

## Synthesis of Poly(para-aminostyrene) from 4-Chloromethyl Styrene Homopolymer and Its Styrene Copolymer

B. Massoumi\*<sup>1</sup>, M. Saraei<sup>1</sup>, M. Hatamzadeh<sup>1</sup> and A. A. Entezami<sup>2</sup>

1. Chemistry Group, Payame Noor University, P.O. Box: 5164617985, Tabriz, Iran

2. Laboratory of Polymer Research, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, P.O. Box: 51664,  
Tabriz, Iran

Received 29 June 2010, accepted 8 February 2011

### ABSTRACT

**4**-Chloromethyl styrene homopolymer and its copolymers with styrene were prepared from their corresponding 4-chloromethyl styrene and styrene monomers at 1:0, 1:1, 1:3 and 1:5 mole ratios. These homo- and copolymers were synthesized by radical polymerization in presence of AIBN as initiator and dry toluene as solvent. Then, chloromethyl groups were converted into azidomethyl groups on the homo- and copolymers by substitution nucleophilic reaction in the presence of sodium azide ( $\text{NaN}_3$ ) and dry dimethylformamide (DMF) as solvent. Finally, poly(para-amino styrene) homopolymers with different mole ratios of amino group on the polymer chain were prepared by reaction of Schmidt rearrangement in the presence of 3-fluoromethane sulfonic acid from the homopolymer and its corresponding styrene copolymers having all azido methyl groups. Structures of the obtained homopolymers and copolymers were characterized by FTIR,  $^1\text{H}$  NMR, and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. Solubility of the homopolymer and copolymer products was tested in some organic solvents.

#### Key Words:

polystyrene,  
4-chloromethyl styrene-  
styrene copolymer,  
para- azidomethyl  
styrene copolymer,  
poly(para-amino styrene),  
radical polymerization

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [b\\_massoumi@pnu.ac.ir](mailto:b_massoumi@pnu.ac.ir)

## سنتز پلی پارا آمینواستیرن از هموپلیمر و کوپلیمر ۴- کلرومتیل استیرن - استیرن

بخشعلی معصومی\*<sup>۱</sup>، مهناز سرائی<sup>۱</sup>، مریم حاتم زاده<sup>۱</sup>، علی اکبر انتظامی<sup>۲</sup>

۱- تبریز، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، صندوق پستی ۵۱۶۴۶-۱۷۹۸۵

۲- تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پژوهشی پلیمر، صندوق پستی ۵۱۶۶۴

دریافت: ۸۹/۴/۸، پذیرش: ۸۹/۱۱/۱۹

### چکیده

در این پژوهش، ابتدا هموپلیمرها و کوپلیمرهای ۴- کلرومتیل استیرن - استیرن در نسبت‌های مولی ۱:۰، ۱:۱، ۳:۱ و ۵:۱ به ترتیب از مونومرهای ۴- کلرومتیل استیرن و استیرن تهیه شدند. هموپلیمرها و کوپلیمرهای مزبور با پلیمرشدن رادیکالی به وسیله آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) محلول در تولوئن خشک سنتز شدند. سپس، گروه‌های کلرومتیل موجود روی زنجیر پلیمر به گروه‌های آزیدومتیل از راه واکنش جانشینی هسته‌دوستی در مجاورت واکنشگر سدیم آزید محلول در حلال دی‌متیل‌فرماید خشک تبدیل شد. در نهایت، پلی‌پارا آمینواستیرن با نسبت‌های مختلف از گروه آمینو روی زنجیر پلیمر از هموپلیمرها و کوپلیمرهای استیرنی دارای گروه‌های آزیدومتیل از راه واکنش نوآرایی اشمیت در مجاورت تری‌فلوئورومتان سولفونیک اسید تهیه شد. ساختار هموپلیمرها و کوپلیمرهای تهیه شده در هر مرحله پس از خالص‌سازی با روش‌های طیف‌سنجی  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$  و FTIR شناسایی و تأیید شد. هم‌چنین، آزمون انحلال‌پذیری روی هموپلیمرها و کوپلیمرهای تهیه شده در برخی حلال‌های آلی انجام شد.

### واژه‌های کلیدی

پلی‌استیرن،  
کوپلیمر ۴-کلرومتیل استیرن -  
استیرن، کوپلیمر پارا‌آزیدومتیل  
استیرن، پلی‌پارا آمینواستیرن،  
پلیمرشدن رادیکالی

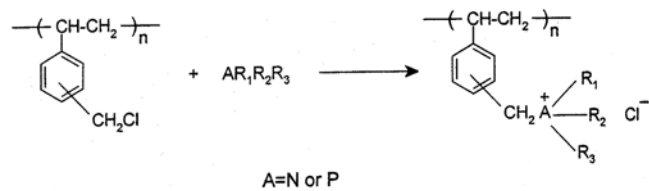
\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

## مقدمه

تهیه پلی استیرین به شکل هموپلیمر و کوپلیمر و بررسی خواص آن توسط پژوهشگران مختلف انجام شده است [۱-۳]. برای بهبود خواص هموپلیمر استیرین و رفع ایرادهای این هموپلیمر یا عامل دار کردن زنجیر پلیمر از روش های مختلفی استفاده شده است که یکی از آنها استفاده از مونومر کلرومتیل استیرین است. کلرومتیل استیرین در مجاورت آغازگرهای رادیکالی، پلیمر یا کوپلیمر شده و در مرحله بعدی طی واکنش جانشینی هسته دوستی روی اتم کلر، پلیمرهای عامل دار جدیدی را تشکیل می دهد که کاربردهای مؤثر و گسترده ای در زمینه های مختلف دارند. پلیمرها و کوپلیمرهای اصلاح شده کلرومتیل استیرین می توانند به عنوان رزین ها و غشاهای تبادلگر یون [۴-۶]، کاتالیزورهای انتقال فاز [۷]، ترکیبات ضدباکتری [۸]، مواد تله انداز کلسترول خون انسان (ضد کلسترول) [۹]، مقاوم های نوری در تهیه زینک های لیتوگرافی در صنعت چاپ [۱۰]، رنگ هایی با خواص نوری غیر خطی (NLO) [۱۱]، حسگرهای نوری [۱۲] و ذخیره کننده های انرژی خورشیدی [۱۳] استفاده شوند.

چهارتایی شدن پلی کلرومتیل استیرین با آمین های نوع سوم یا فسفین ها، مطابق طرح ۱، پلی الکترولیت هایی را به دست می دهد که به عنوان رزین یا غشاهای الکترودیالیز به کار برده می شوند. اصلاح شیمیایی پلی کلرومتیل استیرین نشان داده شده در این طرح یکی از موضوعات روز است.

Worle و همکاران [۱۴]، با تهیه کوپلیمر استیرین - پاراکلرومتیل استیرین به نسبت ۱:۱ توانستند اتم های کلر پلیمر را با گروه رنگ ساز  $[Ru(bpy)_2(4-CH_2O-4-CH_3bpy)]$  طی واکنش جانشینی هسته دوستی تعویض کرده که تابش نور لیزر به محلول پلیمر حاوی گروه رنگ ساز در  $523\text{ nm}$  حالات انتقال بار از فلز به لیگاند را نشان می دهد. Shimomora و همکاران [۱۵]، مونومر جدید ۲ - (پاراوینیل بنزیل) دی بنزو تیوفن را از واکنش ۲ - برمودی بنزو تیوفن با واکنشگر گرینیارد مربوط از پارا کلرومتیل استیرین در مجاورت کاتالیزور نیکل



طرح ۱- اصلاح شیمیایی پلی کلرومتیل استیرین با استفاده از آمین های نوع سوم و فسفین ها.

تهیه کرده و هموپلیمر شدن و کوپلیمر شدن رادیکالی آن را با استیرین بررسی کردند. Yong و همکاران [۱۶]، از واکنش پاراکلرومتیل استیرین با کاربازول در مجاورت کاتالیزور انتقال فاز توانستند مشتق جدید استیرینی حاوی گروه کاربازول، به نام ۴- (۹- کاربازولیل) متیل استیرین را تهیه کنند که دارای خواص نوری جالبی هم چون نورشکنی (photorefractivity) و نورتایی الکتریکی (electroluminescence) است. پلیمر شدن آنیونی این مونومر به وسیله آغازگر نفتنات پتاسیم در حلال تتراهیدروفوران منجر به تهیه هموپلیمر مربوط شده است که به دلیل قرار گرفتن کاربازول روی گروه فنیل، صلبیت و سختی ساختار هموپلیمر بیشتر شده و دمای انتقال شیشه ای پلیمر افزایش یافته است.

Kawashima و همکاران سنتز و مطالعه واکنش نورشیمیایی پلی استیرین های حاوی گروه های آویزان نوربورنادی ان را بررسی کردند. آنها با استفاده از واکنش جانشینی هسته دوستی، کربوکسیلیک اسیدهای نوربورنادی ان را با پلی (پارا - کلرو متیل استیرین) در حلال N- متیل پیرولیدون (NMP) و در مجاورت باز در دمای  $70^\circ\text{C}$  وارد واکنش کرده و به راحتی پلی استیرین های حاوی گروه های آویزان نوربورنادی ان را با بهره زیاد تهیه کردند. این پلیمر به عنوان سامانه ذخیره کننده انرژی عمل می کند. رشد فزاینده استفاده از پلیمرهای رسانا در زمینه های مختلف، هم چون باتری های پلاستیکی قابل پر شدن، آشکارسازهای الکتروکرومیک و حسگرها، اهمیت سنتز و مطالعه آنها را بیشتر کرده است [۱۷].

Park و همکاران [۱۸،۱۹] به روش الکتروشیمیایی پلی پیرول را روی کوپلیمر متیل متاکریلات - پیرولیل متیل استیرین، پیوند زده و کوپلیمر رسانای الکتریکی با رسانایی  $0.1\text{ Scm}^{-1}$  تهیه کردند. کوپلیمر رسانای الکتریکی حاصل در مقایسه با پلی پیرول خالصی که به روش الکتروشیمیایی تهیه می شود، استحکام مکانیکی زیاد و مدت زمان پایداری بیشتری دارد. Unsal و همکاران [۲۰] با اصلاح شیمیایی پاراکلرومتیل استیرین به وسیله پلی اتیلن ایمین و جذب سطحی DNA روی پلی اتیلن ایمین، حامل های جدیدی از DNA را تهیه کردند که ظرفیت حمل DNA در آنها ۵۰ مرتبه بیشتر از سایر جاذب هاست. نتیجه جانشینی اتم کلر در کوپلیمر ۴- کلرو متیل استیرین - استیرین با دی اتانول آمین، تشکیل کوپلیمر دی اتانول استیرین - استیرین است که آسپیل دار کردن گروه های هیدروکسی در این کوپلیمر با آلفا - برموایزوبوتیریل برمید منجر به تهیه کوپلیمرهای دوبازویی شده که پیوندزدن این کوپلیمر در مجاورت ایزوبورنیل آکریلات و آغازگر مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۱]. ۴- کلرو متیل استیرین با انواع مونومرها مانند ۲- اتیل هگزیل آکریلات، ۱،۱- دی کلرواتیلن، N- وینیل - ۲- پیرولیدون، آکریلونیتریل و متاکریلونیتریل به روش پلیمر شدن رادیکالی کوپلیمر شده و واکنش

قابل تنظیم قرار گرفت و دمای آن در  $70 \pm 1^\circ\text{C}$  تثبیت شد. محتویات بالن به مدت ۱۲ h به وسیله هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. پس از این زمان ماده جامد به دست آمده در داخل بالن با افزودن ۲۰ mL تولوئن در اثر اعمال کمی گرما حل شد و به آرامی و قطره قطره داخل ۱۵۰ mL متانول سرد و یخی ریخته شد و به شدت با هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. رسوب سفید رنگ هموپلیمر در متانول به سرعت تشکیل شد. پس از صاف کردن و جمع‌آوری رسوب برای خالص‌سازی بیشتر، محصول در ۱۵ mL تولوئن برای بار دوم حل شد و مجدداً در ۱۰۰ mL متانول سرد ریخته شد. رسوبات سفید رنگ پلی (۴-کلرو متیل استیرین) جداسازی و پس از چند مرتبه شست و شو با متانول سرد در خلاء خشک شد. وزن پلیمر به دست آمده ۳ g بود.

#### تهیه کوپلیمر (۴-کلرو متیل استیرین-استیرین) به نسبت مولی ۱:۱:۱

در یک بالن دو دهانه به حجم ۵۰ mL زیر گاز آرگون، ۱۰ و ۳۰ mmol از مونومر استیرین و ۰/۴ mmol آغازگر رادیکالی AIBN ریخته و به محتویات بالن ۱۵ mL حلال تولوئن خشک اضافه شد. روش کار مشابه روش تهیه هموپلیمر ۴-کلرو متیل استیرین بود. در نهایت ۴ g کوپلیمر ۱:۱ و ۳:۱ تهیه، جمع‌آوری و پس از خالص‌سازی در خلاء خشک شد.

#### تهیه کوپلیمر (۴-کلرو متیل استیرین-استیرین) به نسبت مولی ۵:۱

در یک بالن دو دهانه به حجم ۵۰ mL، مقدار ۱۰ mmol از مونومر ۴-کلرو متیل استیرین، ۵۰ mmol از مونومر استیرین تازه تقطیر شده و ۰/۶ mmol آغازگر رادیکالی AIBN ریخته و به محتویات بالن ۲۰ mL تولوئن خشک اضافه شد. روش کار مشابه روش تهیه کوپلیمر قبلی بود. پس از جداسازی و خالص‌سازی، محصول به شکل پودر سفید رنگ جمع‌آوری و در خلاء خشک شد. وزن پلیمر به دست آمده ۶/۷ g بود.

#### تهیه مشتق آزید از هموپلیمر (۴-کلرو متیل استیرین)

در بالنی به حجم ۲۵ mL، مقدار ۰/۵ g هموپلیمر ۴-کلرو متیل استیرین در ۴ mL حلال DMF تازه تقطیر شده حل شد. به محلول مزبور ۰/۸۵ g سدیم آزید اضافه شد و محیط واکنش زیر گاز آرگون قرار گرفت. پس از ۱۵ min در حالی که عبور گاز آرگون ادامه داشت، بالن داخل یک حمام روغن قرار گرفته و دمای آن در  $90^\circ\text{C}$  تثبیت شد. محتویات بالن به مدت ۱۲ h همراه با هم‌زن مغناطیسی تحت بازروانی قرار گرفت. پس از اتمام زمان بازروانی، محلول سرد و قطره قطره به داخل ۱۰۰ mL متانول سرد و یخی ریخته و به شدت با هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. رسوب سفید رنگ در متانول بلافاصله تشکیل شد. رسوب حاصل به وسیله کاغذ

جانشینی اتم کلر در این کوپلیمرها با گروه حجیم تریس (تری متیل سیلیل) متیل بررسی شده است [۲۲].

در این پژوهش، ابتدا هموپلیمر کلرو متیل استیرین و کوپلیمر از دو مونومر ۴-کلرو متیل استیرین-استیرین با نسبت‌های مولی ۱:۱، ۱:۱ و ۳:۱ و ۵:۱ به ترتیب به روش پلیمر شدن رادیکالی تهیه شد. سپس، طی واکنش جانشینی هسته دوستی، گروه آزید جایگزین اتم کلر در هموپلیمر و کوپلیمرهای مزبور شد. در ادامه کار، طی واکنش نوآرایی اشمیت [۲۳، ۲۴] گروه آزیدو متیل پلی استیرین به آمین تبدیل شد که در نهایت منجر به تهیه پلی استیرین آمین دار شد. این پلیمر می‌تواند برای تهیه پلیمرهای رسانا نظیر پیوند زدن به پلی‌آیلین استفاده شود، ساختار کوپلیمرهای تهیه شده به کمک FTIR،  $^1\text{H NMR}$  و  $^{13}\text{C NMR}$  بررسی و مطالعه شده است. پلی آمینو استیرین تهیه شده برای اولین بار از هموپلیمر و کوپلیمر ۴-کلرو متیل استیرین به روش آمده شده در بخش تجربی سنتز شد.

## تجربی

### مواد

۴-کلرو متیل استیرین، استیرین، سدیم آزید، تری فلورو متان سولفونیک اسید، تری اتیل آمین، آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل، دی متیل فرمامید، دی کلرو متان، متانول و تولوئن از شرکت‌های Merck و Fluka خریداری و با توجه به روش‌های خالص‌سازی موجود در کتاب‌های مرجع خالص‌سازی و خشک شدند [۲۵].

### دستگاه‌ها

طیف‌های FTIR با استفاده از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Shimadzu مدل 8400 S با تهیه قرص KBr ثبت شد. طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  و  $^{13}\text{C NMR}$  با استفاده از طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته 400 MHz Bruker در حلال  $\text{CDCl}_3$  ثبت شد. دمای ذوب مواد در لوله‌های موئین با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری دمای ذوب مدل Electrothermal 9000 معین شد.

### روش‌ها

#### تهیه هموپلیمر ۴-کلرو متیل استیرین (PCMS)

داخل بالنی به حجم ۲۵ mL، مقدار ۲۰ mmol مونومر ۴-کلرو متیل استیرین و ۰/۲ mmol آغازگر AIBN ریخته شد. پس از انحلال کامل آغازگر، از محیط واکنش گاز آرگون عبور داده شد. پس از ۱۵ min هم‌زدن در حالی که عبور گاز آرگون ادامه داشت، بالن داخل حمام آب

سولفونیک اسید به آن اضافه شد. پس از رسوب دادن مخلوط واکنش در متانول و شست و شو با حلال‌های آب - متانول، تری اتیل آمین - متانول و دی کلرومتان با نسبت ۱:۱، رسوب حاصل جمع‌آوری و در خلأ خشک شد.

#### تبدیل گروه آزید به آمین در کوپلیمر ۴-کلرو متیل استیرین - استیرین به نسبت ۳:۱

مطابق روش پیشین، ۰/۵ g از کوپلیمر ۳:۱ آزیددار در ۵ mL دی کلرومتان تازه تقطیر شده حل شد. سپس، ۰/۳۵ mL تری فلئورومتان سولفونیک اسید افزوده شد. پس از رسوب دادن مخلوط واکنش در متانول و شست و شو با حلال‌های آب - متانول، تری اتیل آمین - متانول و دی کلرومتان با نسبت ۱:۱، رسوب حاصل جمع‌آوری و در خلأ خشک شد. وزن رسوب به دست آمده ۰/۶ g بود.

**تبدیل گروه آزید به آمین در کوپلیمر ۴-کلرو متیل استیرین - استیرین به نسبت ۵:۱**  
مطابق روش بالا، ۰/۵ g از کوپلیمر ۵:۱ آزیددار در ۵ mL دی کلرو متان حل شد. سپس، ۰/۲۶ mL تری فلئورومتان سولفونیک اسید، قطره قطره داخل بالن افزوده شد. پس از اتمام زمان واکنش و رسوب دهی در متانول و شست و شو با متانول - آب، متانول - تری اتیل آمین و دی کلرومتان رسوبات جمع‌آوری و در خلأ خشک شد.

## نتایج و بحث

### تعیین درصد مولی مونومرها در ساختار کوپلیمرها

از طیف‌سنجی  $^1\text{H NMR}$  برای تعیین درصد مولی مونومرها در ساختار کوپلیمرها استفاده شده است. اگر  $n$  جزء مولی مونومر ۴-کلرو متیل استیرین و  $m$  جزء مولی مونومر استیرین در کوپلیمرهای سنتز شده باشد، طبق دو معادله دو مجهولی (۱) و (۲) می‌توان مقادیر  $n$  و  $m$  را به کمک طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  مربوط به هر کوپلیمر محاسبه کرد:

$$\frac{I_{Ar}}{I_{Aii}} = \frac{2n}{4n+Bm} \quad (1)$$

$$n + m = 1 \quad (2)$$

$I_{Ar}$  و  $I_{Aii}$  به ترتیب مساحت زیرپیک در ناحیه ۴/۵ ppm مربوط به دو پروتون  $\text{CH}_2\text{Cl}$  و ناحیه ۶-۷ ppm مربوط به پروتون‌های حلقه آروماتیک است.

برای نمونه در ساختار کوپلیمر ۱:۱، تعداد پروتون‌های آروماتیک

صافی جمع‌آوری شد. سپس، دوباره برای خالص‌سازی بیشتر در ۲ تا ۳ mL مقدار DMF حل و مجدداً در ۱۰۰ mL متانول سرد ریخته شد. رسوب سفیدرنگ مربوط به آزیدومتیل استیرین است که جداسازی و پس از چند مرتبه شست و شو با متانول سرد در خلأ خشک شد. ۰/۳ g پلیمر در نهایت حاصل شد.

**تهیه مشتق آزید از کوپلیمر ۴-کلرو متیل استیرین - استیرین به نسبت ۳:۱ و ۱:۱**  
۰/۵ g از کوپلیمر ۱:۱ (حاوی ۲ mmol اتم کلر در زنجیر پلیمر) و ۰/۵ g از کوپلیمر ۳:۱ (حاوی ۱ mmol اتم کلر در زنجیر پلیمر) در ۶ mL حلال DMF تازه تقطیر شده حل شد. ۰/۵۲ g سدیم آزید به محتویات داخل بالن اضافه شد و سامانه زیر گاز آرگون قرار گرفت. روش کار مشابه روش ذکر شده در تهیه مشتق آزید هموپلیمر (۴-کلرو متیل استیرین) است. پس از رسوب دادن مخلوط واکنش در متانول، خالص‌سازی و شست و شو، ۰/۳ یا ۰/۹۸ g کوپلیمر آزیددار ۱:۱ و ۳:۱ حاصل شد.

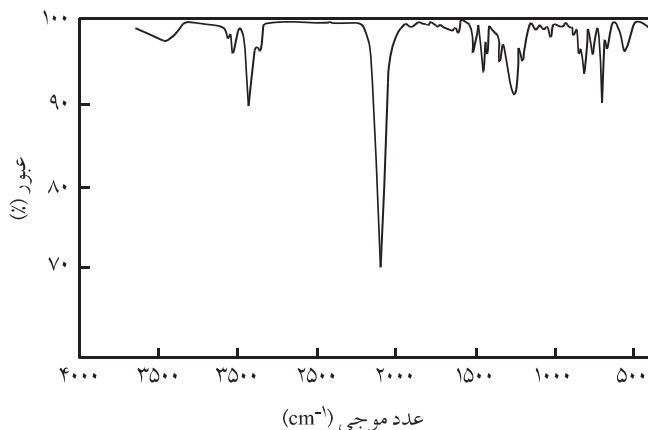
**تهیه مشتق آزید از کوپلیمر ۴-کلرو متیل استیرین - استیرین به نسبت ۵:۱**  
۰/۵ g از کوپلیمر ۵:۱ (حاوی ۰/۷۴ mmol اتم کلر در زنجیر پلیمر) در ۵ mL حلال DMF تازه تقطیر شده حل شد. ۰/۱۹۳ g سدیم آزید به محتویات بالن اضافه شد. سپس، مطابق روش تهیه مشتق آزید هموپلیمر، مشتق آزیدومتیل جداسازی شد و پس از خشک شدن در خلأ ۰/۵ g محصول به دست آمد.

### تبدیل گروه آزید به آمین در هموپلیمر کلرومتیل استیرین

۰/۵ g آزیدومتیل استیرین، درون بالنی به حجم ۲۵ mL ریخته و در ۵ mL دی کلرومتان تازه تقطیر شده حل شد. سپس، بالن داخل حمام یخ گذاشته شد و در حالی که به وسیله هم‌زن مغناطیسی هم‌زده می‌شد، مقدار ۱/۵۸ mL تری فلئورومتان سولفونیک اسید قطره قطره به محتویات بالن اضافه شد. محتویات بالن به مدت ۱ h در دمای ثابت  $0^\circ\text{C}$  هم‌زده شد. پس از اتمام واکنش ماده جامد ژله مانند تشکیل شد که ۱۰ mL متانول سرد شده به آن اضافه و به مدت ۸ h در دمای آزمایشگاه هم‌زده شد. سپس، رسوب ژله مانند حاصل جداسازی و با حلال‌های آب - متانول، تری اتیل آمین - متانول و دی کلرومتان با نسبت ۱:۱ شست و شو و در خلأ خشک شد. در نهایت ۰/۷ g پلیمر حاصل شد.

### تبدیل گروه آزید به آمین در کوپلیمر ۴-کلرو متیل استیرین - استیرین به نسبت ۱:۱

مطابق روش گفته شده پیشین، ۰/۲۵ g از کوپلیمر ۱:۱ آزیددار در ۵ mL دی کلرومتان تقطیر شده حل شد. سپس، ۰/۷۰۵ mL تری فلئورومتان



شکل ۱- طیف FTIR پلیمر ۴- آزیدومتیل استیرین.

### بررسی روش‌های تهیه کوپلیمرهای آمین دار از ۴- کلرو متیل استیرین و استیرین با نسبت‌های مولی مختلف

#### بررسی تهیه کوپلیمر

مونومر ۴- کلرومتیل استیرین با نسبت‌های مولی مختلف با مونومر استیرین، در حلال تولوئن خشک در دمای ثابت  $170^{\circ}\text{C}$  به وسیله آغازگر رادیکالی AIBN به روش رادیکالی پلیمر شد. محصولات کوپلیمر حاصل با رسوب دهی در ضدحلال متانول سرد جمع‌آوری و پس از چند مرتبه شست و شو با متانول در شرایط خلاء خشک شدند. محصولات کوپلیمر حاصل به ترتیب شامل کوپلیمرهای ۱:۵ (CMS-co-St)، ۱:۳ (CMS-co-St) و ۱:۱ (CMS-co-St) بود. تمام کوپلیمرهای به دست آمده جامد و به شکل پودر سفید رنگ بودند و ساختار آنها با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی شناسایی شد. در جدول ۱ شرایط تهیه این ترکیبات آمده است.

#### بررسی تهیه کوپلیمرهای آزید دار

محلول اضافی سدیم آزید در حلال DMF خشک، به آرامی روی  $0.5\text{ g}$  از محلول هر یک از کوپلیمرها (که مقدار مول‌های کلر در  $0.5\text{ g}$  از هر کوپلیمر محاسبه شده است) در DMF اضافه شد و به مدت  $12\text{ h}$  در شرایط بازروانی قرار گرفت. هر کدام از کوپلیمرهای آزید دار با افزودن حلال متانول به عنوان ضدحلال رسوب داده و جمع‌آوری شد. برای خالص سازی بیشتر، کوپلیمرهای به دست آمده دوباره در مقدار کمی از DMF با اعمال جزیی گرما حل و در ضدحلال متانول سرد رسوب داده شد. در نهایت، پلیمرهای آزید دار در شرایط خلاء خشک شدند.

#### بررسی تهیه پلی‌آمینو استیرین

طی واکنش نوآرایی اشمیت،  $0.5\text{ g}$  از آزیدومتیل پلی‌استیرین در دی‌کلرومتان تازه تقطیر شده حل شد و در دمای ثابت  $0^{\circ}\text{C}$

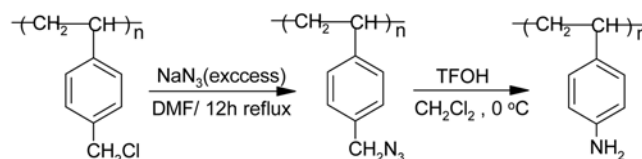
برابر ۹ و تعداد پروتون‌های آلیفاتیک برابر ۸ است که از این ۸ پروتون آلیفاتیک، ۵ پروتون مربوط به واحد کلرومتیل استیرین و ۳ پروتون مربوط به واحد استیرین است. بنابراین، مقدار B در معادله (۱) برای این کوپلیمر برابر ۳ است. بدین ترتیب با استفاده از دو معادله (۱) و (۲)، درصد مولی هر یک از اجزای سازنده کوپلیمرهای سنتز شده محاسبه می‌شود.

#### بررسی هموپلیمر شدن ۴- کلرومتیل استیرین و مشتقات هموپلیمر آزید و آمین

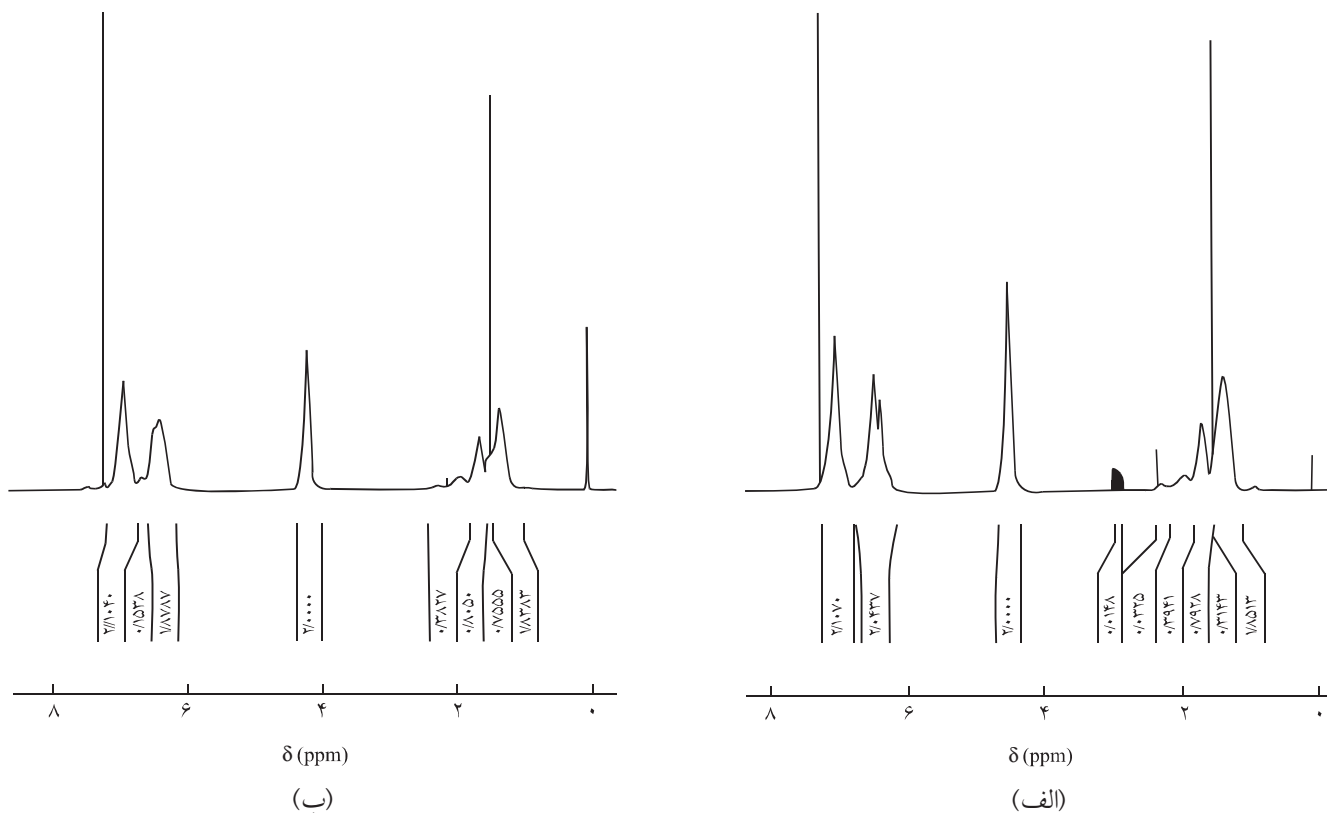
۴- کلرومتیل استیرین در مجاورت آغازگر رادیکالی به روش توده پلیمر شد و هموپلیمر ۴- کلرو متیل استیرین با بهره زیاد به شکل پودر سفید رنگ از ضدحلال متانول جمع‌آوری و در خلاء خشک شد. سپس، طی یک واکنش جانشینی هسته دوستی، گروه آزید جایگزین اتم کلر در هموپلیمر مزبور شد. در ادامه طی واکنش نوآرایی اشمیت، گروه آزید به گروه آمین تبدیل شد که منجر به تهیه پلیمر استیرین آمین دار شد. ساختار هموپلیمر به وسیله FTIR،  $^1\text{H NMR}$  و  $^{13}\text{C NMR}$  بررسی و مطالعه شد. مراحل تهیه پلی‌استیرین آمین دار از پلی ۴- کلرومتیل استیرین در طرح ۲ آورده شده است.

#### شناسایی آزید و پلی‌استیرین و آمینو پلی‌استیرین

در طیف FTIR هموپلیمر آزید دار ۴- کلرو متیل استیرین نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه  $\text{N}_3^-$  در  $2096\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود که تأییدی بر جایگزین شدن گروه آزید به جای گروه کلر در پلیمر است (شکل ۱). در طیف  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )، پیک مربوط به پروتون‌های  $\text{CH}_2\text{N}_3$  در ناحیه  $4.2\text{ ppm}$  مشاهده می‌شود (شکل ۲ - ب). نکته قابل توجه در طیف حاصل این است که جایگزینی گروه آزید با اتم‌های کلر به طور  $100\%$  درصد انجام شده و فقط یک پیک در ناحیه  $4.2\text{ ppm}$  ظاهر شده که مربوط به  $\text{CH}_2\text{N}_3$  است. در حالی که پیک مربوط به دو پروتون متصل به گروه کلر در ناحیه  $4.5\text{ ppm}$  مشاهده شده است. در طیف FTIR آمینو پلی‌استیرین نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه  $\text{N}_3^-$  در  $2096\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود، کاملاً از بین رفته و به جای آن در ناحیه  $3451\text{ cm}^{-1}$  نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه  $\text{NH}_2$  ظاهر شده است (شکل ۳).



طرح ۲- مراحل تهیه پلی‌استیرین آمین دار از پلی ۴- کلرو متیل استیرین.



شکل ۲- طیف  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): (الف) هموپلیمر ۴- کلرو متیل استیرین و (ب) هموپلیمر آزید دار ۴- کلرو متیل استیرین.

کوپلیمرهای مزبور، جامد و به شکل پودر زردرنگ بودند و ساختار آنها با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی شناسایی شد. تمام مراحل تهیه پلی استیرین آمین دار از کوپلیمرهای آزیدو در طرح ۳ نشان داده شده است.

#### شناسایی کوپلیمرهای سنتز شده حاوی گروه آزید و آمینوبلی استیرین‌های سنتز شده از کوپلیمرها

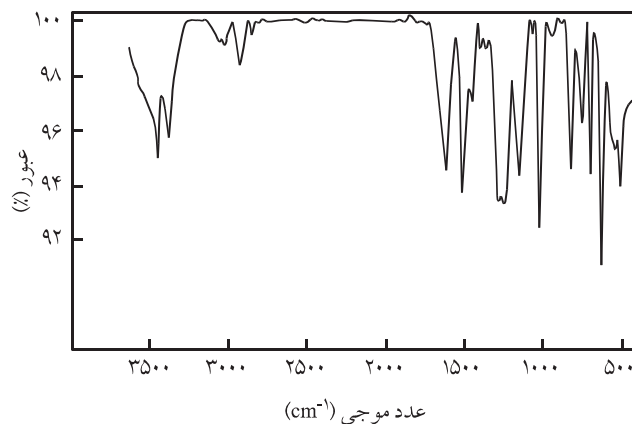
در طیف‌های FTIR کوپلیمرها مهم‌ترین نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه  $\text{N}_3^-$  است که در  $2096\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است (شکل ۴). در طیف  $^1\text{H NMR}$  (شکل ۵) تمام کوپلیمرهای آزیددار، با

جدول ۱- شرایط تهیه کوپلیمرهای استیرینی.

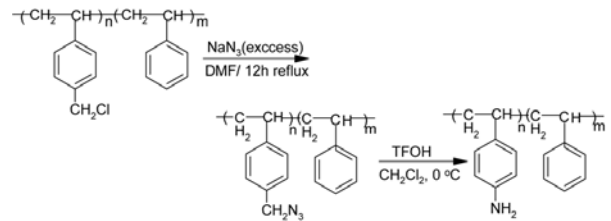
کوپلیمر	مونومر ۱	مونومر ۲	مونومر ۱ (mmol)	مونومر ۲ (mmol)
$(\text{CMS-co-St})_{1:1}$	۴- کلرو متیل استیرین	استیرین	۲۰	۲۰
$(\text{CMS-co-St})_{1:2}$	۴- کلرو متیل استیرین	استیرین	۳۰	۱۰
$(\text{CMS-co-St})_{1:5}$	۴- کلرو متیل استیرین	استیرین	۵۰	۱۰

دما  $70 \pm 1^\circ\text{C}$ ، حلال تولوئن، ضدحلال متانول،  $[1] + [2] / [\text{AIBN}] = 100$ .

تری فلئورومتان سولفونیک اسید قطره قطره به محلول اضافه و مخلوط به مدت ۱ h هم زده شد. پس از اتمام زمان واکنش، ماده جامد ژله مانند تشکیل شد که به آن مقداری متانول سرد اضافه و مدتی در دمای آزمایشگاه هم زده شد. رسوب ژله مانند به دست آمده جداسازی و با حلال‌های آب - متانول و تری اتیل آمین - متانول و دی کلرومتان با نسبت ۱:۱ شست و شو و در خلأ خشک شد. تمام آمینوبلی استیرین‌های به دست آمده از



شکل ۳- طیف FTIR هموپلیمر آمین دار ۴- کلرو متیل استیرین.

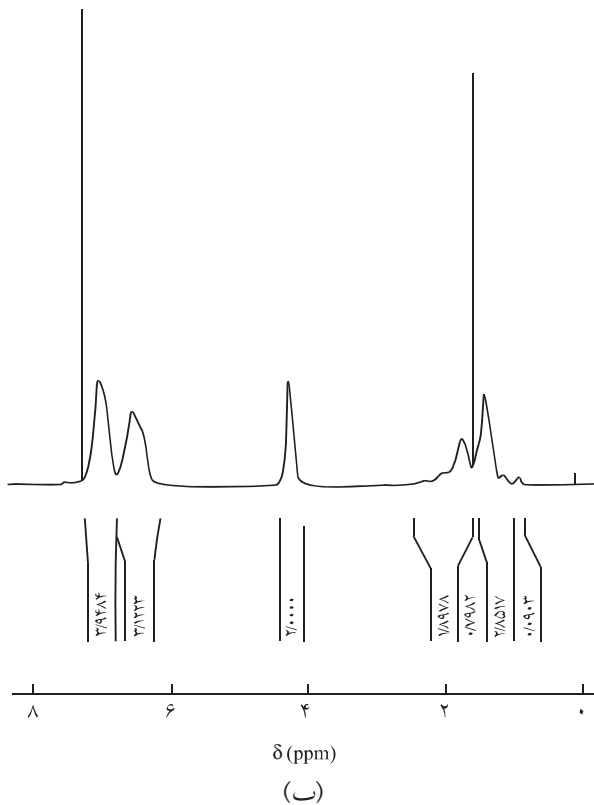
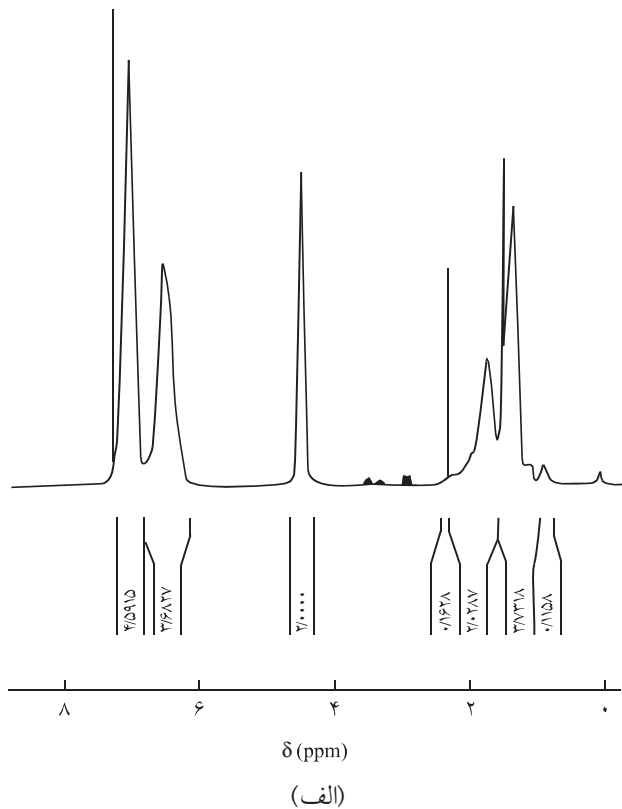


طرح ۳- مراحل تهیه پلی استیرین آمین دار از کوپلیمرهای آزیدو.

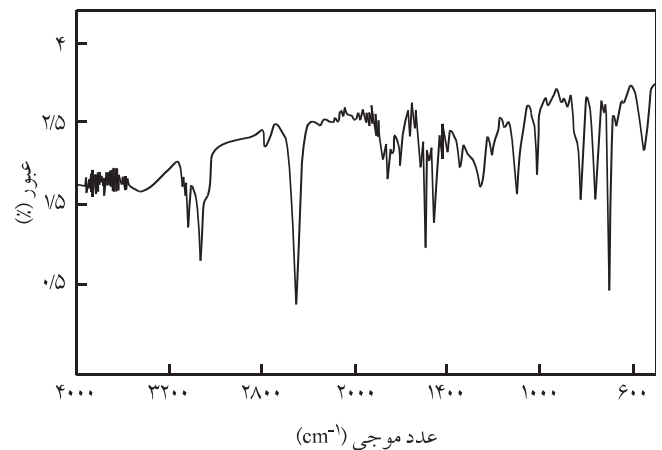
توجه به این که فقط گروه آزید با اتم های کلر تعویض شده است، پیک مربوط به پروتون های  $\text{CH}_2\text{Cl}$  در ناحیه ۴/۵ ppm از بین رفته و به جای آن پیک تیزی به شکل تک شاخه در ناحیه ۴/۲ ppm مربوط به پروتون های متیلن  $\text{CH}_2\text{N}_3$  مشاهده می شود. در طیف های  $^{13}\text{C}$  NMR مربوط به کوپلیمرهای استیرینی آزیددار، با جای گزین شدن گروه های آزید با اتم های کلر، جذب مربوط به کربن  $\text{CH}_2\text{Cl}$  در ناحیه ۴۵ ppm از بین رفته و به جای آن پیک جذبی کربن مربوط به  $\text{CH}_2\text{N}_3$  در ۳۹ ppm مشاهده می شود. در طیف FTIR آمینوپلی استیرین های سنتز شده از کوپلیمرها نوار جذبی مربوط به گروه  $\text{N}_3^-$  در ناحیه  $2096\text{ cm}^{-1}$  حذف شده و در ناحیه  $3365\text{ cm}^{-1}$  نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه  $\text{NH}_2$  ظاهر شده است (شکل ۶). به علت انحلال ناپذیری مشتقات آمین گرفتن طیف  $^1\text{H}$  NMR و  $^{13}\text{C}$  NMR از آن امکان پذیر نبود.

### بررسی انحلال پذیری کوپلیمرها، کوپلیمرهای آزیددار و آمینوپلی استیرین سنتز شده از هموپلیمر و کوپلیمرها

انحلال پذیری کوپلیمرهای به دست آمده در انواع مختلف از حلال های شیمیایی بررسی و نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است که معیار انحلال پذیری در جدول های یاد شده ۰/۰۱g از پلیمر در ۳ mL حلال است.



شکل ۵- طیف  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): (الف) کوپلیمر ۴- کلرومتیل استیرین - استیرین به نسبت ۱:۱ و (ب) کوپلیمر آزیددار ۴- کلرومتیل استیرین - استیرین به نسبت ۱:۱.



شکل ۴- طیف FTIR کوپلیمر ۴- آزیدو متیل استیرین - استیرین به نسبت ۱:۱.



جدول ۳ - انحلال پذیری کوپلیمرهای آزیددار استیرینی بر پایه ۴ - کلرو متیل استیرین.

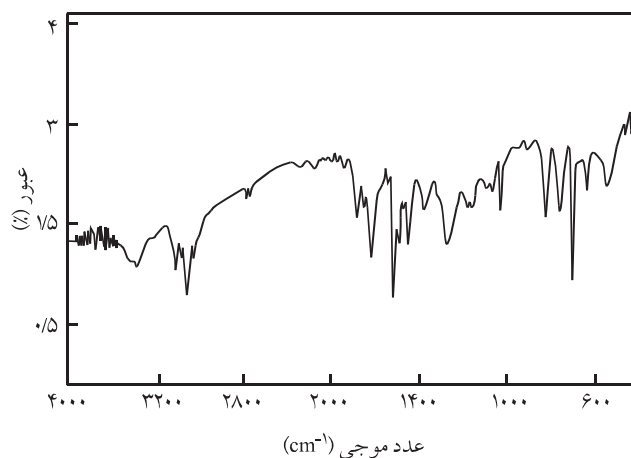
حلال	۱:۱	۱:۳	۱:۵
کلروفرم	++	++	++
دی کلرومتان	+	+	+
آب	-	-	-
استون	+	+	+
تولون	+	+	+
تتراهیدروفوران	++	++	++
دی متیل فرمامید	+	+	+
دی متیل سولفوکسید	+	+	+
متانول	-	-	-
هگزان	-	-	-

(++) محلول، (+) محلول در اثر گرما و (-) نامحلول.

پلیمر مزبور فقط به مقدار خیلی کم در N-متیل پیرولیدون (NMP) حل شد. انحلال ناپذیری پلی آمینو استیرین مربوط به ایجاد پیوندهای هیدروژنی گروه های آمین بین زنجیرهاست که مانع از حل شدن پلیمر مزبور در حلال های آلی می شود.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از واکنش اشمیمت پلی استیرین آمین دار با نسبت های مولی مختلف از آزیدومتیل استیرین تهیه شد. ساختار و اتصال گروه های عاملی در هر مرحله از راه طیف سنجی FTIR و  $^1\text{H NMR}$  مورد تأیید قرار گرفت. علت تهیه کوپلیمر (۴ - کلرو متیل استیرین - استیرین) در نسبت های مولی مختلف این بود که اولاً گروه های عاملی آمینی در زنجیر پلی استیرین با نسبت مولی متفاوت تهیه شود، ثانیاً تهیه آمینو پلی استیرین محلول بود که با تغییر درصد گروه های عاملی تا حدودی انجام شد. در نهایت معلوم شد، هر چه مقدار درصد گروه های آمینو روی زنجیر پلی استیرین بیشتر باشد، از انحلال پذیری پلیمر در حلال های آلی قطبی و غیرقطبی کاسته می شود. هدف نهایی این کار پژوهشی، تهیه پلی آمینو استیرین بود تا با استفاده از گروه آمینی بتوان کوپلیمرهایی از پلیمر رسانا با این پلیمر سنتز کرد که منجر به تهیه کوپلیمرهای کلاسیک - رسانا شوند. این موضوع از اهداف طرح پژوهشی است که در آینده نزدیک نتایج آن ارائه می شود.



شکل ۶ - طیف FTIR کوپلیمر آمین دار ۴ - کلرو متیل استیرین - استیرین به نسبت ۱:۱.

انحلال پذیری کوپلیمرهای حاوی گروه آزید به دست آمده نیز در انواع مختلف حلال های قطبی و غیرقطبی بررسی شد که نتایج آن در **جدول ۳** آورده شده است. نتایج حاصل نشان می دهد، انحلال پذیری کوپلیمرهای استیرینی آزیددار در مقایسه با کوپلیمرهای استیرینی اولیه فاقد گروه آزید مقداری کم شده است.

انحلال پذیری آمینو پلی استیرین به دست آمده از پلی (۴ - کلرو متیل استیرین) و کوپلیمرهای (۴ - کلرو متیل استیرین - استیرین) با نسبت های ۱:۱، ۳:۱ و ۵:۱ نیز در انواع مختلف حلال های قطبی و غیرقطبی بررسی شد.

جدول ۲ - انحلال پذیری کوپلیمرهای (۴ - کلرو متیل استیرین - استیرین) سنتز شده در حلال های مختلف.

حلال	۱:۱	۱:۳	۱:۵
کلروفرم	++	++	++
دی کلرومتان	++	++	++
آب	-	-	-
استون	++	++	++
تولون	++	++	++
تتراهیدروفوران	++	++	++
دی متیل فرمامید	++	++	++
دی متیل سولفوکسید	++	++	++
متانول	-	-	-
هگزان	-	-	-

(-) نامحلول، (+) محلول در اثر گرما و (++) محلول.

## مراجع

- Semsarzadeh M.A. and Mahi Hassanabadi H., Preparation of Esterified Styrene-maleic Anhydride Copolymer and Investigation of Physical and Mechanical Properties of Its Blends with LLDPE, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **21**, 119-125, 2008.
- Emami M., Nekoomanesh Haghghi M., and Hormozi F., Azeotropic Styrene-Acrylonitrile (SAN) Suspension Polymerization at Atmospheric Pressure, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **15**, 373-379, 2003.
- Hajiebrahimi M., Arabi H., Parvazinia M., and Nodehi A., Effect of Diluent Type and Composition and the Amount of Cross-linking Agent on Bulk and Surface Morphology of Macroporous Styrene-divinylbenzene Copolymer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **19**, 361-367, 2006.
- Sata T., Yamaguchi T., and Matsusaki K., Anion Exchange Membranes for Nitrate Ion removal from Groundwater by Electrodialysis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **11**, 1153-1154, 1995.
- Takata K., Hanada F., Kagiya Y., and Sata T., Preparation and Properties of Monovalent Anion Permselective Anion Exchange Membranes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1443-1448, 1996.
- Sata T., Tsujimoto M., Yamaguchi T., and Matsusaki K., Change of Anion Exchange Membranes in an Aqueous Sodium Hydroxide Solution at High Temperature, *J. Membr. Sci.*, **112**, 161-170, 1996.
- Ford W.T. and Yu H., Catalysis of Hydrolysis of P-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate by O-Iodosobenzoate in Cationic Latexes and Polyelectrolytes, *Langmuir*, **9**, 1999-2007, 1993.
- Kanazam A., Ikeda T., and Endo T., Antibacterial Activity of Polymeric Sulfonium Salts, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2873-2876, 1993.
- Kihara K., Toda H., Mori M., Hashimoto M., and Mizogami S., The Bile Acid Binding and Hypochlesterolemic Activity of Anion-Exchange Resins Bearing the Imidazolium Salt Group, *Eur. J. Med. Chem.*, **23**, 411-415, 1988.
- Cheng C.M., Egbe M.I., Gasshoff J.M., Guarrera D.J., Pai R.P., and Warner J.C., Synthesis of 1-(vinylbenzyl)thymine, a Novel Versatile Multifunctional Monomer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 2215-2219, 1995.
- Chemla D.S. and Zyss J., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic, New York, 1987.
- Nishikubo T., Kondo T., and Inomata K., Study of Polymeric Photosensitizes Synthesis of Multifunctional Photosensitizers Bonded on Cross-linked Polymer Beads and their Application for Photoisomerization of Potassium Sorbate, *Macromolecules*, **22**, 3827-3833, 1989.
- Taoda H., Hayakawa K., and Kawasek Yamakita H., Photochemical Conversion and Storage of Solar by Azobenzene, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **20**, 267-272, 1987.
- Worl L.A., Jones W.E., Strouse G.F., Younathan J.N., Danielson E., Maxwell K.A., Sykora M., and Meyer T.J., Multiphoton, Multielectron Transfer Photochemistry in a Soluble Polymer, *J. Inorg. Chem.*, **38**, 2705-2708, 1999.
- Shimomura O., Sato T., Tomita I., Suzuki M., and Endo T., Synthesis and Radical Polymerization of 2-(p-vinylbenzyl)Dibenzothiophene, *React. Funct. Polym.*, **40**, 29-40, 1999.
- Cho Y.S., Kim S.W., Ihn C.S., and Lee J.S., Anionic Polymerization of 4-(9-carbazolyl)methylstyrene, *Polymer*, **42**, 7611-7616, 2001.
- Kawashima N., Kameyama A., Nishikubo T., and Nagai T., Synthesis and Photochemical Reaction of Polystyrene with Pendant Doner-Acceptor Type Norbornadienes Containing Carbamoyl Chromophores, *React. Funct. Polym.*, **55**, 75-88, 2003.
- Park Y.H. and Park S.B., Preparation and Electroactivity of Poly(methylmethacrylate-co-pyrrolylmethylstyrene)-g-Polypyrrole, *Synthetic Metals*, **128**, 229-234, 2002.
- Park Y.H., Shin H.C., Lee Y., and Son Y., Electrochemical Preparation of Polypyrrole Copolymer Films from PSPMS Precursor, *Macromolecules*, **32**, 4615-4618, 1999.
- Unsal E., Bahar T., Tuncel M., and Tuncel A., DNA Adsorption onto Polyethylenimine-Attached Poly(p-chloromethylstyrene) Beads, *J. Chromatog. A*, **898**, 167-177, 2000.
- Seven P., Coskun M., and Demirelli K., Synthesis and Characterization of Two-Armed Graft Copolymers Prepared with Acrylate and Methacrylate Using Atom Transfer Radical Polymerization, *React. Funct. Polym.*, **68**, 922-930, 2008.
- Safa K.D., Eram H.A., and Nasirtabrzi M.H., Chemical Modification of Some 4-Chloromethyl Styrene Polymers with Highly Sterically Hindered Tris(trimethylsilyl)methyl Groups, *Iran. Polym. J.*, **15**, 249-257, 2006.
- Arseniyadis A. and Wagner A., A Straightforward Preparation of

- Amino-Polystyrene Resin from Merrifield Resin, *Tetrahed. Lett.*, **43**, 9717-9719, 2002.
24. Perrin D.D. and Armarego W.L.F., *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, 1997.
25. Furniss B.S., Hannuford A.J., Rogers Smith P.Q.G. and Tatchell A.R., *Vogel's Text Book of Practical Organic Chemistry*, Longman, 1989.