

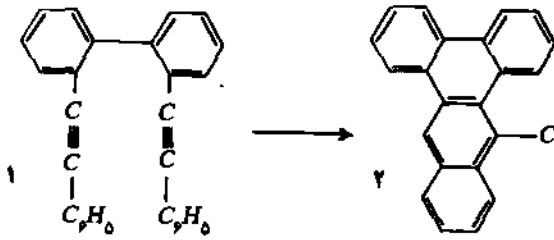
# پلی اتر، پلی سولفون و پلی کتونهای آروماتیک مختلف به عنوان رزینهای ورقه‌ای

Aromatic Polyethers, Polysulphones, and Polyketones as Laminating Resins

احمد بنی‌هاشمی

بخش شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه شیراز

افزایش می‌یابد. کارهایی که در این زمینه گزارش شده بیشتر درباره واکنشهایی است که روی پلی اترها، پلی کتونها و پلی سولفونهای آروماتیک انجام گرفته است.



تجربی

مواد اولیه مصرفی در سنتز پلیمرها با خلوص آزمایشگاهی از شرکتهای مختلف تهیه شده‌اند. برای تجزیه و شناسایی مواد سنتز شده از دستگاههای آزمون پیر شدن همدم، نقطه نرم شدن و ویسکوزیته و گرماسنجی پوشی دیفرانسیلی استفاده شده است. رزینهای ورقه‌ای از پلیمرهای سنتز شده به ترتیب زیر تهیه می‌شوند. مقداری پلیمر لایه‌ای چند تکه پارچه با الیاف شیشه قرار می‌گیرد و روی آن چند قطره DMF ریخته می‌شود تا سطح پلیمرها را بپوشاند. این مجموعه در یک ورق آلومینیوم پیچیده می‌شود و تحت فشار (600 psi یا  $4 \times 10^6 \text{ Kg/m}^2$ ) به مدت نیم ساعت در دمای  $200^\circ\text{C}$  و سپس به مدت سه ساعت و نیم در دمای  $250^\circ\text{C}$  قرار می‌گیرد. آنگاه پلیمر پیچیده در ورق آلومینیوم به محلول هیدروکلریک اسید رقیق (5% HCl) منتقل می‌شود تا ورق آلومینیوم حل گردد. بدین ترتیب ورقه تیره رنگ قابل انحطاطی به دست می‌آید که چسبندگی خوبی بین پلیمر و الیاف شیشه آن وجود دارد. ورقه به دست آمده سطحی صاف دارد و شکننده نیست.

بحث و نتیجه‌گیری

برای تهیه این گونه پلیمرها، ابتدا ۲،۲ دی‌یدو فنیل - ۴،۴ - دی‌کربونیل دی‌کلرید (۳) سنتز می‌شود [11, 12] و سپس این ترکیب به

واژه‌های کلیدی:

رزینهای ورقه‌ای، واکنش حلقه‌ای درون مولکولی، نقطه نرم شدن، آزمایش عمر با دمای ثابت، نفوذ

چکیده

در این مقاله سنتز پلی اتر، پلی سولفون و پلی کتونهای آروماتیک از ۲،۲ - دی‌یدو و دی‌فنیل - ۴،۴ - دی‌کربو کسلیک اسید گزارش می‌شود و ساختار این ترکیبها با مدل‌های آنها مقایسه می‌گردد. هدف از تهیه آنها به دست آوردن مشتقاتی از ۲،۲ - دی‌فنیل اتینیل است که در اثر نوآرایی به واحدهای دی‌بنزوآتراسن تبدیل می‌شوند. این پلیمرها انحلال پذیری کم و نقطه ذوب بالایی دارند. با اضافه کردن ایزوفتالویل کلرید در زنجیر پلیمر، نقطه ذوب آن کاهش و انحلال پذیری افزایش می‌یابد. در این حالت واکنش درون مولکولی بهتر انجام می‌شود و تبدیل آنها به واحدهای دی‌بنزوآتراسن بهتر صورت می‌گیرد. از پلیمرهای به دست آمده، رزینهای ورقه‌ای تهیه شده و متحنی نرم شدن آنها قبل و بعد از گرمادادن مشخص گردیده است. در ضمن عمر این مواد در دمای ثابت اندازه‌گیری شده است.

مقدمه

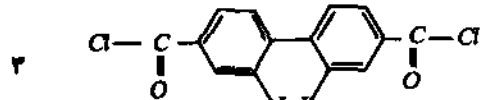
پلیمرهای مقاوم در برابر گرما (گرماتاب) از دهه ۱۹۶۰ در سطحی گسترده تهیه و مورد توجه قرار گرفته‌اند. این پلیمرها خواص مفید و طول عمر مناسب دارند. در هوا تا دمای  $300^\circ\text{C}$  و در نیتروژن یا سایر اتمسفرهای بی اثر تا دماهای  $600 - 500^\circ\text{C}$  می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند [1].

پلیمرهای آلی که چنین مقاومتی را نشان می‌دهند، از خصیلت آروماتیکی بالایی برخوردارند و مولکولهای آنها اغلب از حلقه‌های ناجور حلقه با تعداد هیدروژن کم تشکیل شده‌اند. این پلیمرها به دلیل بالای بودن نقطه ذوبشان (اگر به طور کلی ذوب گردند)، بسیار سخت می‌باشند و انحلال‌پذیری کمی در حلالهای معمولی دارند ولی معمولاً در سولفوریک اسید و متان سولفونیک اسید محلول‌اند. انحلال‌پذیری این مواد سبب می‌شود که کاربرد آنها با مشکلاتی همراه باشد. در این میان پلی آروماتیک اترها، سولفونها و کتونها نیز پایداری گرمایی و خواص مکانیکی جالبی دارند [2-5].

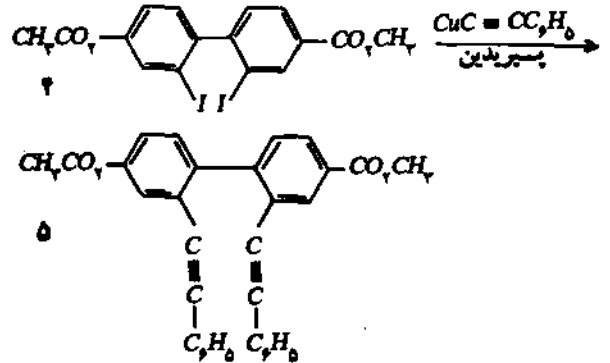
با استفاده از این پلیمرها یک رشته پلیمرهای دیگر تهیه شده‌اند، که در زنجیر پلیمری آنها گروههای ۲،۲ - بیس (فنیل اتینیل) بی فنیل (۱) موجود است [6-8]. این گروهها در اثر گرما یک واکنش حلقه‌ای شدن درون مولکولی انجام می‌دهند [9, 10] و به واحد دی‌بنزو آتراسن (۲) تبدیل می‌گردند. در اثر این واکنش نقطه نرم شدن آنها به طور قابل ملاحظه‌ای

Key words: laminating resins, intermolecular reaction, softening point, isothermal aging test, diffusion.

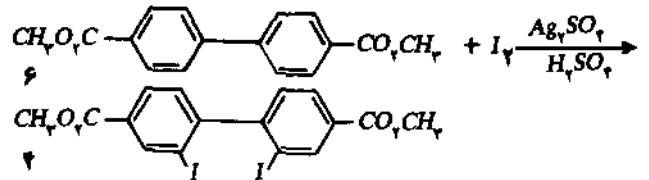
مشتقات ۲،۲ - دی فنیل دی اتیل تبدیل می گردد.



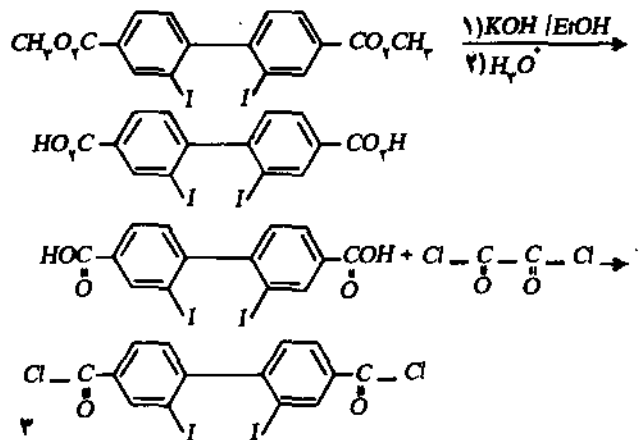
گروههای ید را می توان به طور کامل از واکنش کویرونتیل استیلید با ترکیب دی استودی فنیل (۴) به مشتق ۲،۲ بیس (فنیل اتیلید) دی استودی فنیل (۵) تبدیل کرد [8].



دی متیل ۲،۲ دی ید و دی فنیل دی کربوکسیلات (۴) را می توان با استفاده از دی فنیک اسید دی متیل استر (۶) تهیه کرد.

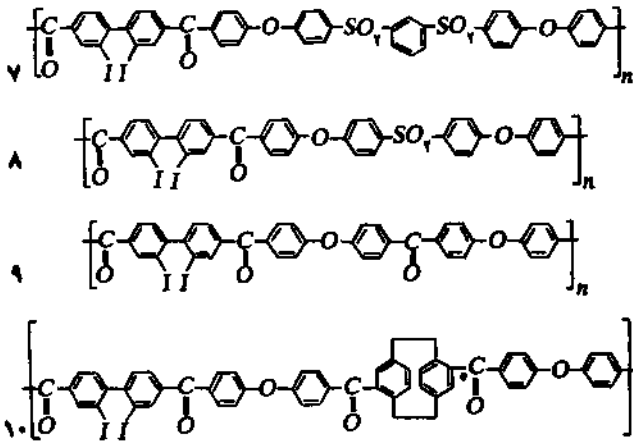


پس از هیدرولیز ترکیب یاد شده با استفاده از اکسالیل کلرید، دی اسید دی کلرید (۳) مربوط به دست می آید.



پلیمرها از ۲،۲ دی ید و -۴،۴ دی فنیل دی کربوکسیل کلرید (۳) و ۳،۱ - بیس (دی فنوکسی بنزن سولفونیل) بنزن (۷)، بیس (پسارا - فنوکسی بنزن) سولفون (۸)، -۴،۴ - دی فنوکسی بنزن سولفون (۹) و ۹،۳ -

بیس (پارا - فنوکسی بنزویل) [۲،۲] پارا - سیکلوفان (۱۰) با واکنش فریدل - کرافت و استفاده از یک محلول آلومینیوم کلرید در متیلن کلرید در دمای اطاق به دست می آید.



نقطه ذوب این پلیمرها بالاتر از ۳۰۰°C است و انحلال پذیری بسیار کمی در حلالهای معمولی دارند (جدول ۱).

جدول ۱ - پلیمرهایی از ۲،۲ - دی ید و دی فنیل - ۴،۴ - دی کربونیل دی کلرید و مونومرهای مختلف

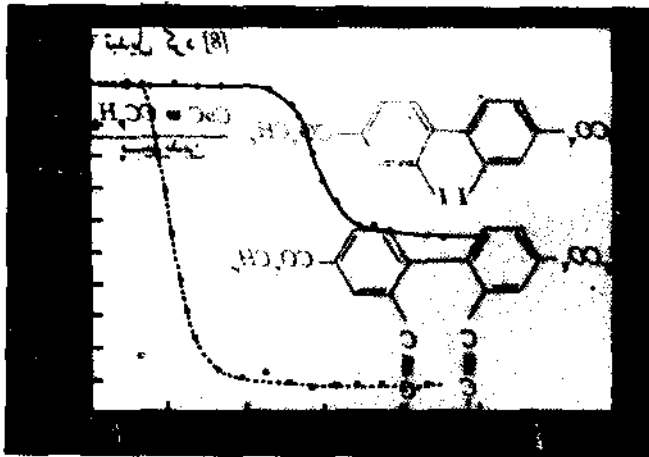
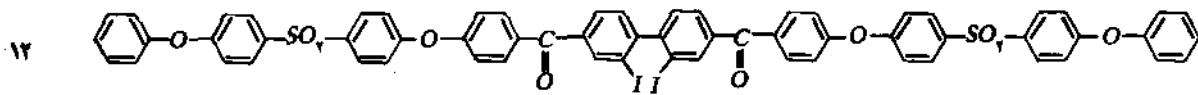
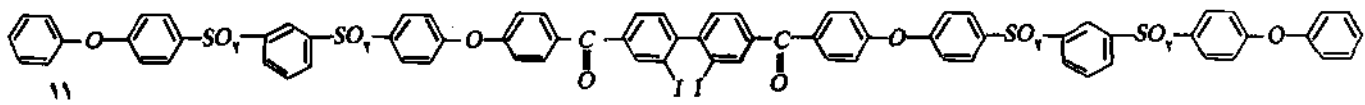
پلیمر	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰
۵۷۳	۲۲۸۶	۲۱۰۹	۱۹۸۱	۶۲	۲۵۳۲	۲۱۲۱	۵۲۸۱	۲۵۰	۸۵	۲۵
۲۱۲۷	۲۹۲۶	۲۸۲	۵۲۰۸	۲۱۲۷	۲۹۲۲	۲۱۵۸	۵۲۰۲	۲۵۰	۹۵	۲۵
-	۲۹۱۲	۲۸۶	۵۲۰۵	-	۲۰۸۸	۲۱۶۹	۵۲۸۲	۲۰۰	۱۰۰	۲۵
-	۲۱۸۵	۲۱۲۷	۵۲۰۶	-	۲۲۸۷	۲۱۲۷	۲۱۵۸	۲۲۰	۱۰۰	۶۰

این پلیمرها در برابر اکسید شدن مقاوم می باشند و در دمای ۳۵۰°C در جریان دایمی هوا آزمون پیر شدن همدا (isothermal aging test) پایداری قابل ملاحظه ای نشان می دهند. تنها مشتقات سیکلوفان استثنا می باشند که نسبتاً سریع اکسید می شوند. سایر پلیمرها تا ۱۱۲ ساعت در دمای ۳۵۰°C وزن کمی را از دست می دهند که پس از آن وزن آنها ثابت باقی می ماند (جدول ۲).

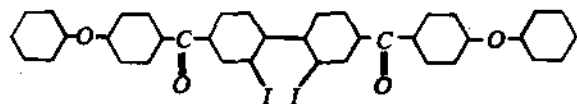
جدول ۲ - عمر پلیمرها در دمای ثابت ۳۵۰°C\*

پلیمر	۱۱۲ ساعت	۶۲ ساعت	۱۱۲ ساعت
۵۷۳	۵۷۳	۲۱۸	۷
۸۰	۷۱۰	۲۱۷	۸
۹۱۲	۹۱۲	۵۱۲	۴
۳۲۱۶	۱۹۱۵	۱۰۱۸	۱۰

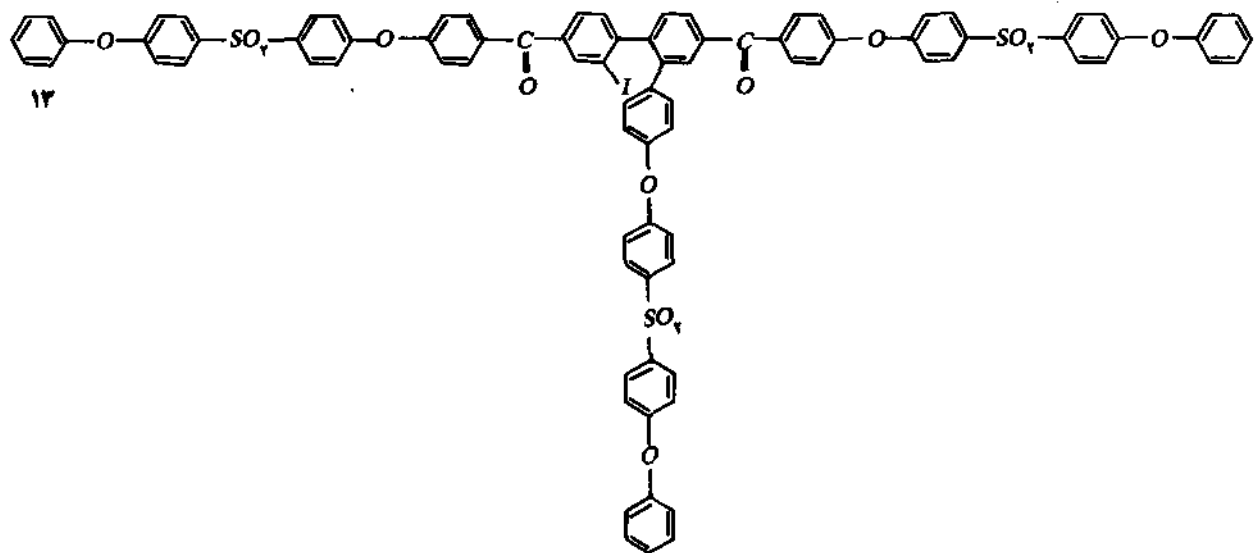
\* آزمایش در جریان دایمی هوا انجام گرفته است.



شکل ۱ - متحدهای نقطه نرم شدن پلیمر ۱۶ با روش ویکات: قبل از واکنش با فنیل استیلید (---) و بعد از آن (—)



کلرید، پلیمرهایی به دست می‌آید که در جدول ۳ آورده شده‌اند. قابل توجه است که این پلیمرها نیز انحلال‌پذیری کمی دارند و نقطه ذوب آنها بالاست تا اینکه مقدار ایزوفتالویل کلرید افزایش یابد. اتمهای پد پلیمرهای به دست آمده با کوپروفنیل استیلید در پیریدین



ترکیبهای مدل نیز از واکنش ۲،۲-دی یدودی فنیل -۲،۴-دی کریونیل دی کلرید (۳) با ۳،۱-بیس (پارا- فنوکسی سترن سولفونیل) بنزن تهیه شدند. بسته به مقدار ترکیبهای سولفونیل یا سولفون، محصولات مختلفی به دست می‌آید. چنانچه نسبت ترکیب یسدار به ترکیبهای سولفونیل یا سولفون برابر ۲:۱ باشد، ترکیبهای ۱۱ و ۱۲ به دست می‌آید و در صورت به کار بردن سولفونیل و سولفون به مقدار زیاد، یکی از بدهای حلقه نیز استخلاف می‌شود (۱۳).

از گرم کردن مخلوط پلیمرها با مس فنیل استیلید در پیریدین خشک به مدت ۴ ساعت در  $320-330^{\circ}C$ ، رنگ پلیمر از زرد به قهوه‌ای تبدیل می‌شود و نقطه نرم شدن پلیمر با روش ویکات (*Vicat*) در حدود  $100^{\circ}C$  افزایش می‌یابد (شکل ۱).

انحلال‌ناپذیری این پلیمرها و بالای بودن نقطه ذوب آنها سبب می‌شود که اغلب تبدیل آنها به مشتقات فنیل اتیل به اشکال برخوردار کنند. با وارد کردن گروه ایزوفتالویل به زنجیر پلیمری خواص فیزیکی مناسبتری به دست می‌آید و مشکل برطرف می‌گردد. جزئیات تهیه این گونه پلیمرها و حلقه‌ای کردن آنها دنباله کارهای یاد شده است.

در این قسمت ابتدا واکنش فریدل - کرافت بین ۲،۲-دی یدودی فنیل -۲،۴-دی کریونیل دی کلرید و دی فنیل اتر انجام می‌شود تا دی کتون ۱۶ به دست آید. از تراکم شدن این ترکیب با ۳،۱-بیس (پارا- فنوکسی بنزن سولفونیل) بنزن و مقادیر مختلفی از ایزوفتالویل

۲۱۶۶	۱۵۶۷	۲۱۸۹	۶۲۱۸۵	۲۱۰	۱۵۱۸۵	۲۱۸۵	۶۲۱۰۱	۲۰	۳۵۰	۱۰۰	۲	۱	۱
۵۲۲۷	۱۱۱۰۲	۲۱۲۷	۶۲۱۲۵	۶۱۶۲	۱۱۱۸۶	۲۱۲۸	۶۲۲۲۲	۳۰	۳۲۰	۹۵	۳	۲	۲
-	۷۱۲۳	۲۱۲۹	۶۵۱۵۰	-	۷۱۰۱	۲۱۲۰	۶۵۱۷۰	۲۰	۳۲۰	۱۰۰	۵	۴	۳
۷۱۲۳	-	۲۱۳۱	۶۶۱۷۱	۷۱۲۳	-	۲۱۲۵	۶۶۱۲۹	۳۰	(ج) ۳۲۰	۱۰۰	۷	۶	۴
۶۱۲۲	۶۱۲۰	۲۱۵۰	۶۵۱۲۵	۶۱۸۲	۶۱۲۶	۲۱۲۸	۶۵۱۹۵	۳۰	(د) ۱۸۰	۱۰۰	۱۰	۴	۵

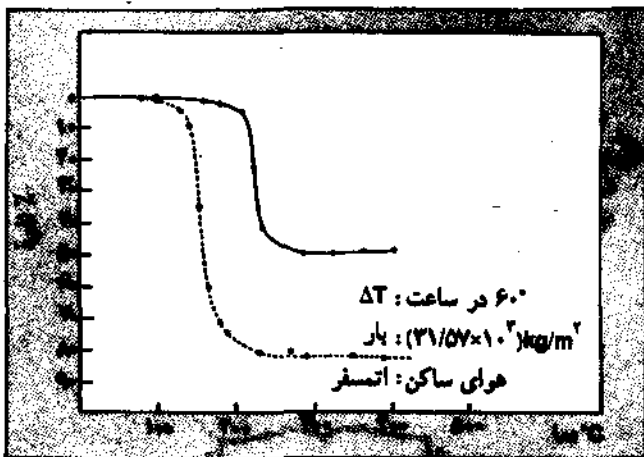
نقاط نرم شدن ویسکات پلیمرهای پخت شده و نشده در شکل‌های ۲ تا ۵ آورده شده است. واکنش گرمازا در گرماسنجی پیمایشی دیفرانسیلی نشان می‌دهد که تبدیل گروه دی فنیل اتینیل به دی بنزواتراسن در دمای ۲۱۰°C انجام می‌گیرد.

(الف) در هر مورد ۱ میلی‌مول از ترکیب ۱ به کار برده شده است.  
 (ب) همه پلیمرها غیر از پلیمر شماره ۵ انحلال ناپذیرند و گرانروی درونسی آن (درونی) در کلروفورم برابر ۰/۱ است.  
 (ج) از دمای ۳۲۰°C تجزیه  
 (د) از دمای ۱۸۰°C تجزیه ترکیب

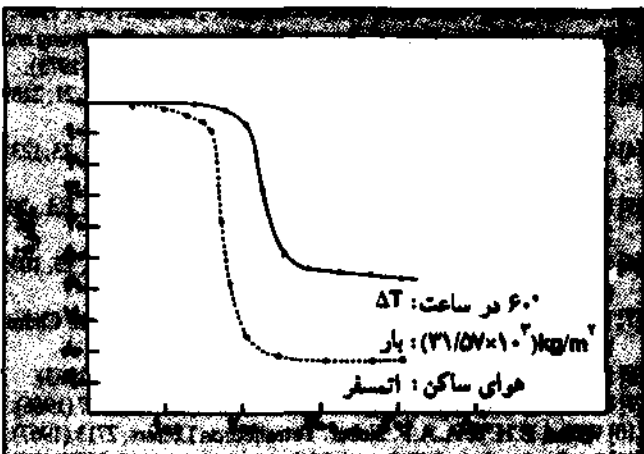
جایگزین می‌شود. خواص این پلیمرها در جدول ۴ آمده است.

جدول ۴ - پلیمرهای به دست آمده پلای فنیل اتینیل

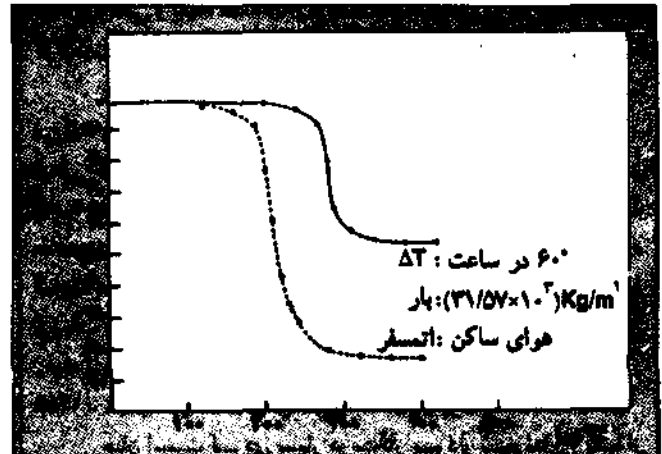
۲۱۲۲	۲۱۸۲	۷۵۱۵۵	۲۱۸۲	۲۱۸۰	۷۷۱۵۰	۶۹	۲۲	۶
۵۲۲۲	۲۱۸۱	۲۱۸۱	۵۲۲۷	۲۱۸۱	۲۲۱۵۸	۸۲	۲۸	۷
۵۱۸۰	۲۱۸۲	۷۱۲۲	۷۱۸۸	۲۱۲۳	۷۲۱۰۲	۷۲	۷۲	۸
۶۱۰۸	۲۱۸۶	۷۱۲۹	۷۱۸۲	۲۱۶۹	۷۰۱۸۹	۷۸	۷۲	۹
۵۱۰۶	۲۱۲۶	۶۷۱۵۵	۶۱۲۳	۲۱۷	۷۲۱۰۷	۸۷	۷۲	۱۰



شکل ۳ - منحنیهای نرم شدن پلیمر شماره ۷ با روش ویسکات: قبل از گرمادادن پلیمر (—) و بعد از آن (---)



شکل ۴ - منحنیهای نرم شدن پلیمر شماره ۸ با روش ویسکات: قبل از حرارت دادن پلیمر (—) و بعد از آن (---)



شکل ۲ - منحنیهای نرم شدن پلیمر شماره ۶ با روش ویسکات: قبل از گرمادادن پلیمر (—) و بعد از آن (---)

جان ویلیام اسمیت ۸۵ — ۱۹۰۳ John William Smith

جان ویلیام اسمیت در سال ۱۹۰۳ در تابستان به دنیا آمد تحصیلات ابتدایی خود را ابتدا در مدرسه تست فورد گرامار و سپس در مدرسه شاه افوارد هفتم گذراند. وی شخصاً مدال ویزه را از جرج پنجم در ۱۹۲۱ در ساندرینگام به عنوان شاگرد ممتاز دریافت کرد. در دانشگاه کالج لندن به تحصیل شیمی پرداخت و بارتیه اول در ۱۹۲۵ از آنجا فارغ التحصیل شد. در ۱۹۲۸ PhD خود را به همراه مدال ام سی دریافت کرد و در ۱۹۳۲ یک DSc به وی اعطا گردید. در ۱۹۳۱ به عضویت مؤسسه سلطنتی برگزیده شد.

در ۱۹۳۶ پس از چهار سال کار به عنوان شیمیدان ارشد در شرکت باتری خشک هلس نر، ابتدا به عنوان مدرس شیمی فیزیک در پلی تکنیک پترسی منسوب شد و در پی آن سمت مدرس ارشد و سپس معاون اول سنجش را داشت. در ۱۹۴۹ وی دانشیار شیمی فیزیک در کالج پدفورد (دانشگاه لندن) شد. وی نخستین شیمیدانسی بود که از یک مؤسسه پلی تکنیک به یک دانشگاه منتقل گردیده است. عنوان استادی شیمی کالج پدفورد را در ۱۹۶۵ دریافت کرد و در زمان بازنستگی در ۱۹۷۰ درجه استادی افتخاری به وی اعطا گردید.

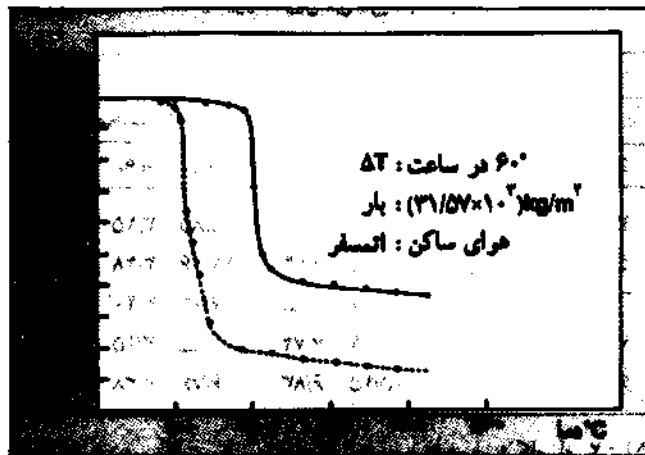
جان در تدریس دانشجویان دوره لیسانس و فعالیتهای تحقیقاتی بسیار جنی بود و با بینش و درک وسیعی که از اصول شیمی فیزیک داشت وی می توانست با اقتدار درباره کل موضوع تدریس کند. وی در برخورد سخت گیر و متوقع بود و بر استانداردهای بالا تأکید داشت ولی همیشه نفع دانشجویان را در نظر می گرفت.

زمانی که نظریه های الکترونی واکنش های آلی در حال گسترش و پیشرفت بود وی به مباحث مسان دو قطبی الکتریکی و قطبش علاقه بسیار زیادی پیدا کرد. علاوه بر، ملاحظات نظری وی یک تجهیزات هیترو دین پاسی برای تعیین گذردهی طراحی کرده ساخت و مورد استفاده قرار داد. دستگاهی که در مقایسه با تمامی دستگاههای تجاری تولید شده تساده ۱۹۷۰ دقیقترین نمونه بود. در ۱۹۵۵ کتاب پرنفوذ وی «مسان دو قطبی الکتریکی» منتشر گردید که این عامل باعث گسترش شهرت جهانی وی شد. اسمیت فعالیتهای پژوهشی خود را تا زمان بازنستگی ادامه داد. وی پنجاه مقاله پژوهشی و پنجاه مقاله دیگر از جمله مقاله های مروری درباره جنبه های گوناگون شیمی فیزیک منتشر کرد.

جان به صورت فردی برجسته در کمیته های اصلی کالج خدمت می کرد. وی به عنوان ارزیاب درجه های بالاتر تحصیلی در کمیته های فرعی سهم بسیار زیادی از کارها و فعالیتهای درسی دانشگاه لندن در زمینه های شیمی و شیمی صنعتی را به عهده داشت. وی به عنوان یک ممتحن داخلی و خارجی برای درجه های لیسانس و بالاتر عمل می کرد. اسمیت در مؤسسه سلطنتی به عنوان مسئول امتحانات فارغ التحصیلی و ارزیاب مدارک ملی خدمات با ارزشی ارائه داد. علاقه اسمیت به این زمینه تا بعد از بازنستگی وی نیز ادامه یافت و تا زمان مرگ وی (سال ۱۹۸۵)، عضو کمیته تشخیصی فارغ التحصیلان بود.

جان اسمیت فردی بسیار درستکار بود و نمونه ای زیبا از

معصومیت و پاکی به شمار می رفت. CHEMISTRY IN BRITAIN AUGUST 1986 منبع:



شکل ۵ — محتوای نرم شدن پلیمر شماره ۹ با روش ویکات: قبل از گرما دادن (—) و بعد از گرما دادن (---) پلیمر



## REFERENCES

- [1] Cassidy, P.E., "Thermally Stable Polymers", Dekker, N.Y. 1980.
- [2] Sivaramakrishnan, K. P., C. Samyn, I. J. Westerman, D. T. Wong and C. S. Marvel, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1083 (1975).
- [3] Lee, J. & C. S. Marvel, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 2189 (1983).
- [4] Ogawa, T., Marvel, C. S., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 23, 1231 (1985).
- [5] Litter, M. I & C. S. Marvel, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 23, 2205 (1985).
- [6] Samyn & C. S. Marvel, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1095 (1975).
- [7] Banihashemi, A. & C. S. Marvel, J. Polym. Chem., Polym. Chem. Ed., 15, 2653 (1977).
- [8] Stephens, R. D & C. E. Castro, J. Org. Chem., 28, 3313 (1963).
- [9] Kandil, S. A. & R. E. Dessy, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3027 (1966).
- [10] White, E.H. & A.A.F. Sieber, Tetrahedron Letters, 2713 (1967).
- [11] Banihashemi, A. & F. Ameri, Makromol. Chem., 190, 297 (1989).
- [12] Chinglin & C.S. Marvel, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 2337 (1979).