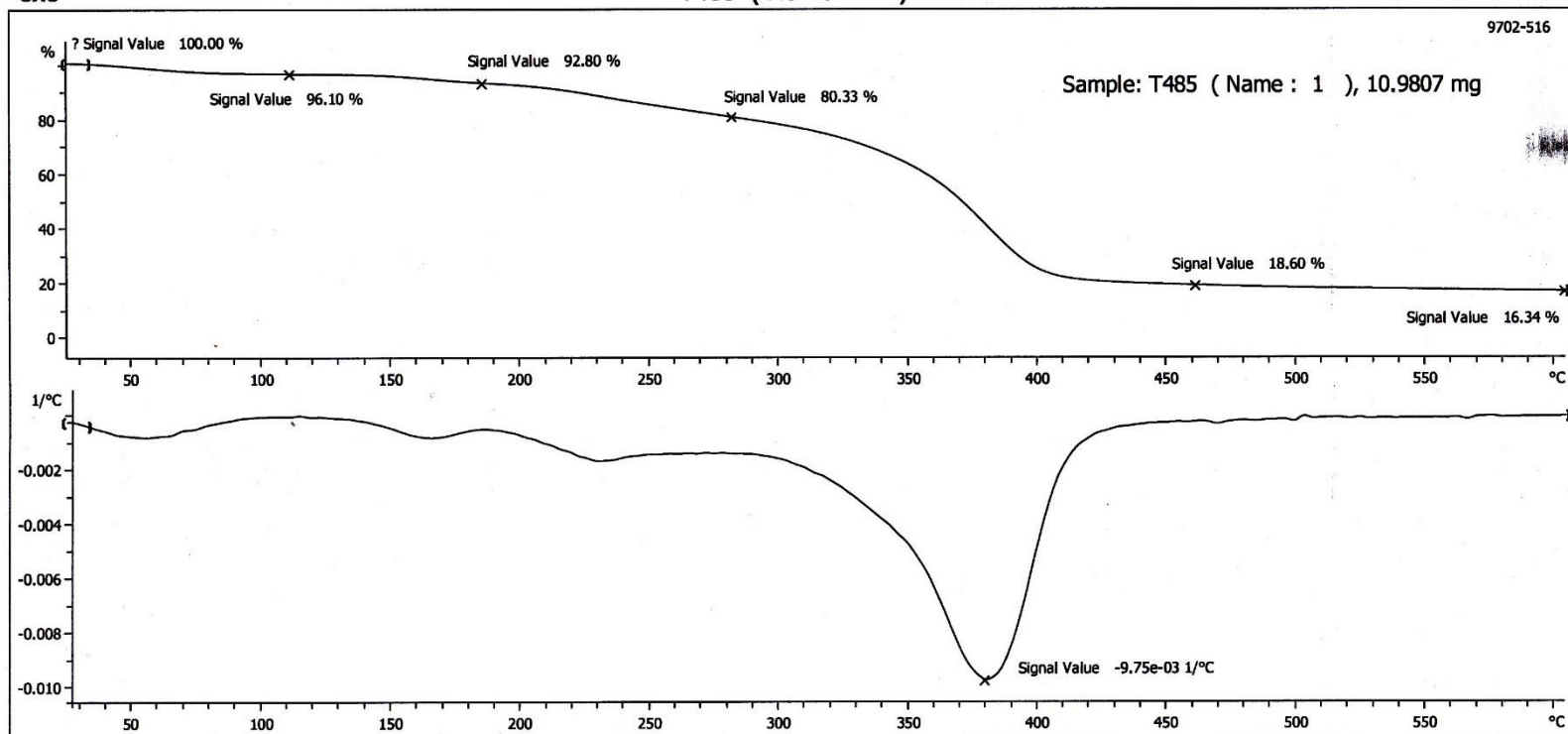
(nm)

طيف ۱۸-۵ UV-Vis پلیمر (۱۲)

^exo

T485 (Name : 1)

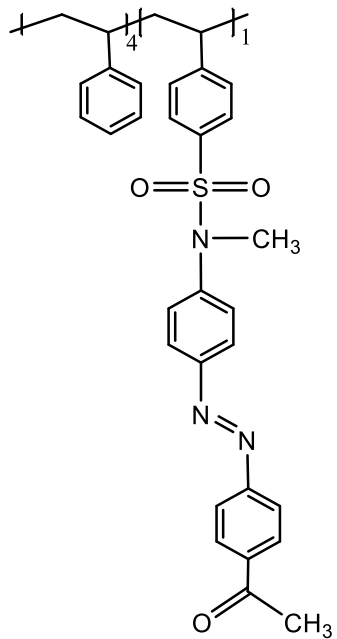
07.05.2018 09:02:32



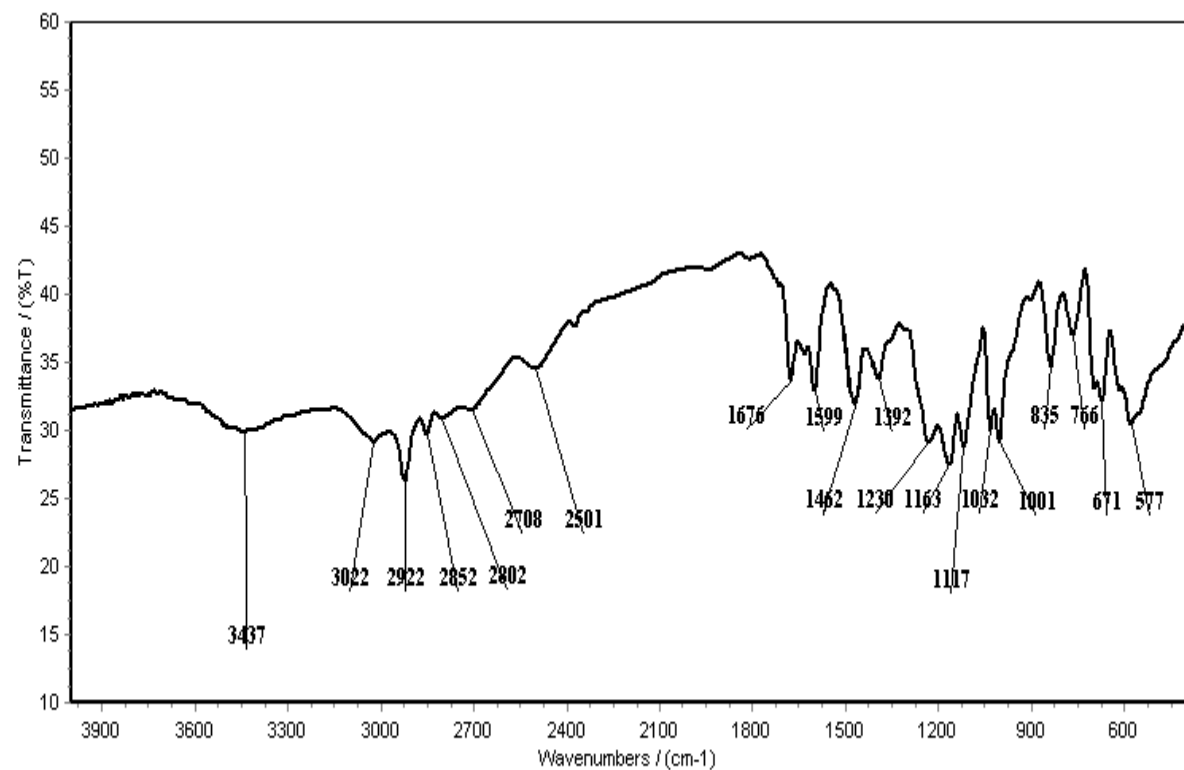
Iran Polymer & Petrochemical Institute (IPPI) Thermal Analysis: METTLER

STAR® SW 14.00

نمودار ۱-۵ TGA پلیمر (۱۲)



S8.ASF

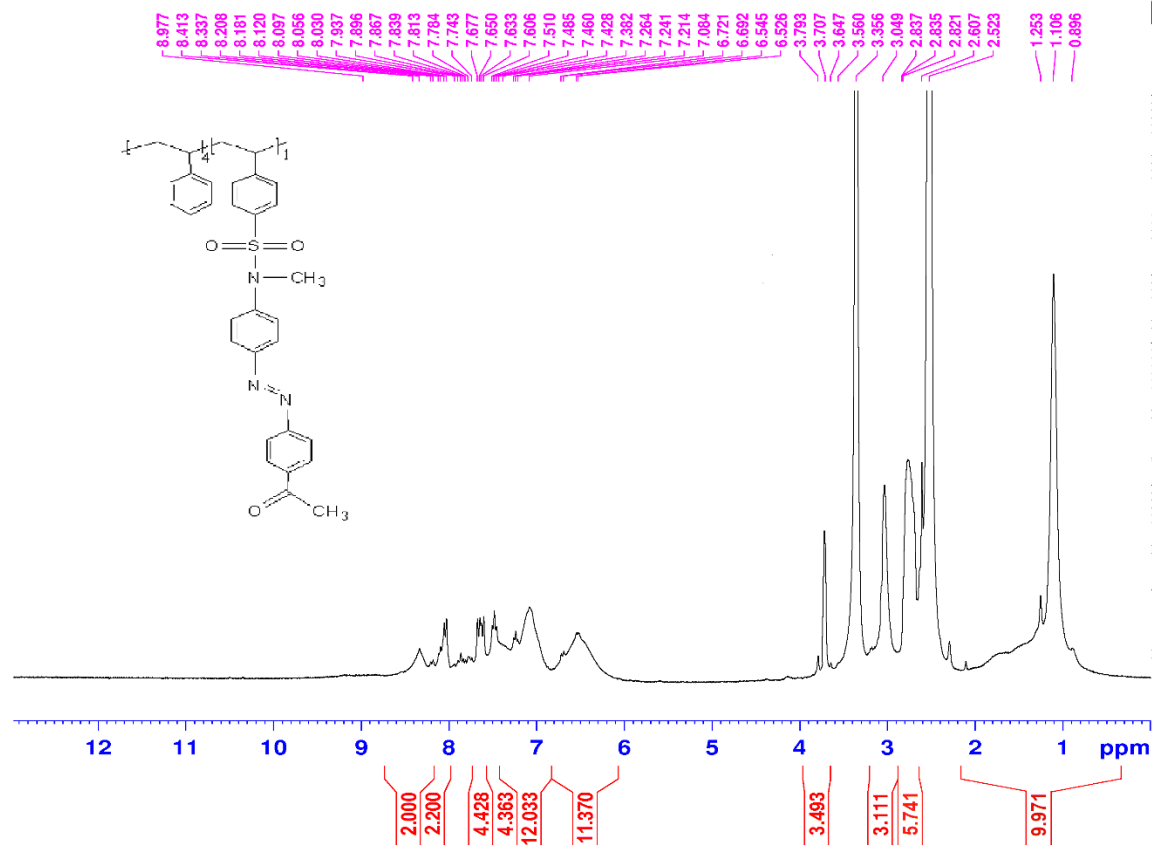


Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/2/14 7:15 S8.ASF

طيف ۱۹-۵ FT-IR پليمر (۱۳)

Dr.Nasr- code FS16(sohrabi)-



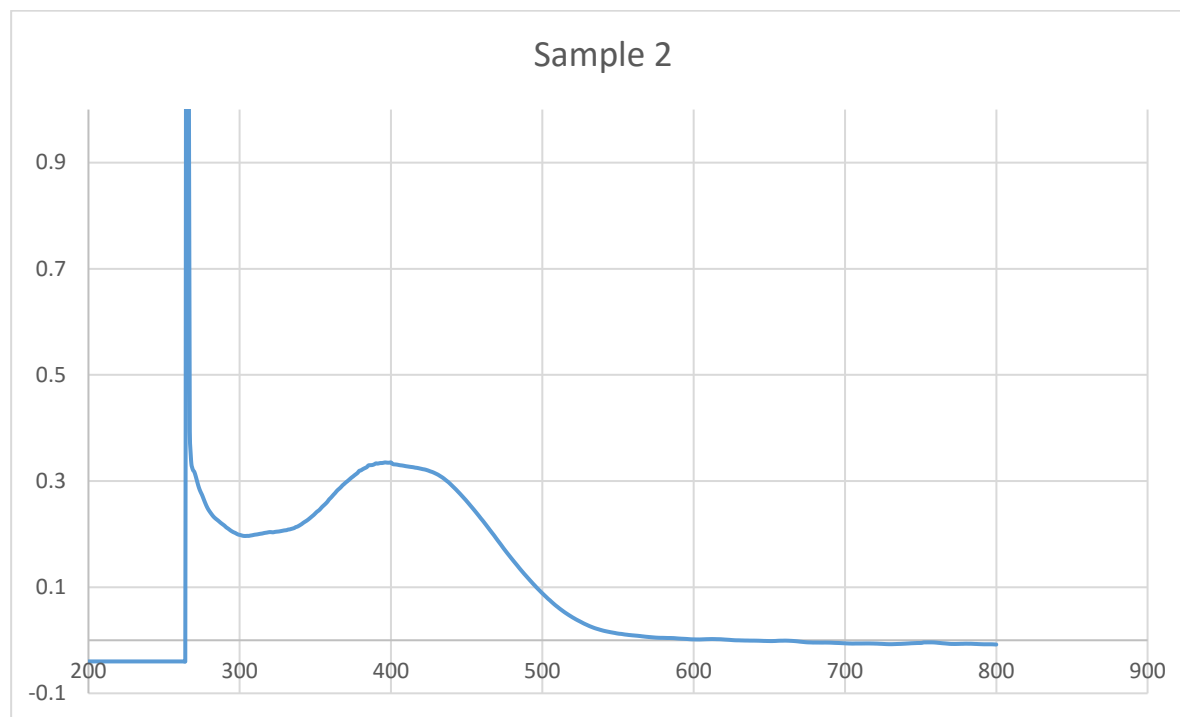
Current Data Parameters
NAME Shahroud
EXPNO 1325
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171218
Time 12.00
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
FULPROG zg30
TD 65336
SOLVENT DMSO
NS 512
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.6 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SF01 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65336
SF 300.8100000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

طیف ۵-۲۰ ¹H-NMR پلیمر (۱۳)



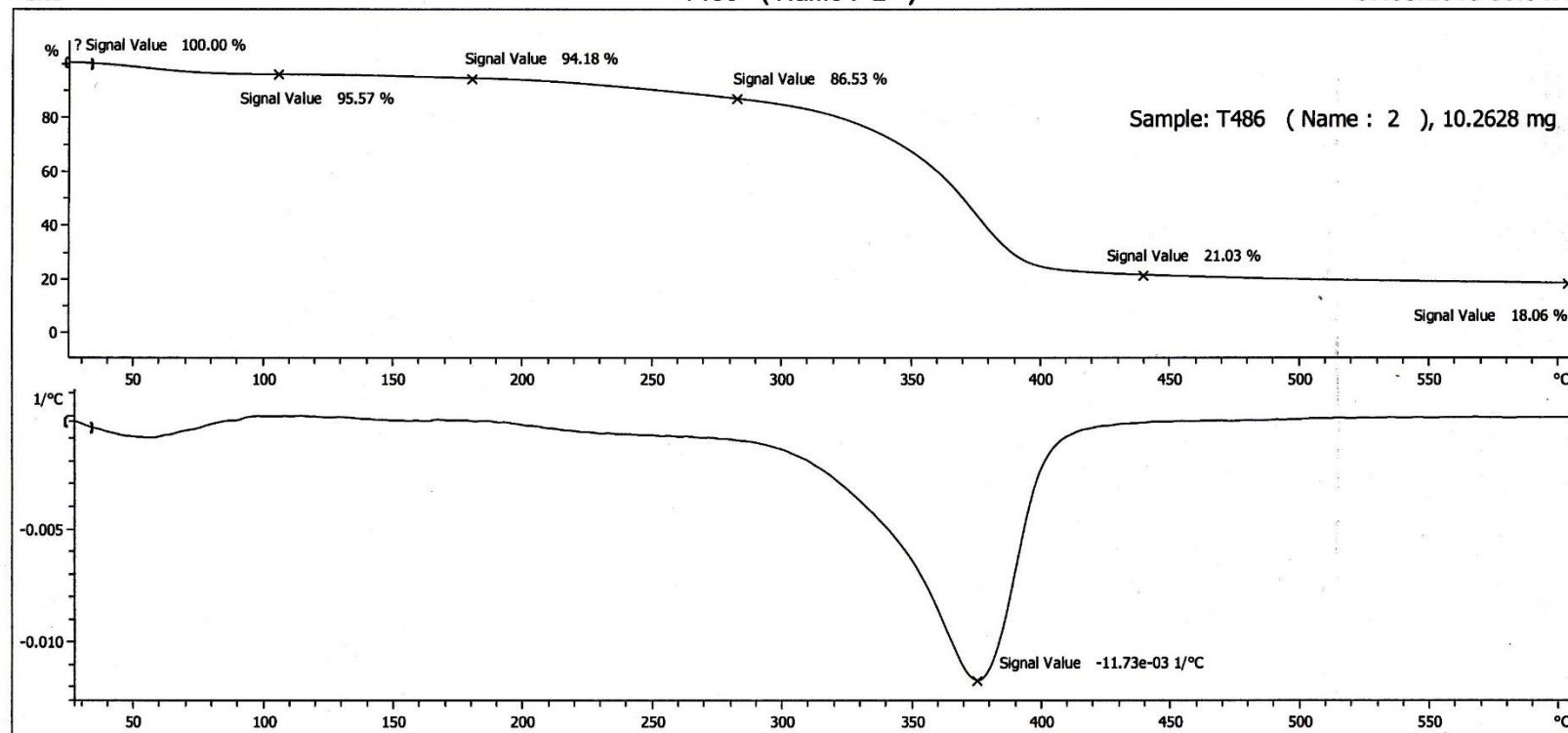
(nm)

طيف ۲۱-۵ UV-Vis پلیمر (۱۳)

^exo

T486 (Name : 2)

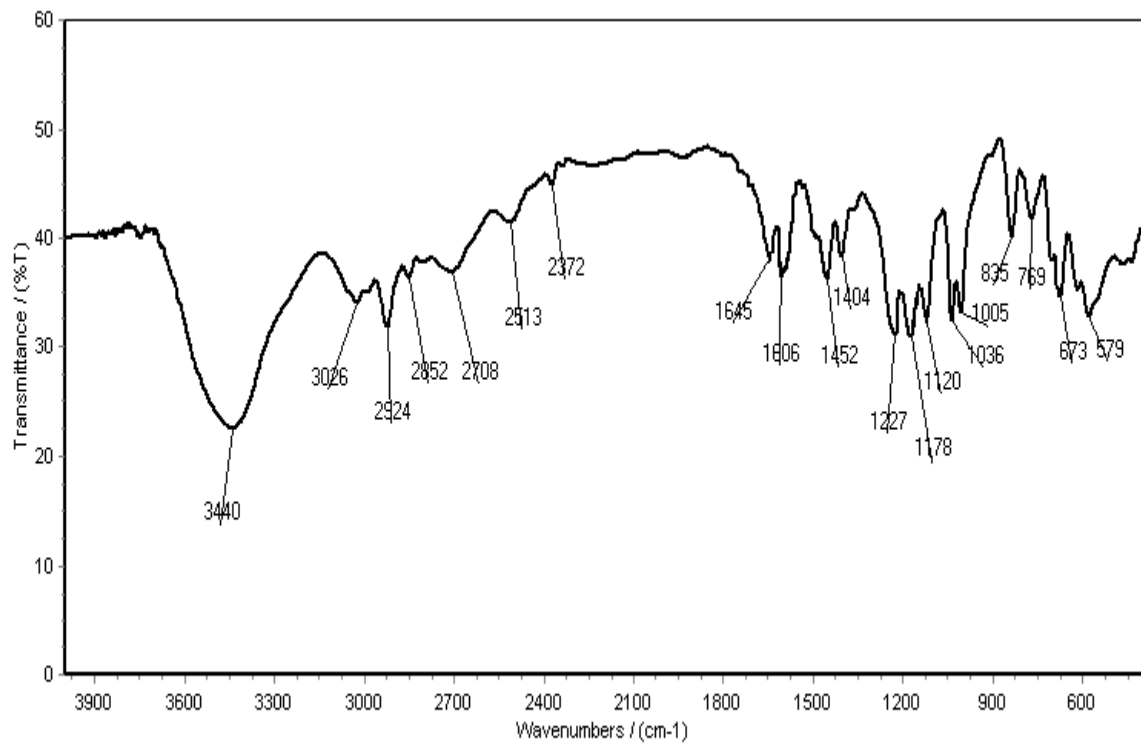
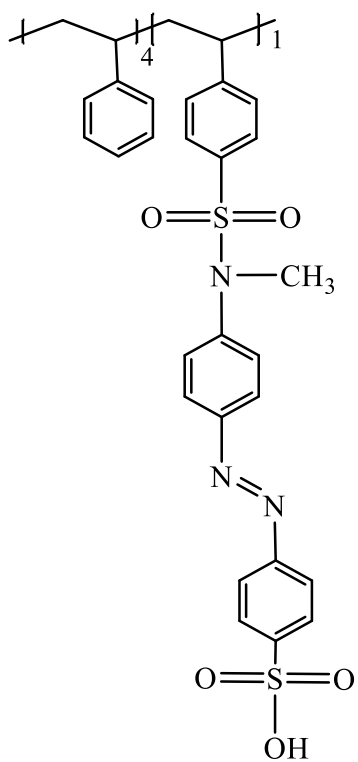
07.05.2018 09:04:45



Iran Polymer & Petrochemical Institute (IPPI) Thermal Analysis: METTLER

STAR® SW 14.00

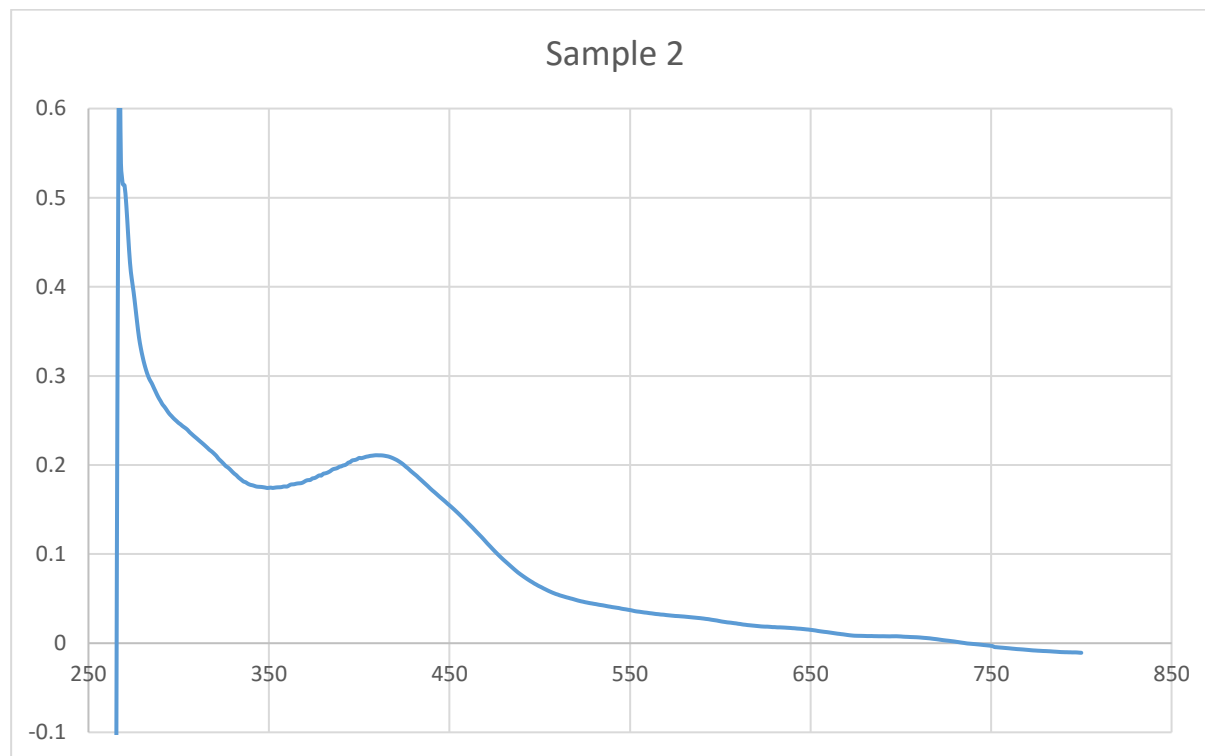
نمودار ۲-۵ TGA پلیمر (۱۳)



Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=32

2001/12/31 5:18 S-10.ASF

طيف FT-IR ٢٢-٥ پليمر (١٤)



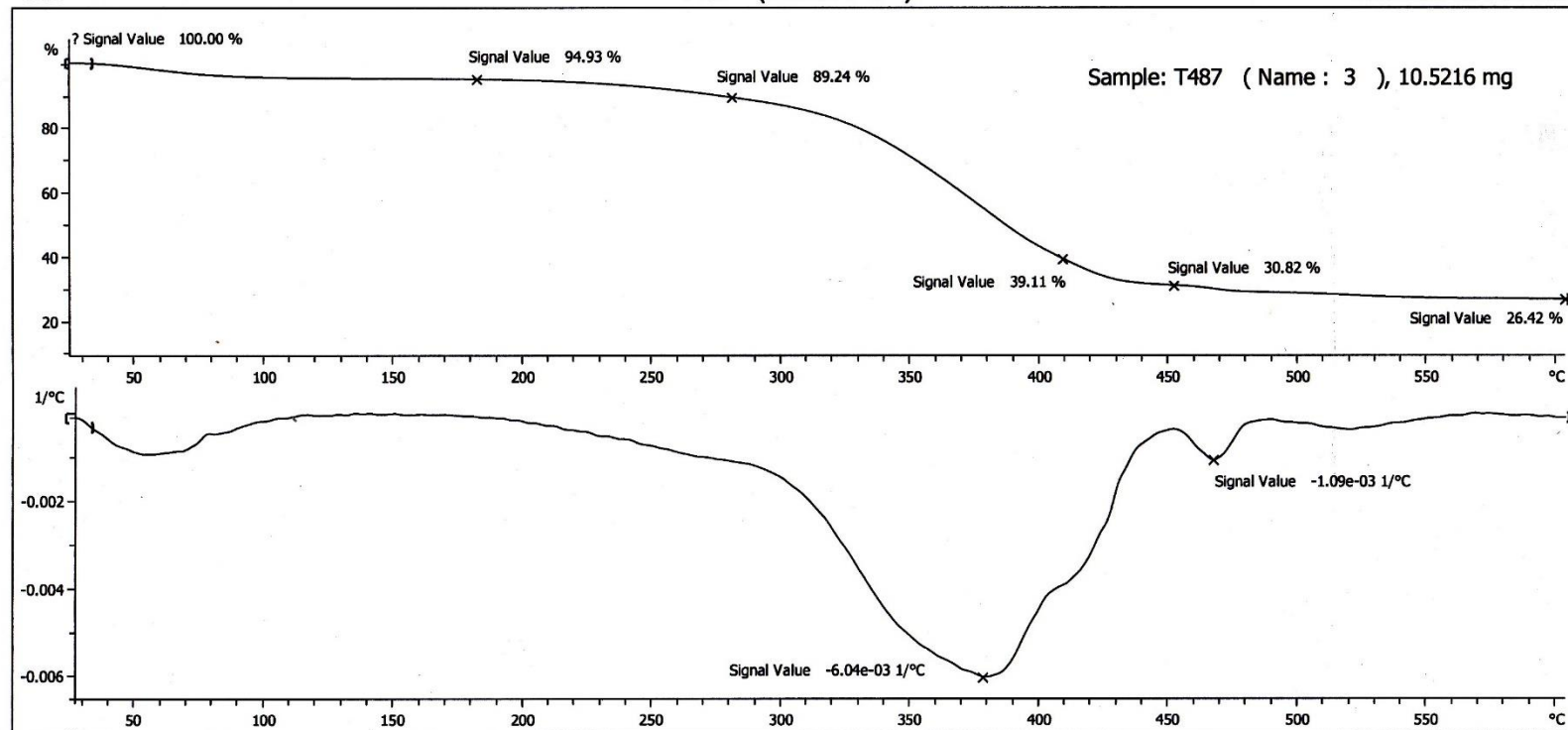
(nm)

طيف ۲۴-۵ UV-Vis پلیمر (۱۴)

^exo

T487 (Name : 3)

07.05.2018 09:06:35



Iran Polymer & Petrochemical Institute (IPPI) Thermal Analysis: METTLER

STAR® SW 14.00

نمودار ۳-۵ TGA پلیمر (۱۴)

Abstract

The polystyrene sulfonyl chloride was synthesized by the reaction of polystyrene with chlorosulfonic acid, and thionyl chloride. Also, various azo dyes were synthesized by the reaction of various aromatic amines with *N*-methyl aniline. The polystyrene sulfonyl chloride was reacted with azo dyes, prepared in the presence of tri ethyl amine. The resulted colored polystyrenes were characterized by FT-IR, UV-Vis, ¹HNMR spectroscopy, as well as thermal gravimetric (TGA/DTG), and elemental analysis.

Keyword: polystyrene- *N*-methyl aniline- polystyrene sulfonyl chloride- dye- azo



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M. Sc. Thesis in Organic Chemistry

**Preparation and identification of polystyrene bearing aryl azo phenyl sulfonamide
chromophore**

By:

F. Sohrabi Gorji

Supervisor:

Dr. H. Nasr-Isfahani

Advisor:

Dr. A. Keivanloo

June 2018

