



ساخت پلی اترهای آروماتیکی مقاوم به حرارت به منظور استفاده در محصول صنعتی نوریل: پلیمریزاسیون ۴-برمو - ۲-دی متیل فنول در حضور کاتالیست $\text{Co}(\text{acac})_2$ و حلال THF

محمد علی سمسارزاده^۱، آرزو ش دادخواه^۲

^۱دانشگاه تربیت مدرس - دانشکده مهندسی شیمی - گروه مهندسی پلیمریزاسیون. Semsarzadeh@modares.ac.ir

^۲دانشگاه تربیت مدرس - دانشکده مهندسی شیمی - گروه مهندسی پلیمر. Parastoo2517@gmail.com

چکیده

یکی از مسائل مهم در صنایع پلیمر، مقاومت حرارتی کم آن ها است که کاربرد این دسته از مواد را محدود می سازد. بنابراین، سنتز پلی اترهای آروماتیکی، به دلیل مقاومت حرارتی بالا مورد توجه محققان قرار گرفته است. نیاز صنایع الکترونیکی به این پلیمرها به علت تحمل حرارتی و عایق بودن بالا، افزایش یافته است. پلی فنیلن اکساید از دسته پلی اترهای آروماتیکی است که به همراه پلی استایرن به صورت محصول صنعتی نوریل مورد توجه قرار دارد. در این تحقیق، برای اولین بار پلیمریزاسیون ۴-برمو-۲-دی متیل فنول در حضور کاتالیست کبالت استیل استونات ($\text{Co}(\text{acac})_2$)، حلال تتراهیدروفوران (THF) و باز ترشیاری بوتوکساید پتاسیم (t-BuOK) در دمای 25°C به منظور سنتز پلی فنیلن اکساید انجام شد. نمونه سنتز شده توسط آزمون های طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) و رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H NMR}$) مورد شناسایی قرار گرفت. تاثیر متغیرهای واکنش شامل مقادیر کاتالیست، باز، حلال و زمان واکنش بر بازده واکنش مورد بررسی قرار داده شد. بیشترین بازده برابر با ۸۴٪ در مدت زمان ۳ ساعت بدست آمد. پایداری حرارتی نمونه سنتز شده توسط دما وزن سنجی (TGA) تعیین شد و برابر با 430°C است که کاربرد این پلیمر را در غشاهای پلیمری با مقاومت حرارتی بالا نشان می دهد. آزمون کالریمتری روبشی (DSC) نشان داد که دمای انتقال شیشه ای (T_g) برابر با 173°C است. همچنین بلورینگی پلی اتر توسط آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی شده است.

واژه های کلیدی

پلیمریزاسیون، پلی اتر، پلی فنیلن اکساید (PPO)، ۴-برمو - ۲-دی متیل فنول (BDMP)، کاتالیست $\text{Co}(\text{acac})_2$ ، حلال THF

۱-مقدمه

پلی فنیلن اکساید (PPO) یک ترموپلاستیک مهندسی است که دارای پایداری حرارتی بالا، اشتعال پذیری پایین، پایداری ابعادی بالا، جذب رطوبت پایین، مقاومت الکتریکی بالا و خواص مکانیکی خوب است [۱-۳]. کاربردهای این پلیمر بصورت پوشش های خود تمیز شونده، پوشش های آنتی باکتریال، غشاهای عبور پذیری به دی اکسید کربن و

انتخاب پذیری بسیار خوب برای نیتروژن)، پیل های سوختی و در نانو کامپوزیت ها به منظور افزایش خواص مکانیکی، حرارتی و رسانایی در ماتریس پلیمری است [۴-۷]. خواص بسیار عالی این پلیمر، توجه ویژه ای را بر سنتز آن و روش های گوناگون موجود، مهم ساخته که به صورت زیر است:

۱-روش کندانسیون اولمان: روش اولمان با استفاده از فلز مس یا نمک هایی از این فلز انجام می شود. گلدن با استفاده از رفلکس پاراکلو فنوکساید در حلال نیتروبنزن و در حضور کاتالیست مس یا برونز، پلی اتر آروماتیکی با وزن مولکولی 1800 g/mol را سنتز نمود. براون با حرارت دادن نمک های فلزات قلیایی متا بروموفنل در حلال های پیریدین، نیتروبنزن و فنیل اتر تا دمای 110°C تا 200°C ، محصولی با وزن مولکولی 10000 g/mol را سنتز کرد. استاماتوف وزن مولکولی بالایی (وزن مولکولی دقیق گزارش داده نشده است) از پلی (او۱) فنیلن اتر توسط شرایط اولمان با استفاده از سدیم پارا برومو فنوکساید و کاتالیست کلراید مس در حضور تعدادی از بازها مانند پیریدین، دی متیل فرمامید، دی متیل استال آمید و بنزوتیازول در دمای 200°C در حلال هایی از قبیل دی متوکسی بنزن، نیتروبنزن سنتز نمود [۸].

۲- واکنش های مرحله ای هسته دوستی هالوژن های فعال: در این روش، نمک های قلیایی فنول های دو عاملی با هالیدهای فعال مانند ۴-او۱-دی کلرو دی فنیل سولفون واکنش می دهد. این نوع واکنش ها در حضور حلال هایی از قبیل دی متیل فرمامید، دی متیل سولفون و دی متیل سولفوکساید به مدت ۴ الی ۵ ساعت در دمای حدود 130°C انجام می گیرد [۸]. **۳-جابه جایی اکسایشی هالوژن:** هانتز [۸] در سال ۱۹۱۱، خواص نمک های نقره فنول های هالوژن دار شده را توضیح داد که نمک نقره ۲-او۴-دی برومو فنل با یداید اتیل ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$) واکنش می دهد و محلول آبی رنگ که کم کم به زرد تبدیل می شود، رسوب بروماید نقره و محلولی بدست آمد که با رسوب دادن این محلول در الکل، پلیمری شاخه ای با وزن مولکولی 6600 g/mol تا 12400 حاصل شد. گلدن پلیمری مشابه را با استفاده از ۲-او۴-برمو-تترا برومو-۱-سیکلو هگزا دی ان با جیوه بدست آورد. او روش هانتز را اصلاح نمود و پلیمری با فیلم های شکننده که نشان دهنده وزن