٢٥٨١٢

دانشگاه تهران

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان‌نامه برای دریافت درجه دکتری شیمی

موضوع:

اکسیداسیون پلی پروپیلن در فاز محلول، جامد و مذاب به منظور ایجاد گروههای قطبی، افزایش چسبندگی و خواص فیزیکی ـ مکانیکی

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر ناصر شریفی سنجانی

نگارش:

مجید عبدوس

خرداد ماه ۱۳۷۸

۲۱۸۱۲

۱2759/۲

۱۳۷۸ /۵/ ۲۰

جمهوری اسلامی ایران

دانشگاه تهران

دانشکده علوم

بسمه تعالی

اداره کل تحصیلات تکمیلی دانشگاه

احتراماً به اطلاع میرساند که جلسه دفاع از پایان نامه دوره دکتری آقای/ خانم **مجید عبدوس**

تحت عنوان : **اکسیداسیون پلی پروپیلن در فاز محلول ، جامد و مذاب به منظور ایجاد گروههای قطبی و افزایش چسبندگی و خواص فیزیکی - مکانیکی**

در تاریخ **۷۸/۳/۳۱** درمحل **دانشکده علوم دانشگاه تهران** برگزار گردید.

هیات داوران براساس کیفیت پایان نامه، مقاله های انتشار یافته، استماع دفاعیه و نحوه پاسخ به سؤالات، پایان نامه ایشان را برای دریافت درجه دکتری **(Ph.D.)** رشته **شیمی آلی** معادل با **۲۵** واحد با درجه **عالی** مورد ارزشیابی قرار داد.

هیأت داوران

سمت	نام و نام خانوادگی	مرتبه دانشگاهی	دانشگاه	امضاء
۱- استاد راهنما	**دکترناصرشریفی سنجانی**	**دانشیار**	**تهران**	
۲- استاد مشاور	**دکتر علی پورجوادی**	**دانشیار**	**صنعتی شریف**	
۳- استاد مشاور	**دکتر مهدی باریکانی**	**دانشیار**	**پژوهشگاه پلیمر ایران**	
۴- استاد مدعو	**دکتر ناصر محمدی**	**استادیار**	**صنعتی امیرکبیر**	
۵- استاد مدعو	**دکترمحمدحسین رفیعی فنود**	**استادیار**	**تهران**	
۶- استاد مدعو				
۷-استاد مدعو				
۸- نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده	**دکترپرویزرشیدی رنجبر**	**دانشیار**	**دانشگاه تهران**	

سرپرست تحصیلات تکمیلی گروه	مدیر گروه	سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده
دکتر ناصر قائمی	**دکترناصر قاضی**	**دکتر رسول اخروی**

تقدیر و تشکر

«مَنْ لَمْ یَشْکُرِ المَخْلوقَ لَمْ یَشْکُرِ الخالِقَ»

خدایا از در رحمت نظری بنما و ما را از ظلمتکدهٔ نفس رهائی بخش، توفیقی ده که با سلاح علم و نوای حرکت‌زا و جانفزای «لاحول و لاقوة الابالله» در میدان عمل به کشف حقایق و مجهولات نائل آییم.

اکنون که با توفیق الهی کار تحقیق خویش را به پایان رسانیده‌ام، وظیفه خود می‌دانم، از همهٔ آنانی که با وزش نسیم از دریای علم و معرفت خود وجود تشنه‌ام را حیاتی بخشیدند، تشکر و قدردانی نمایم، بالاخص از استاد گرانقدر و بزرگوارم جناب آقای دکتر ناصر شریفی سنجانی که نه تنها از محضر علمی ایشان سود جستم که درس صداقت و اخلاص و صفا نیز آموختم.

از آقایان دکتر پورجوادی، دکتر باریکانی، دکتر محمدی، دکتر رفیعی فنود، دکتر ستوده و دکتر رشیدی که پایان‌نامه را به دقت مطالعه کرده و رهنمودهای ارزنده‌ای ارائه نمودند کمال تشکر و قدردانی را می‌نمایم.

لازم می‌دانم از مسئولین محترم مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی کرج بالاخص آقایان مهندس اکبری، مهندس خطیب‌زاده و مهندس خادمی و همچنین از شرکت سرمایه‌گذاری پتروشیمی ایران که بخشی از هزینهٔ این پایان‌نامه را تقبل نمودند و کلیه کسانی که به نحوی مرا در تهیه و تنظیم پایان‌نامه یاری نمودند کمال تشکر و قدردانی نمایم.

تقـــدیم بـــه

همسر فداکارم که امید و استقامت را توشهٔ راهم ساخت

و

به گلهای زندگیم علیرضا و حمیدرضا

چکیده:

اکسیداسیون پلی‌پروپیلن در فاز محلول، جامد و مذاب به منظور ایجاد گروههای قطبی، افزایش چسبندگی و خواص فیزیکی - مکانیکی

(۱) اکسیداسیون هموپلیمر پلی‌پروپیلن در محلول منوکلروبنزن

اکسیداسیون هموپلیمرپلی‌پروپیلن در حضور تترابوتیل‌آمونیم پرمنگنات، اکسیژن هوا و یا اثر توأم آنها در درجه حرارت $^{\circ}C$ ۱۳۰-۱۲۸ در حلال منوکلروبنزن انجام شده است. تشکیل گروههای پلار نظیر گروههای کتونی، الکلی، استری، کربوکسیلات و ... توسط دستگاههای طیف نمایی زیرقرمز (FTIR) و طیف نمایی الکترونی (ESCA) تعیین و اندازه‌گیری شده است. حلالیت نمونه‌های اکسیدشده در شرایط مختلف در مقایسه با پلی‌پروپیلن اولیه در حلال متیل اتیل کتون (MEK) بررسی شده است.

(۲) اکسیداسیون هموپلیمر پلی‌پروپیلن در مجاورت محلول آبی فنیل تری متیل آمونیم پرمنگنات:

اکسایش فیلم و پودر هموپلیمر پلی‌پروپیلن در مجاورت محلول آبی فنیل‌تری‌متیل آمونیم پرمنگنات (Ph. TMAP) در دمای معمولی با حفظ مورفولوژی اصلی پلیمر صورت گرفته است. فرآیند اکسایش منجر به تشکیل گروههای قطبی (الکلی، هیدروپراکسیدی و غیره) بویژه یونهای کربوکسیلات با آزادسازی MnO_2 به عنوان محصول جانبی از تجزیه Ph. TMAP می‌شود. برای مطالعه سطوح عمل‌آوری شده از

میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM)، FTIR و ESCA استفاده شده است.

مکانیسم واکنش اکسایش پلی‌پروپیلن در دمای معمولی و در محلول آبی Ph. TMAP پیشنهاد شده است.

(۳) اکسیداسیون هموپلیمر پلی پروپیلن در حالت مذاب و در حضور هوا، پرمنگنات پتاسیم و تترابوتیل آمونیم پرمنگنات (TBAP):

اکسیداسیون هموپلیمرپلی‌پروپیلن در حالت مذاب و در حضور هوا، پرمنگنات پتاسیم و تترابوتیل آمونیم پرمنگنات در درجه حرارت‌های ۱۷۰ $\overset{\circ}{C}$ تا ۲۳۰ $\overset{\circ}{C}$ و در زمانهای ۲ تا $6\frac{1}{2}$ ساعت انجام شده است. بررسی‌های اسپکتروسکوپی تشکیل گروههای پلار را نشان می‌دهد. تغییرات نسبی مقدار تشکیل آنها در شرایط آزمایش توسط FTIR و ESCA اندازه‌گیری و مشخص شده است.

میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) محصولات اکسید شده، تغییرات مورفولوژی را نشان می‌دهد. نقاط ذوب محصولات اکسیده توسط گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) تعیین شده و تغییرات انحلالی نمونه‌های اکسید شده در شرایط مختلف در مقایسه با پلی‌پروپیلن اولیه در تولوئن، متیل اتیل کتون و تتراهیدروفوران بررسی گردیده است.

مکانیسم واکنش اکسیداسیون پلی‌پروپیلن در حالت مذاب نیز پیشنهاد شده است. در اثر واکنش اکسایش پلی‌پروپیلن و اکسیدکننده‌های مورد استفاده، محصولات جالبی تولید می‌شود که در بعضی صنایع به عنوان واکس، عامل سازگارکننده و روان‌کننده از آنها استفاده می‌شود.

اثر سازگاری پلی‌پروپیلن اکسیده مورد بررسی قرار گرفته است به همین منظور کمپوزیت‌ها و کمپوزیت‌های آلیاژی از PP/OPP/PA6، PP/OPP/TalC و PP/OPP تهیه و آنالیز دینامیکی - مکانیکی، تجزیه گرما وزنی و میکروسکوپ الکترون پویشی برای مطالعه مورفولوژی انجام شده است.

خواص مکانیکی نمونه‌های مذکور نظیر استحکام کششی، درصد ازدیاد طول، مدول الاستیسیته، شاخص جریان مذاب و سختی اندازه‌گیری و بحث شده است.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: اکسیداسیون پلی‌اولفین‌ها

مقدمه ۱

(۱-۱) موارد کاربرد پلی‌پروپیلن ۱

(۱-۲) ضداکسنده‌ها و ترکیبات مربوطه ۶

(۱-۳) اکسیداسیون پلی‌اولفین‌ها ۱۱

(۱-۳-۱) اکسیداسیون پلی‌پروپیلن در حضور اوزن ۱۳

(۱-۳-۲) اکسیداسیون پلی‌اولفین‌ها در حضور اسیدکرمیک ۱۸

(۱-۳-۳) اکسیداسیون حرارتی پلی‌اولفین‌ها ۲۰

(۱-۳-۴) اکسیداسیون پلی‌اتیلن ۲۱

رفرانس ۲۵

فصل دوم: اکسیداسیون پلی‌پروپیلن در حلال منوکلروبنزن

(۲-۱) خلاصه ۲۸

(۲-۲) مقدمه ۲۸

(۲-۳) آزمایشات ۲۹

(۲-۳-۱) مواد مورد نیاز ۲۹

(۲-۳-۲) دستگاهها ۳۰

(۲-۳-۳) تهیه تترابوتیل آمونیم پرمنگنات در آزمایشگاه ۳۰

(۴-۳-۲) متد اکسیداسیون پلی‌پروپیلن..... ۳۳
(۴-۲) خالص سازی..... ۳۳
(۵-۲) بحث و نتیجه‌گیری..... ۳۵
(۱-۵-۲) بررسی آنالیز طیف نمایی الکترونی (ESCA)..... ۳۷
(۲-۵-۲) بررسی آنالیز طیف نمایی زیرقرمز (FTIR)..... ۳۸
(۶-۲) ارائه مکانیسم..... ۴۲
(۷-۲) نتیجه..... ۴۵
طیف HNMR[1] تترابوتیل آمونیم پرمنگنات..... ۴۶
طیف FTIR تترابوتیل آمونیم پرمنگنات..... ۴۷
طیف UV تترابوتیل آمونیم پرمنگنات..... ۴۸
طیف ESCA پلی‌پروپیلن اکسیدشده توسط TBAP..... ۴۹
طیف ESCA پلی‌پروپیلن اکسیدشده توسط اکسیژن هوا و ۱ - دودکانول..... ۵۰
طیف ESCA پلی‌پروپیلن اکسیدشده توسط TBAP و اکسیژن هوا..... ۵۱
طیف ESCA پلی‌پروپیلن اکسیدشده توسط اکسیژن هوا..... ۵۲
طیف FTIR پلی‌پروپیلن اکسیدشده توسط TBAP..... ۵۳
طیف FTIR پلی‌پروپیلن اکسیدشده توسط TBAP (بعد از عمل با اسید)..... ۵۴
طیف FTIR پلی‌پروپیلن اکسیدشده توسط TBAP و اکسیژن هوا..... ۵۵
طیف FTIR پلی‌پروپیلن اکسیدشده توسط اکسیژن هوا و ۱ - دودکانول..... ۵۶
طیف FTIR پلی‌پروپیلن اکسیدشده توسط اکسیژن هوا..... ۵۷

منحنی سطح باندهای جذبی گروههای پلار برحسب زمان ۵۸
رفرانس ۶۰
فصل سوم: اکسیداسیون هموپلیمر پلی‌پروپیلن در مجاورت محلول آبی فنیل‌تری‌متیل آمونیم پرمنگنات (Ph. TMAP)
(۳-۱) خلاصه ۶۶
(۳-۲) مقدمه ۶۷
(۳-۳) آزمایشات ۶۸
(۳-۳-۱) مواد مورد نیاز ۶۸
(۳-۳-۲) دستگاهها ۶۸
(۳-۳-۳) طرز تهیه فنیل‌تری متیل آمونیم پرمنگنات در آزمایشگاه ۶۹
(۳-۳-۴) متد ۷۱
(۳-۳-۵) خالص‌سازی پلی‌پروپیلن اکسیدشده ۷۲
(۳-۴) بحث و نتیجه‌گیری ۷۳
(۳-۴-۱) آنالیز ESCA ۷۴
(۳-۴-۲) بررسی اسپکتروسکوپی ۷۴
(۳-۴-۳) بررسی میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) ۷۷
(۳-۴-۴) بررسی تجزیه گرما وزنی ۷۸
(۳-۵) ارائه مکانیسم ۷۸
(۳-۶) نتیجه ۸۰

طیف FTIR فنیل‌تری متیل آمونیم پرمنگنات ۸۲
طیف HNMR[1] فنیل‌تری متیل آمونیم پرمنگنات ۸۳
طیف UV فنیل‌تری متیل آمونیم پرمنگنات ۸۴
طیف FTIR فنیل‌تری متیل آمونیم هیدروکسید ۸۵
طیف HNMR[1] فنیل‌تری متیل آمونیم هیدروکسید ۸۶
طیف UV فنیل‌تری متیل آمونیم هیدروکسید ۸۷
طیف FTIR پلی‌پروپیلن اکسید شده ۸۸
منحنی نسبت سطح باندهای جذبی برحسب غلظت ۹۵
منحنی نسبت سطح باندهای جذبی برحسب زمان ۹۶
تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی ۹۷
ترموگرام تجزیه حرارتی پلی‌پروپیلن ۱۰۰
ترموگرام تجزیه حرارتی پلی‌پروپیلن اکسیدشده ۱۰۱
رفرانس ۱۰۲
فصل چهارم: اکسیداسیون هموپلیمر پلی‌پروپیلن در حالت مذاب و در حضور هوا
(۴-۱) خلاصه ۱۰۵
(۴-۲) مقدمه ۱۰۶
(۴-۳) آزمایشات ۱۰۷
(۴-۳-۱) مواد مورد نیاز ۱۰۷
(۴-۳-۲) دستگاهها ۱۰۷

(۳-۳-۴) متد ۱۰۸
(۴-۴) خالص‌سازی پلی‌پروپیلن اکسیدشده ۱۰۹
(۵-۴) بحث و نتیجه‌گیری ۱۰۹
(۱-۵-۴) بررسی حلالیت پلی‌پروپیلن اکسیدشده ۱۰۹
(۲-۵-۴) مطالعات اسپکتروسکوپی ۱۱۱
(۳-۵-۴) تعیین درصد اکسیژن موجود در پلی‌پروپیلن اکسیدشده به کمک آنالیز ESCA ۱۱۳
(۴-۵-۴) کشش سطحی و بررسی جرم ملکولی ۱۱۴
(۵-۵-۴) بررسی میکروسکوپ الکترون پویشی ۱۱۶
(۶-۵-۴) آنالیز حرارتی (DSC) ۱۱۷
(۶-۴) ارائه مکانیسم ۱۱۸
(۷-۴) نتیجه ۱۲۰
منحنی درصد حلالیت پلی‌پروپیلن اکسیدشده در MEK برحسب درجه حرارت .. ۱۲۱
منحنی نسبت باندهای جذبی برحسب زمان ۱۲۲
طیف FTIR پلی‌پروپیلن اکسیدشده ۱۲۳
منحنی تغییرات کشش سطحی برحسب درجه اکسیداسیون ۱۳۲
منحنی GPC پلی‌پروپیلن اکسیدشده در ۲۲۰ $\mathring{C}$ و زمان $6\frac{1}{2}$ ساعت ۱۳۳
منحنی شاخص جریان مذاب برحسب درجه حرارت اکسیداسیون ۱۳۴
تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی ۱۳۵

رفرانس ۱۳۷
فصل پنجم: اکسیداسیون هموپلیمر پلی‌پروپیلن در حالت مذاب و در حضور پرمنگنات پتاسیم و ترابوتیل آمونیم پرمنگنات
(۵-۱) خلاصه ۱۴۱
(۵-۲) مقدمه ۱۴۲
(۵-۳) آزمایشات ۱۴۳
(۵-۳-۱) مواد مورد نیاز ۱۴۳
(۵-۳-۲) دستگاهها ۱۴۳
(۵-۳-۳) تهیه ترابوتیل آمونیم پرمنگنات ۱۴۴
(۵-۳-۴) متد اکسیداسیون پلی‌پروپیلن ۱۴۵
(۵-۴) خالص‌سازی پلی‌پروپیلن اکسیدشده ۱۴۶
(۵-۵) بحث و نتیجه‌گیری ۱۴۶
(۵-۵-۱) بررسی اسپکتروسکوپی ۱۴۸
(۵-۵-۲) آنالیز حرارتی (DSC) ۱۵۲
(۵-۶) ارائه مکانیسم ۱۵۳
(۵-۷) نتیجه ۱۵۵
طیف EDXA دی‌اکسید منگنز ۱۵۶
طیف ESCA دی‌اکسید منگنز ۱۵۷
طیف FTIR پلی‌پروپیلن اکسیدشده توسط TBAP ۱۵۸

منحنی نسبت سطح باندهای جذبی گروههای پلار به متیل برحسب زمان ۱۵۹
طیف FTIR پلی‌پروپیلن اکسیدشده توسط $KMnO_4$ ۱۶۰
منحنی سطح باندهای جذبی گروههای پلار به متیل برحسب درجه حرارت اکسیداسیون ۱۶۳
منحنی درصد حلالیت پلی‌پروپیلن اکسیدشده برحسب درجه حرارت اکسیداسیون۱۶۴
طیف DSC پلی‌پروپیلن اکسیدشده..... ۱۶۵
رفرانس ۱۶۷
فصل ششم: اثرات سازگاری پلی‌پروپیلن اکسیدشده روی پلی‌پروپیلن، کمپوزیت‌ها و کمپوزیت‌های آلیاژی پلی‌پروپیلن / پلی‌آمید - 6 و پلی‌پروپیلن / تالک
(۶-۱) خلاصه ۱۷۱
(۶-۲) مقدمه ۱۷۲
(۶-۳) آزمایشات ۱۷۳
(۶-۳-۱) مواد مورد نیاز..... ۱۷۳
(۶-۳-۲) دستگاهها..... ۱۷۴
(۶-۳-۳) متد..... ۱۷۴
(۶-۴) بحث و نتیجه‌گیری ۱۷۷
(۶-۴-۱) بررسی MFI کمپوزیت‌ها و آلیاژها ۱۸۴
(۶-۴-۲) بررسی میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM)..... ۱۸۵
(۶-۴-۳) بررسی تجزیه گرما وزنی ۱۸۵