



سنتز و بررسی خواص ویسکوزکننده پلیمری بر پایه متاکریلیک اسید و کومونومر مجتمع شونده عامل دار شده بر پایه ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان و پلی اتیلن-بلاک-پلی (اتیلن اکساید)

فاطمه رفیع منزلت^۱، محمود میرزاخانی^۱

^۱ اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر
*mahmoodmrz1367@gmail.com

چکیده

ویسکوزیته و خواص رئولوژیکی پلیمرهای محلول در قلیای اصلاح شده به طور آبریز در حضور و عدم حضور نانوذرات سیلیکا و همچنین در غلظت‌های مختلف محلول پلیمر، مورد بررسی قرار گرفت. دو نوع پلیمر توسط پلیمر شدن محلول از مونومرهای متاکریلیک اسید، اتیل آکریلات، مونومر آکریلاتی دارای نانو ذره سیلیکا و ماکرومونومر تجمعی، تهیه شدند. ماکرومونومر تجمعی حاوی یک گروه آبریز C₂₆ است که توسط یک زنجیر افزایش‌دهنده پلی اتیلن گلیکولی (CH₂CH₂O)₁₆ از زنجیره پلیمر اصلی آویزان است. بعد از انحلال پلیمر سنتز شده در محیط بازی، این گروه‌های آبریز با گروه‌های آبریز دیگر زنجیره‌های پلیمری بر همکنش کرده و شبکه‌های فیزیکی آبریز-آبریز-آبریز زیادی را تشکیل می‌دهد که باعث افزایش خواص رئولوژیکی و ویسکوزیته می‌شوند. بررسی ساختاری و رئولوژیکی پلیمرها با استفاده از آزمون‌های FTIR، ¹H-NMR و RMS و ویسکومتر بروکفیلد، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان می‌دهد پلیمرهای سنتز شده، رفتار نازک شدن برشی را در اثر اعمال تنش برشی از خود بروز می‌دهند. همچنین بررسی‌های رئولوژیکی نشان می‌دهد که حضور نانوذرات سیلیکا در زنجیر اصلی پلیمر، تأثیر منفی بر روی خواص ویسکوزکنندگی کوپلیمر دارد که علت آن را می‌توان به کمتر شدن مقدار ماکرومونومر تجمعی و کاهش تشکیل شبکه‌های فیزیکی آبریز-آبریز-آبریز نسبت داد. نتایج حاصل از اثر غلظت محلول پلیمر، افزایش چشم‌گیری را در ویسکوزیته محلول پلیمری نشان داد.

کلید واژگان: امولسیون محلول در قلیا اصلاح شده به طور هیدروفوب؛ مونومر تجمعی؛ ویسکوزکننده‌های تجمعی؛ اصلاح‌کننده‌های رئولوژی پلیمری؛ نازک شدن برشی

۱- مقدمه

رئولوژی مطالعه تغییر شکل و جریان مواد است. هنگامی که نیرویی به یک مایع وارد می‌شود، مایع برای تخلیه فشار از این نیرو جریان می‌یابد که مطالعه‌ی این عمل را رئولوژی می‌گویند. ویسکوزیته که در واقع مقاومت در برابر جاری شدن است، مهم‌ترین ویژگی رئولوژیکی مربوط به سیال‌هاست و بنابراین، بر روی خواص پوشش‌ها، اثرگذار است [۱]. افزودنی‌ها به مدت طولانی برای اهداف مختلف در پوشش‌ها، شوینده‌ها و ... مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از جمله این افزودنی‌ها، می‌توان اصلاح‌کننده‌های رئولوژیک را نام برد که در مقادیر کم برای کارکردهای مربوطه اضافه می‌شوند. اصلاح‌کننده‌های رئولوژیک به پوشش‌ها یا شوینده‌ها برای افزایش ویسکوزیته و همچنین حفظ ویسکوزیته در سطح مورد نظر اضافه شده‌اند. در صنایع مختلف به عنوان مثال در صنایع غذایی به عنوان ویسکوزکننده، عامل ژل شدن و امولسی‌فایر در سس‌ها، نوشیدنی‌ها و شیرینی‌ها استفاده می‌شود. در صنایع رنگ برای حمل و نقل آسان‌تر، جلوگیری از رسوب کردن رنگدانه و همچنین برای جلوگیری از شره کردن رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرد. در صنایع آرایشی و بهداشتی به عنوان مثال در شامپو بخاطر خواص ویسکوزکنندگی و بوی خوش بعضی از آن‌ها، در کرم دست و صورت، خمیر دندان و ژل مو به خاطر پخش آسان و احساس تازگی، کاربرد دارد [۲،۳]. اصلاح‌کننده‌های رئولوژی پلیمری، پلیمرهایی هستند که باتوجه به خصوصیاتشان مثل وزن مولکولی، گره خورگی‌های زنجیر و برهمکنش‌های حلال - پلیمر



به عنوان اصلاح کننده‌های رئولوژی استفاده می‌شوند. نمونه‌ای از این دسته پلیمرها، امولسیون محلول در قلیایی اصلاح شده به طور هیدروفوب (HASE) می‌باشد [۴،۵]. HASE های تجمعی معمولاً ترپلیمرهایی حاوی یک مونومر کربوکسیلیک‌اسید، مونومر آبگریز و یک مونومر سوم است که خاصیت تجمعی دارد [۶]. هنگامی که پلیمر در محیط قلیایی قرار می‌گیرد، زنجیره‌هایی که دارای گروه‌های جانبی کربوکسیلیک‌اسید هستند، یونیزه خواهند شد و در ادامه به خاطر دافعه الکترواستاتیک بارهای منفی این گروه‌های جانبی، زنجیره باز می‌شود و طول آن افزایش می‌یابد و همین افزایش طول باعث می‌شود حالت خطی به خود بگیرد و پلیمر حل گردد. بعد از انحلال، بخش‌های آبگریز آویزان تجمع می‌یابند و خوشه‌ها را از طریق برهمکنش‌های درونی و بین مولکولی آبگریز - آبگریز تشکیل می‌دهند و ساختار شبکه‌ای فیزیکی را می‌سازند که باعث افزایش شدید ویسکوزیته محلول می‌شود. از این رو این پلیمرهای تجمعی، نامزد خوبی برای عوامل ویسکوزکننده در کاربردهای پوشش‌های پایه آبی دوست‌دار محیط زیست هستند [۱،۴].

تاکنون غلظت‌دهنده‌های سنتزی پلیمری زیادی بر پایه آکریلات‌ها و آکریل آمیدها تهیه شده است و ثبت اختراعات زیادی در این زمینه به چاپ رسیده است. با توجه به وارداتی بودن این اصلاح کننده‌ها و کاربرد گسترده آن‌ها در صنایع رنگ، شوینده‌ها، آرایشی بهداشتی و غذایی، نفت و حفاری و... لذا در این پژوهش سعی بر آن است که نوعی کوپلیمر بر پایه مونومرهای آکریلاتی و آکرلیک‌اسید یا متاکریلیک‌اسید، تهیه شود. در این کار ما با طراحی مونومر تجمعی و بهینه سازی نسبت اجزا و مونومرها، سعی در سنتز این اصلاح کننده‌های ویسکوزیته خواهیم داشت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز کومونومر جدید تجمعی آکریلاتی بر پایه پلی اتیلن-بلاک-پلی(اتیلن اکساید) با وزن مولکولی میانگین عددی ۱۴۰۰ (MM)

۱/۴ گرم مالئیک‌انیدرید در بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری دو دهانه‌ی مجهز به کندانسور، همزن مغناطیسی و حمام روغن، در دمای 80°C ذوب شد. سپس با ۲۰ گرم پلی‌اتیلن-بلاک-پلی(اتیلن اکساید) با وزن مولکولی میانگین عددی ۱۴۰۰ به همراه ۰/۵ گرم بیسموت تری‌فلوئورومتان سولفونات $(\text{Bi}(\text{otf})_3)$ به عنوان کاتالیزور واکنش داد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای 100°C ، ۲ ساعت در دمای 110°C و ۲ ساعت در دمای 120°C با سرعت ثابتی همزده شد. در مرحله بعد، رسوب حاصل با استون شستشو داده شد و سانتریفوژ شد و در نهایت تحت خلاء خشک شدند.

۲-۲- اصلاح شیمیایی سطح نانوذرات سیلیکا با استفاده از ۳-آمینو پروپیل تری‌متوکسی سیلان (NS-NH_2)

۴۰۰ میلی‌لیتر اتانول به یک بالن ۱ لیتری مجهز به همزن مغناطیسی منتقل شد و ۴/۶ گرم نانوذرات سیلیکا با استفاده از تابش التروسونیک (به مدت ۴۰ دقیقه و در دمای محیط) در آن پخش گردید. در یک بشر دیگر، ۰/۷ گرم ۳-آمینو پروپیل تری‌متوکسی سیلان ۰/۵ میلی‌لیتر محلول ۲۸ درصد وزنی آمونیاک و ۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه مخلوط گردید و به آرامی و همراه با همزدن شدید، به سوسپانسیون تهیه شده اضافه شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای 75°C رفلکس گردید تا یک سوسپانسیون سفید مایل به آبی حاصل شود. در نهایت، رسوب حاصل با اتانول شستشو داده شد و سانتریفوژ شد و در نهایت تحت خلاء خشک شدند.

۲-۳- سنتز مونومر جدید آکریلاتی بر پایه نانوذرات سیلیکا عامل‌دار شده با ۳-آمینو پروپیل تری‌متوکسی سیلان (NS-MA)

۵۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک به یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد و ۵۰۰ میلی‌گرم NS-NH_2 به آن اضافه گردید و در دمای 100°C تحت جو نیتروژن با سرعت ثابتی همزده شد. در یک بشر دیگر، مقدار ۱۱ میلی‌گرم مالئیک‌انیدرید در ۲۰ میلی‌لیتر



تولون خشک حل شد و به آرامی به مخلوط واکنش اضافه گردید. سپس مخلوط واکنش تحت دمای 100°C به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ثابتی همزده شد. در نهایت، رسوب حاصل با استون شستشو داده شد و سانتریفوژ شد و در نهایت تحت خلاء خشک شدند.

۲-۴- سنتز پلیمر HASE ویسکوز کننده

ابتدا $17/52$ گرم متاکریلیک اسید، $21/16$ گرم اتیل آکریلات و $6/3$ گرم ماکرومونومر تجمعی به یک بالن 250 میلی لیتری منتقل شد و 40 میلی لیتر THF به عنوان حلال به آن اضافه گردید. سپس گاز نیتروژن به منظور اکسیژن زدایی به مدت 30 دقیقه در داخل محلول جریان داشت. در ادامه $0/5$ گرم آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر به مخلوط واکنش اضافه گردید و تحت دمای 70°C به مدت 2 ساعت رفلکس شد. سپس محصول بدست آمده در 40 میلی لیتر THF حل شد و توسط 200 میلی لیتر متانول ترسیب گردید و سانتریفوژ شد و در نهایت تحت خلاء خشک شدند. راندمان واکنش 90 درصد و ویسکوزیته بروکفیلد پلیمر نهایی 205 سانتی پواز با اسپیندل صفحه‌ای 62 و سرعت 100 دور در دقیقه بدست آمد.

۲-۵- سنتز پلیمر HASE/Si ویسکوز کننده

ابتدا $16/87$ گرم متاکریلیک اسید، 20 گرم اتیل آکریلات، 3 گرم ماکرومونومر تجمعی و $3/5$ گرم SN-MA، به یک بالن 250 میلی لیتری منتقل شد و 40 میلی لیتر THF به عنوان حلال به آن اضافه گردید. سپس گاز نیتروژن به منظور اکسیژن زدایی به مدت 30 دقیقه در داخل محلول جریان داشت. در ادامه $0/46$ گرم آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر به مخلوط واکنش اضافه گردید و تحت دمای 70°C به مدت 2 ساعت رفلکس شد. سپس محصول بدست آمده در 40 میلی لیتر THF حل شد و توسط 200 میلی لیتر متانول ترسیب گردید و سانتریفوژ شد و در نهایت تحت خلاء خشک شدند. راندمان واکنش 81 درصد و ویسکوزیته بروکفیلد پلیمر نهایی 107 سانتی پواز با اسپیندل صفحه‌ای 62 و سرعت 100 دور در دقیقه بدست آمد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی مونومرهای MM و NS-MA و پلیمرهای HASE/Si و HASE

مونومرها و پلیمرهای سنتز شده با آزمون‌های FTIR، $^1\text{H-NMR}$ مورد بررسی قرار گرفت و سنتز آن‌ها تایید شد. همچنین خواص رئولوژیکی و ویسکوزیته پلیمرها با دستگاه ویسکومتر بروکفیلد و RMS مورد بررسی قرار گرفت و شناسایی شد.

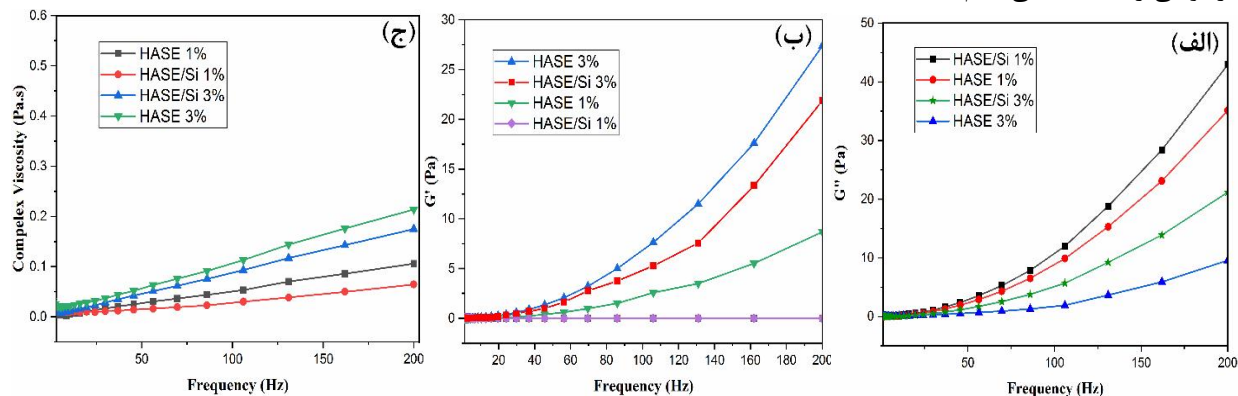
۳-۲- بررسی خواص رئولوژیکی پلیمرهای HASE/Si و HASE

به منظور بررسی خواص رئولوژیکی پلیمر نهایی، از نمونه‌هایی با نسبت‌های مختلف 1 و 3 درصد وزنی پلیمر HASE و HASE/Si آزمون‌های مدول اتلاف (شکل ۱-۳ الف)، مدول ذخیره (شکل ۱-۳ ب) و ویسکوزیته کمپلکس (شکل ۱-۳ ج) نسبت به فرکانس گرفته شد.

همانطور که در شکل ۱-۳ الف) و ب) مشاهده می‌کنید با افزایش غلظت پلیمر در سیستم، امکان گره‌خوردگی‌های زنجیر پلیمر و ایجاد شبکه‌های فیزیکی آبرگیز- آبرگیز در واحد سطح افزایش یافته و از آنجایی که این گره‌خوردگی‌ها ماهیت الاستیک دارند، G' هم افزایش پیدا می‌کند. همچنین اضافه کردن مونومر NS-MA به زنجیر اصلی پلیمر و ایجاد زنجیره‌های جانبی آبرگیز سیلانی، دفعه‌ای بین زنجیرها ایجاد کرده و گره‌خوردگی‌های زنجیره پلیمری را از هم باز می‌کند و در نهایت با افزایش فاصله بین زنجیره‌های اصلی پلیمر، امکان تشکیل شبکه‌های فیزیکی آبرگیز- آبرگیز را کاهش می‌دهد و خواص رئولوژیکی را تحت تاثیر قرار داده و موجب کاهش ویسکوزیته می‌شود. در شکل ۱-۳ ج) نیز محلول 1% وزنی رفتار نیوتونی از خود نشان می‌دهد و طبق مطالب ذکر شده با افزایش ترکیب درصد، ویسکوزیته افزایش می‌یابد و رفتار غیر نیوتونی آن مشهود است. به طور کلی در غلظت 1% وزنی، یک سیستم نیوتنی داریم که با فرکانس، تغییر چندانی در G' و G'' و ویسکوزیته آن مشاهده نمی‌شود؛ اما با افزایش ترکیب درصد



پلیمر یعنی افزایش میزان ماکرومونومر با دم آگریز، G' و G'' و ویسکوزیته تغییر کرده و رفتار ویسکوالاستیک یا یک رفتار غیرنیوتنی را مشاهده می‌کنیم.



شکل ۱. نمودار مدول اتلاف (الف) مدول ذخیره (ب) ویسکوزیته کمپلکس (ج) نمونه های ۱٪ و ۳٪ وزنی از پلیمرهای HASE و HASE/Si در محلول سود ۰/۱ مولار با pH برابر ۱۲

با توجه به نتایج حاصل، محلول ۱٪ وزنی از پلیمرهای سنتز شده، به دلیل اینکه تعداد گروه‌های جانبی آگریز در آن‌ها کم است، نمی‌تواند خاصیت الاستیک را ایجاد کند، بنابراین رفتار تقریباً نیوتنی را از خود نشان می‌دهد. اما وقتی از ۳٪ وزنی استفاده می‌شود تعداد این گروه‌های جانبی آگریز در سیستم زیاد شده، در ادامه شبکه‌های فیزیکی آگریز-آگریز بیشتری ایجاد می‌شود و خاصیت الاستیک به شدت افزایش می‌یابد و ماده حالت ویسکوالاستیک و غیرنیوتنی را از خود به نمایش می‌گذارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش کوپلیمری از متاکریلیک اسید، اتیل آکریلات و دومونومر جدید سنتز شده با نام‌های MM و NS-MA به عنوان ویسکوزکننده‌های پلیمری آکریلاتی پایه آبی تهیه شد. سنتز و شناسایی خواص این پلیمر با استفاده از آزمون‌های FTIR، $^1\text{H-NMR}$ ، RMS و ویسکومتر بروکفیلد بررسی شد. غلظت ۳٪ وزنی از این پلیمر به شدت خاصیت الاستیک نشان می‌دهد. پلیمر ۳٪ وزنی قابلیت افزایش ویسکوزیته بسیار خوبی را نسبت به دیگر نمونه‌ها از خود نشان داد که می‌تواند به عنوان یک عامل افزایش دهنده ویسکوزیته در سیستم‌های پایه آبی به عنوان مثال در صنایع رنگ کاربرد داشته باشد.

مراجع

- [1] Larson, R.G, The structure and rheology of complex fluids. Vol. 150. New York: Oxford university press, (1999).
- [2] Schimmel, K.F, Seiner, J.A, Christenson, R.M, & Dowbenko, R, (1982). U.S. Patent No. 4,327,008. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [3] Kästner, U, (2001) , The impact of rheological modifiers on water-borne coatings. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 183, 805-821.
- [4] Glass, J.E, Schulz, D.N, & Zukoski, C.F, (1991). *Polymers as Rheology Modifiers: an overview*.
- [5] Florio, John, J, and Daniel J. Miller. *Handbook of coating additives*. CRC Press, (2004).
- [6] Auschra, C, Romero, I, G, Willerich, I., Reichardt, R., Muenzenberg, C., Martinez, E., & He, H. (2014). The Role of Thickeners in Optimizing Coating Formulations. *ChinaCoat 2014, 19th China Exhibition for Coatings, Printing Inks and Adhesives*.