



سنتر و بررسی خواص ویسکوزکننده‌های محلول در قلیا (HASE) اصلاح شده به طور هیدروفوب بر پایه متاکریلیک اسید و کومونومر تجمعی عامل دار شده با دم بلند آلکیلی و نانو کامپوزیت آن با کلویزیت ۳۰B

آتنا غوابش، آفاطمه رفیع منزلت

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر
اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر
*atena.qvsh@gmail.com

چکیده

ویسکوزیته و رفتار رئولوژی پلیمر محلول در قلیا اصلاح شده به طور هیدروفوب (HASE) و نانو کامپوزیت آن با کلویزیت ۳۰B (HASE-N) به روش محلول با استفاده از ماکرومونومر تجمعی سنتز شده با هدف بررسی اثر این ماکرومونومر بر ویسکوزیته محلول پلیمری بررسی شد. با توجه به حضور دم بلند آلکیلی ماکرومونومر در ساختار پلیمر، زنجیره‌های در هم تنیده پلیمر بعد از خنثی سازی باز شده و حالت شانه‌ایی پیدا می‌کنند. از طریق برهمکنش‌های هیدروفوب درون زنجیره‌ایی و بین زنجیره‌ایی دم‌های بلند هیدروفوب ماکرومونومر، شبکه‌های فیزیکی موقت تشکیل داده و منجر به افزایش ویسکوزیته می‌شوند. هر دو پلیمر رفتار سیالات تیکسوتروپیک یا رقت برشی را نشان دادند که رفتار رایج در ویسکوزکننده‌ها می‌باشد. اما با توجه به درصد وزنی بیشتر ماکرومونومر تجمعی در نمونه HASE (۱٪ وزنی) نسبت به نمونه HASE-N (۰/۵٪ وزنی) و به تبع حضور بیشتر تجمعات هیدروفوب، نمونه محلول HASE ویسکوزیته بالاتری را از خود نشان داد و حضور نانو خاک رس کلویزیت ۳۰B در نمونه HASE-N منجر به جبران اثر درصد وزنی کمتر ماکرومونومر در این نمونه نشد. کلید واژگان: پلیمر تجمعی محلول در قلیا، ویسکوزیته، رئولوژی، ماکرومونومر

۱- مقدمه

انواع رایج اصلاح‌کننده‌های رئولوژی شامل اترهای سلولوزی، آکریلات‌های تورم‌پذیر در قلیا مانند HASE، پلی یورتان‌ها و کوپلیمرهای پلی آکریل امید عامل دار شده با عوامل مختلف هیدروفوب را می‌توان نام برد [۱]. پلیمرهای محلول در آب اصلاح شده به طور هیدروفوب به طور وسیعی در کاربردهای مختلف صنعتی از جمله صنایع رنگ، شویندها، پوشش‌های کاغذی، آرایشی بهداشتی و محصولات مراقبت فردی استفاده می‌شوند [۲، ۳]. امولسیون محلول در قلیا اصلاح شده به طور هیدروفوب (HASE)، هنگامی که با باز مناسب خنثی سازی می‌شود، ذرات لاتکس طی یک واکنش اسید-باز یونیزه شده و بنابراین زنجیره‌های پلیمری به علت ایجاد شدن دافعه بین بارهای منفی در طول زنجیر اصلی پلیمر باز شده و محلول در آب می‌شوند. این پلیمرها، محلول‌ها را در pH بالا طی یک مکانیسم تجمعی و از طریق ایجاد دافعه الکتروستاتیکی بین گروه‌های کربوکسیل ایجاد شده ویسکوز می‌کنند. این پلیمرها به طور میکروسکوپی از طریق تشکیل تجمعات هیدروفوب بین مولکولی و درون مولکولی منجر به ویسکوز شدن محلول‌های آبی می‌شوند [۲، ۴]. ماکرومونومرهای تجمعی بر روی زنجیره اصلی پیوند شده و ساختار شانه مانندی را به زنجیره اصلی پلیمر می‌دهند. با افزایش تنش برشی شبکه‌های موقت فیزیکی بین عوامل هیدروفوب باز شده و در نتیجه ویسکوزیته کاهش می‌یابد. اثرات مطلوب خاک رس اصلاح شده مانند کلویزیت ۳۰B بر روی نرخ پلیمریزاسیون در پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده آکریلات‌ها گزارش

¹ Hydrophobically modified alkali soluble emulsion



شده است. خاک رس از جمله بنتونیت‌ها به عنوان عوامل رقت برشی در گل حفاری کاربرد دارند. در این مطالعه خواص و ویژگی‌های محلول‌های پلیمری شامل متاکریلیک اسید، اتیل آکریلات و ماکرومونومر تجمعی سنتز شده، بررسی شده است [۳].

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز ماکرومونومر

۴/۹۵ گرم هیدروکسی اتیل متاکریلات با بیست سی سی دی‌کلرومتان به صورت قطره‌ای به مخلوطی از ۸/۴۵ گرم از ایزو فوران دی ایزوسیانات و ۰/۰۳ گرم ۴-متوکسی فنول به عنوان بازدارنده و ۰/۱ گرم از کاتالیست دی بوتیل تین دی لورات تحت جو نیتروژن در یک بالن ۵۰ سی سی مجهز به همزن مغناطیسی و سیستم رفلکس اضافه شد. واکنش برای مدت ۱۵ ساعت در دمای ۳۴ درجه ادامه پیدا کرد و سپس ۷ گرم دودکانول به مخلوط واکنش اضافه شد. با افزایش دما تا ۴۰ درجه به واکنش ۲۴ ساعت زمان داده شد و بعد از مراحل شستشو با آنالیزهای FT-IR و NMR تشکیل ماکرومونومر به اثبات رسید.

۲-۲- عامل دار کردن سطح کلوزیت B۳۰ با استفاده از ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان و سپس مالئیک انیدرید

۲۰ گرم از کلوزیت B۳۰ و ۱۵۰ سی سی تولوئن خشک ابتدا برای ۲۰ دقیقه تحت التراسونیک قرار گرفت و سپس تحت همزن مغناطیسی و جو نیتروژن و تحت سیستم رفلکس به آن ده میلی لیتر ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان اضافه شد. واکنش برای ۴۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه ادامه یافت و سپس بعد از سرد شدن تا دمای اتاق، صاف شد و با ۵۰ سی سی تولوئن تازه خشک و ۵۰ سی سی استون شستشو داده شد. کلوزیت در دمای ۸۰ درجه در اون خشک شد. مقدار گروه‌های آمین نشسته بر روی سطح با استفاده از تیتراسیون برگشتی اسید و باز تعیین شد و سپس آنالیز XRD و FT-IR از نمونه گرفته شد. در مرحله‌ی بعد با اضافه کردن ۰/۶۸۶ گرم مالئیک انیدرید به مخلوط ۵۰ سی سی تولوئن حاوی ۰/۱ گرم کلوزیت B۳۰ آمین دار شده در دمای ۱۰۰ درجه تحت همزن مغناطیسی و جو نیتروژن و سیستم رفلکس واکنش به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. محصول حاصل با استون برای سه دفعه شستشو داده شد. بعد از آن در اون در دمای ۶۰ درجه برای ۲۴ ساعت خشک شد. به منظور اثبات قرار گیری باند دوگانه بر روی سطح کلوزیت آنالیز FT-IR انجام شد.

۲-۳- سنتز پلیمر HASE و HASS-N

کوپلیمری از متاکریلیک اسید و اتیل آکریلات و ماکرومونومر با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکالی در یک فلاسک ته گرد دو دهانه مجهز به کندانسور، همزن مغناطیسی در حمام روغن مجز به دماسنج انجام شد. اتیل آکریلات، متاکریلیک اسید و ماکرومونومر به ده سی سی تتراهیدروفوران اکسیژن زدایی شده اضافه شد. مقادیر در جدول ۱ آمده است. سپس ۰/۳۴ گرم آغازگر آزو بیس ایزوبوتیرونیتریل به مخلوط اضافه شد. مخلوط مجدداً به مدت ده دقیقه اکسیژن زدایی شد. سپس واکنش به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۷۵ درجه تحت جو نیتروژن ادامه یافت. نمونه HASE-N نیز با شرایط واکنش یکسان انجام شد با تفاوت اینکه ۰/۵ درصد وزنی ماکرومونومر و ۰/۵ درصد وزنی کلوزیت B۳۰ استفاده شد. بعد از انجام پلیمریزاسیون مجدداً به منظور حل کردن کامل پلیمر، تتراهیدروفوران اضافه شد. با استفاده از ضد حلال‌های هگزان و استون پلیمر ته نشین شد و بعد از شستشو در دمای ۴۰ درجه خشک شد. به منظور شنا سایی پلیمر آزمون‌های ¹HNMR و آزمون بروکفیلد و برای برر سی خواص رئولوژی آن از آزمون RMS استفاده شد.



۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر غلظت بر روی ویسکوزیته محلول‌های HASE با آزمون بروکفیلد

رابطه بین غلظت پلیمر و ویسکوزیته ظاهری محلول‌های HASE با غلظت‌های متفاوت در شکل ۱ نشان داده شده است. کلیه آزمون‌ها در دمای ۲۵ درجه انجام شد که به نظر می‌رسد که ویسکوزیته ظاهری محلول‌های پلیمری با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. زیرا افزایش غلظت پلیمر منجر به کاهش حجم نفوذ برای هر مولکول پلیمری می‌شود. بنابراین مولکول‌های پلیمری در حالت فشرده‌تری نسبت به هم خودشان را قرار داده و منجر به برهمکنش بیشتر با مولکول‌های همسایه می‌شوند. همه‌ی این رفتارهای میکروسکوپی در نهایت منجر به بهبود ویسکوزیته در مقیاس ماکروسکوپی می‌شوند. محلول پلیمری ۳w% HASE بهترین ویسکوزیته را در میان محلول‌ها نشان داد.

۳-۲- اثر pH

با اضافه کردن باز، ۱۱-۱۲ pH (۰/۰۲ M) NaOH، به محلول‌های پلیمری گروه‌های کربوکسیلیک اسید متاکریلیک اسید بر روی زنجیر اصلی پلیمر خنثی می‌شوند. پلیمر کربوکسیله می‌شود و در نتیجه وارد محلول شده و حل می‌شود. این امر باعث افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری می‌شود. هنگامی که زنجیره‌های پلیمری باز می‌شوند، در محلول گروه‌های آویزان هیدروفوب ماکرومونومر بسیار راحت‌تر با هم برهمکنش می‌کنند و تجمع می‌یابند. نمونه HASE به نسبت به HASE-N ویسکوزیته بالاتری را نشان داد که به علت درصد وزنی بالاتر ماکرومونومر در این پلیمر تجمعات هیدروفوب بیشتر بوده و ساختار شبکه‌های فیزیکی استحکام بیشتری می‌یابند. بعد از pH=۱۲ یک کاهش در ویسکوزیته برای هر دو نمونه اتفاق می‌افتد. که این موضوع به مقدار اضافی NaOH موجود در محیط نسبت داده می‌شود که ممکن است پیوندهای یورتانی را هیدرولیز کرده و منجر به تجمعات کمتر در میان زنجیره‌های پلیمری شده که به تبع باعث کاهش ویسکوزیته محلول می‌شود.

۳-۳- اثر سرعت

آنالیز بروکفیلد بر روی نمونه‌های پلیمری با غلظت‌های (۰/۷، ۱، ۳ w%) انجام و ویسکوزیته محلول‌های پلیمری HASE بررسی شد. در همه‌ی نمونه‌ها با افزایش سرعت و تنش وارده ویسکوزیته کاهش پیدا کرد که نشانه رفتار تیکسوتروپیک آنها می‌باشد (شکل ۱).

۳-۴- خواص رئولوژی

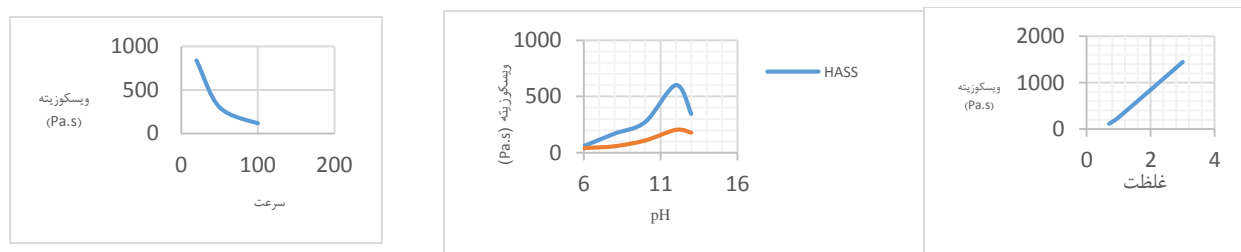
ویژگی‌های رئولوژی محلول‌های پلیمری ۱ و ۳ درصد وزنی از نمونه‌های HASE و HASE-N در شکل ۲ نشان داده شده است. پاسخ الاستیک محلول‌های پلیمری نه تنها وابسته به وزن مولکولی پلیمر بوده بلکه به غلظت و ساختار ترکیبات (حضور گروه‌های هیدروفوب) پلیمر بستگی دارند. نمونه‌های HASE و HASE-N ۳ درصد وزنی رفتار ویسکوالاستیک از خود نشان دادند و همانطور که گفته شد به علت درصد کمتر ماکرومونومر در نمونه نانو کامپوزیت تجمعات هیدروفوب کمتر و ضعیف‌تر بوده و در نتیجه خاصیت ویسکوالاستیک ضعیف‌تری از خود نسبت به نمونه HASE نشان دادند. در هر دو نمونه ۱ درصد وزنی رفتار محلول بسیار مشابه سیالات نیوتونی می‌باشد که این امر به علت غلظت پایین‌تر پلیمر در محلول و ضعیف‌تر بودن ساختارهای فیزیکی تشکیل شده در محلول می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

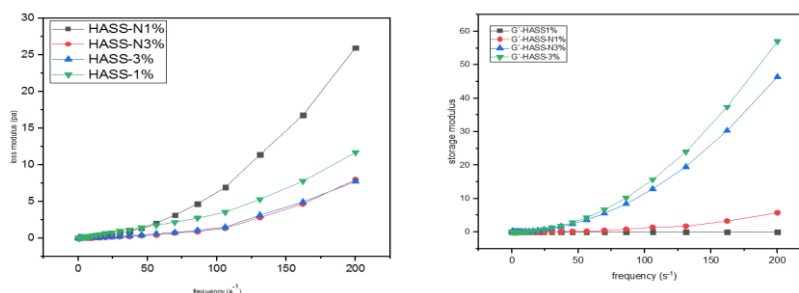
پلیمرهای بررسی شده در این پژوهش ویسکوزکننده‌های اصلاح شده به طور هیدروفوب می‌باشند که از طریق پلیمریزاسیون محلول سنتز شدند. اثر کلویزیت B ۳۰ و مقدار ماکرومونومر سنتز شده در ساختار پلیمر مطالعه شد. برای نمونه نانو کامپوزیت حاوی ۰/۵w% ماکرومونومر به علت تجمعات کمتر هیدروفوب شبکه‌های فیزیکی تشکیل شده حاصل از این تجمعات ضعیف بوده و ویسکوزیته



کمتری را نسبت به نمونه HASE که حاوی ۱w% ماکرومونومر تجمعی می‌باشد نشان می‌دهد. محلول ۳w% از نمونه HASE استحکام شبکه خیلی بهتری را نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان داد. نیروهای بین مولکولی بیشتر در نمونه‌های ۳w% HASE و HASE-N باعث می‌شوند که مدول ذخیره در این نمونه‌ها بالاتر بوده و اتلاف انرژی در آنها کمتر باشد. بنابراین نمونه‌های ۳w% از نمونه HASE و HASE-N کاملاً رفتار ویسکوالاستیک از خود نشان دادند در حالی که نمونه‌های ۱w% رفتار نیوتونی نشان دادند. با توجه به اثر سرعت بر ویسکوزیته این محلول‌های پلیمری جزء سیالات رقت برشی می‌باشند (شکل ۱).



شکل ۱. اثر غلظت و دما و pHهای مختلف بر ویسکوزیته با استفاده از ویسکومتر بروکفیلد



شکل ۲. اثر فرکانس بر مدول اتلاف و ذخیره با استفاده از آنالیز RMS

جدول ۱. درصد وزنی مونومرها

نام نمونه	اتیل آکریلات w%	متاکریلیک اسید w%	ماکرومونومر w%	کلوزیت B ۳۰
HASE	۵۰	۴۹	۱	-
HASE-N	۵۰	۴۹	۰/۵	۰/۵

مراجع

- [1] Candau F, Biggs S, Hill A, Selb J. Synthesis, structure and properties of hydrophobically associating polymers. Progress in organic coatings. 1994 Jun 1;24(1-4):11-9.
- [2] Jenkins RD, DeLong LM, Bassett DR. Influence of alkali-soluble associative emulsion polymer architecture on rheology.
- [3] Abdollahi M, Khakpour H. Synthesis of polyacrylamides hydrophobically modified with butyl acrylate using a nanoclay with interlayer spaces for butyl acrylate aggregation: studies on the microstructure and aqueous solution viscosity. RSC Advances. 2015;5(124):102844-55.
- [4] Jiménez Regalado EJ, Rivera Vallejo CC, Maldonado Textle H, Guerrero R, Espinosa Muñoz JF. Influence of Hydrophobe, Surfactant and Salt Concentrations in Hydrophobically Modified Alkali-Soluble Polymers Obtained by Solution Polymerization. Journal of the Mexican Chemical Society. 2012 Jun;56(2):139-43.



ملی پلیمر ایران
پنجمین همایش (همپا ۹۸)

