

مطالعه رفتار همگرایی در محلولهای آبی غلظت دهنده‌های پلی یورتانی رشد یافته مرحله‌ای

Study of Association Behavior in Step Growth HEUR Aqueous Solutions

محمد برمر^۱، مهدی باریکانی^۱، بابک کفاشی^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی یورتان و مواد ویژه،

صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۲- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۳۶۵/۴۵۶۳

دریافت: ۸۲/۴/۲۲، پذیرش: ۸۲/۸/۵

چکیده

غلظت دهنده‌های پلی یورتانی یکی از دسته‌های مهم در گروه غلظت دهنده‌های همگرا بشمار می‌روند. این مواد با توجه به روش سنتز و توزیع وزن مولکولی به دو گروه Uni-HEUR و S-G HEUR تقسیم می‌شوند. در این کار پژوهشی، سه مدل غلظت دهنده S-G HEUR سنتز شد. برای تهیه آنها، ابتدا پیش پلیمرهایی با وزنهای مولکولی مختلف از واکنش پلیمرشدن افزایشی پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی متوسط ۶۰۰۰ و دی‌ایزوسیانات H_{12} MDI سنتز شده، سپس الکل تک عاملی ستیل الکل روی آنها استخلاف گردید. وزنهای مولکولی غلظت دهنده‌های مدل به کمک GPC معین شد. همچنین، رفتار همگرایی مواد یاد شده به وسیله گراندروی سنج آبلهود بررسی گردید. سپس، با استفاده از رئومتر صفحه و مخروط نتایج حاصل از گراندروی سنج آبلهود مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که همگرایی در غلظت دهنده‌های پلی یورتانی، حتی در درصد وزنی کم وجود دارد. همچنین، با کاهش طول بخش آبدوست، میزان همگرایی بیشتر می‌گردد.

واژه‌های کلیدی

غلظت دهنده، پلی یورتان، همگرایی، گراندروی برشی پایدار، محلول آبی

مقدمه

مصنوعی بودن، به دو گروه مهم همگرا و ناهمگرا تقسیم می‌شوند. در غلظت دهنده‌های ناهمگرا، مکانیسم اصلی غلظت دهندگی، تورم مولکولهای پلیمری غلظت دهنده و گره‌های مولکولی بین زنجیرهاست. در این مواد، وزن مولکولی پیش پلیمر نقشی اساسی در بازده

با پیشرفت و توسعه سیستمهای رنگ و پوشش بر پایه آب، اهمیت غلظت دهنده‌ها نیز روز به روز بیشتر می‌شود. علت استفاده از غلظت دهنده، ایجاد رفتار رئولوژی مناسب برای سیستمهای رنگ و پوششهای پایه آبی است [۱،۲]. غلظت دهنده‌ها صرف نظر از طبیعی یا

Key Words

thickener, polyurethane, association, steady shear viscosity, aqueous solution

شد. دی‌ایزوسیانات $H_{12}MDI$ با نام تجاری Desmodur W از شرکت بایر تهیه و به همان حالت دریافت شده، مصرف گردید. حلالهای تولوئن، THF و ستیل‌الکل نیز از شرکت مرک تهیه شدند. کاتالیزور دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات نیز از شرکت آلد‌ریچ تهیه شد.

دستگاهها

آزمایشهای طیف‌سنجی زیرقرمز به کمک دستگاه FTIR ساخت Bruker مدل ۴۸ IFS انجام پذیرفت. وزنه‌های مولکولی نمونه‌های سنتز شده به روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) با استفاده از پمپ مدل Gyukotek و شکست سنج EKMA مدل ۷۵۱۲ ERC معین شد. فاز متحرک حلال کلروفرم بود که با سرعت ۱ mL/min جریان داشت. ستون مورد استفاده نیز فنوژل (phenogel) $5\ \mu\text{m}$ با طول ۶۰ cm بود. همچنین، از استانداردهای پلی‌اتیلن گلیکول برای تعیین وزنه‌های مولکولی استفاده شد. مقادیر گرانیوی برشی حالت پایدار به کمک دستگاه رثومتر ۲۰۰ UDS ساخت شرکت Paar Physica با استفاده از سیستم صفحه و مخروط اندازه‌گیری شد. زاویه مخروط ۲ درجه و ابعاد صفحه ۷۵ mm بود. فاصله نهایی مخروط از صفحه در حد ۰/۵ mm تنظیم شده بود.

روشها

سنتز پلیمر

در این کار پژوهشی، غلظت دهنده‌های مدل با استفاده از روش رشد مرحله‌ای (S-G HEUR) تهیه شدند. واکنشهای شیمیایی مربوط در طرح ۱ نشان داده شده است.

همان‌طور که در طرح ۱ مشخص است، در مرحله اول (تهیه پیش‌پلیمر)، ابتدا پلی‌اتیلن گلیکول با $H_{12}MDI$ واکنش داده می‌شود. در این مرحله، گروه‌های ایزوسیانات با گروه‌های هیدروکسیل پلی‌ال واکنش می‌دهند.

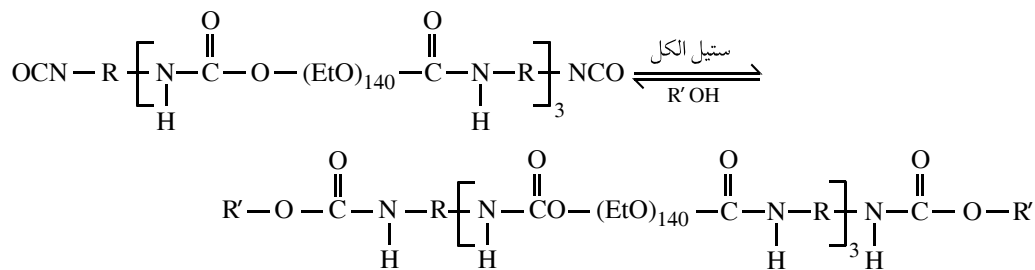
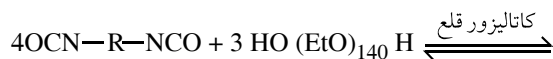
غلظت‌دهندگی دارد [۳]. غلظت‌دهنده‌های همگرا دارای ساختاری آبدوست با انتهایی آبرگریزند. زمانی که این مواد در داخل آب قرار می‌گیرند، به علت ماهیت دوگانه‌ای که از لحاظ آبدوستی دارند، تشکیل می‌دهند [۴]. ابعاد این میسلها و نیز زنجیرهایی که بین آنها قرار می‌گیرند، روی بازده غلظت‌دهندگی این مواد مؤثر است [۵]. در دهه اخیر، کارهای پژوهشی زیادی روی غلظت‌دهنده‌های پلی‌یورتانی انجام پذیرفته است [۱۲-۶]. این مطالعات، شامل بررسی رفتارهای رئولوژیکی و مدل‌کردن آنها و نیز اثر مواد کاهش‌دهنده کشش سطحی مختلف بر بازده غلظت‌دهندگی این مواد بوده است. این غلظت‌دهنده‌ها در واقع پلی‌یورتانهای بر پایه اتیلن گلیکول اند که از نظر آبرگریزی اصلاح شده‌اند (Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane, HEUR). با توجه به روش فراورش، امکان ساخت این مواد با توزیع وزن مولکولی باریک (Uni-HEUR) یا پهن (S-G HEUR) (پلی‌یورتان رشد یافته مرحله‌ای) فراهم می‌شود [۱۳]. بیشتر کارهای پژوهشی انجام شده بر پایه خانواده Uni-HEUR بوده است.

از آنجا که غلظت‌دهنده‌های پلی‌یورتانی، جزء غلظت‌دهنده‌های همگرای سنتزی‌اند، میزان کارایی و بازده غلظت‌دهندگی آنها با میزان همگرایی غلظت‌دهنده‌های همگرا متناسب است. در این کار، برای اولین بار از گرانیوی سنج آبلهود برای بررسی کیفی میزان همگرایی غلظت‌دهنده‌های پلی‌یورتانی استفاده شده است. برای این منظور، سه مدل غلظت‌دهنده رشد یافته مرحله‌ای با ساختار مشخص سنتز و رفتار همگرایی آنها مورد مطالعه قرار گرفت.

تجربی

مواد

پلی‌اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۶۰۰۰ از شرکت مرک تهیه و مصرف



طرح ۱- واکنشهای شیمیایی تهیه S-G HEUR.

جدول ۱- وزنهای مولکولی غلظت دهنده‌های مدل.

PDI	Mn	OH/NCO	غلظت دهنده مدل
۱/۸	۶۴۱۰	۰/۴۷۸	HEUR _۱
۱/۹	۸۹۸۰	۰/۷۰۳	HEUR _۲
۲/۵	۱۳۰۷۳	۰/۸۳۵	HEUR _۳

متوسط آنها به کمک GPC معین شد. نتایج حاصل به‌مراه نسبت مولی اولیه گروه‌های عامل هیدروکسیل و ایزوسیانات مربوط به واکنشگرها در جدول ۱ آورده شده است.

همان‌طور که در این جدول مشخص است، با افزایش نسبت مولی OH/NCO، وزن مولکولی متوسط عددی غلظت دهنده‌ها نیز افزایش می‌یابد. اگر چه این نسبت مولی کنترل‌کننده وزن مولکولی متوسط پیش‌پلیمر است، اما وزن مولکولی غلظت دهنده نیز تابع مستقیمی از وزن مولکولی متوسط پیش‌پلیمر است، چون در غلظت دهنده سنتز شده تنها دو مولکول ستیل‌الکل به انتهای زنجیر پیش‌پلیمر افزوده شده است. گرانیوی ذاتی غلظت دهنده‌های مدل در حلال THF در حمام ۳۰°C، به کمک گرانیوی سنج آبلهود اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است. مقادیر گرانیوی ذاتی با برون‌یابی نسبت گرانیوی ویژه به غلظت، در غلظت صفر محاسبه شده و در ستون پنجم آورده شده است. در حالی که هیچ‌گونه همگرایی وجود نداشته باشد، انتظار بر این است که مقادیر گرانیوی ذاتی نیز همانند وزنهای مولکولی نمونه‌ها، از غلظت دهنده ۱ تا ۳ روند صعودی داشته باشد، در حالی که چنین نیست. نمونه غلظت دهنده ۱ که دارای وزن مولکولی کمتر از نمونه ۲ است، دارای گرانیوی ذاتی بیشتری است. دلیل این رفتار به پدیده همگرایی در غلظت دهنده‌های پلی‌یورتانی برمی‌گردد. در اینجا گرانیوی ذاتی، برآیند دو مؤلفه وزن مولکولی و میزان همگرایی است. مثلاً در نمونه ۱ مقدار مؤلفه همگرایی بمراتب از نمونه ۲ بیشتر است. بزرگ بودن این مؤلفه در نمونه ۱ باعث شده است که برآیند گرانیوی ذاتی نمونه ۱ از نمونه ۲ بیشتر شود. بنابراین، نقش مؤثر همگرایی در نمونه‌های تهیه

جدول ۲- مقادیر گرانیوی ذاتی غلظت دهنده‌های مدل در حلال THF.

گرانیوی ذاتی در مدل	گرانیوی ویژه			غلظت دهنده مدل
	C = ۰/۳ (g/dL)	C = ۰/۲ (g/dL)	C = ۰/۱ (g/dL)	
۰/۲۷۹	۰/۳۰۶	۰/۳۰۱	۰/۲۸۵	HEUR _۱
۰/۲۳۷	۰/۲۹۹	۰/۲۷۳	۰/۲۵۹	HEUR _۲
۰/۳۸۳	۰/۴۷۱	۰/۴۶۱	۰/۳۹۱	HEUR _۳

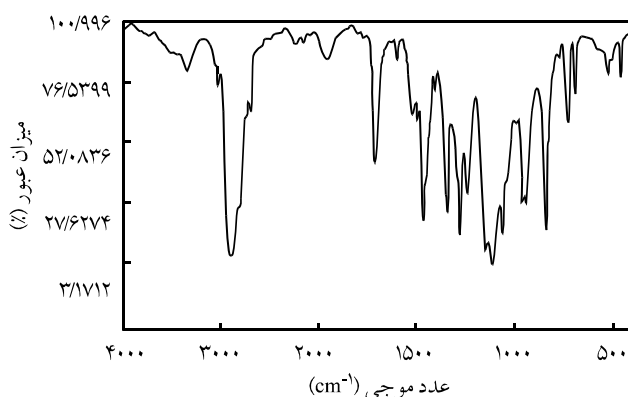
زنجیرهای پلی‌اتیلن گلیکول با تشبیه مکانیکی و نیز وجود اکسیژن براحتی تخریب می‌شوند. پارامتر مخرب دیگر در این گونه سیستمها، واکنش آب با گروه‌های ایزوسیانات است. پلی‌اتیلن گلیکول ماده‌ای بشدت آبدوست است و جداسازی آب از آن مشکل است. حلال THF نیز شرایط نسبتاً مشابهی دارد. برای انجام واکنش ضروری است مواد اولیه کاملاً خشک و عاری از رطوبت باشند. معمولاً گزارشهای علمی موجود در زمینه سنتز این مواد شامل شرایط استفاده شده نیست [۱۳].

روش خشک کردن پلی‌اتیلن گلیکول، استفاده از تقطیر از نوتروپیک آب و تولوئن است [۱۴]. پس از خشک کردن پلی‌اتیلن گلیکول، کاتالیزور به‌مراه تولوئن به راکتور افزوده می‌شود. با گذشت ۶ h از واکنش و با ثابت شدن مقدار NCO آزاد، واکنش پیش‌پلیمر پایان می‌یابد. درصد NCO آزاد را می‌توان با استفاده از روش استاندارد ASTM بدست آورد [۱۵].

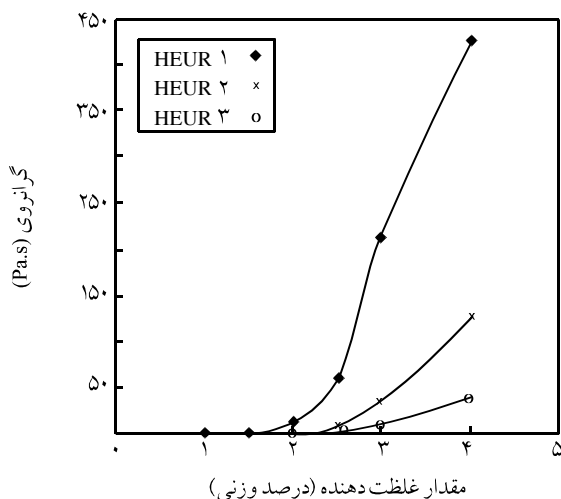
در مرحله پایانی که استخلاف گروه‌های آبگریز است، ستیل‌الکل به‌مراه تولوئن خشک به مقداری بیشتر از حد استوکیومتری به سیستم واکنش اضافه می‌گردد. این واکنش تا حدود ۲ h ادامه می‌یابد.

نتایج و بحث

پس از پایان واکنش از محلول واکنش طیف FTIR گرفته شد. در شکل ۱ نمونه‌ای از این طیفها، که مربوط به غلظت دهنده ۱ است، مشاهده می‌شود. پیک 1670 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل اتصال یورتانی است. عدم وجود پیک 2220 cm^{-1} مربوط به وجود گروه‌های آزاد NCO، نشان دهنده پایان واکنش و استخلاف ستیل‌الکل بر انتهای پیش‌پلیمر است. پس از سنتز موفقیت آمیز غلظت دهنده‌های مدل، وزنهای مولکولی



شکل ۱- طیف مربوط به تشکیل غلظت دهنده پلی‌یورتانی ۱.



شکل ۳- مقایسه بازده غلظت دهنده‌گی نمونه‌های سنتز شده.

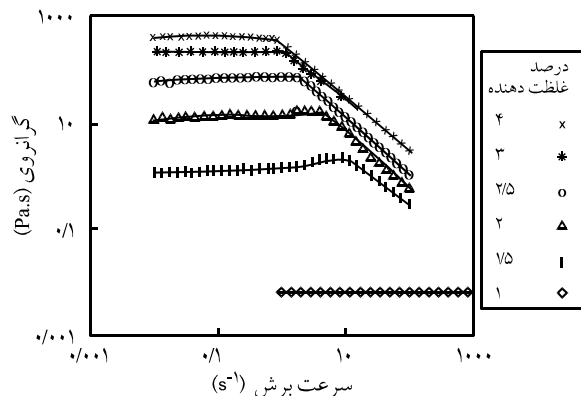
غلظت دهنده‌گی در این مواد رابطه مستقیم با میزان همگرایی دارد. نتایج بالا با نتایج حاصل از گرانیوی سنج آبلهود توافق بسیار خوبی را نشان می‌دهند.

نتیجه‌گیری

غلظت دهنده‌های پلی‌یورتانی با استفاده از یک سیستم واکنشی تهیه شدند. روند پیشرفت واکنش با طیف‌سنجی زیرقرمز بررسی گردید. وزنهای مولکولی غلظت دهنده‌ها با روش GPC معین شد. آزمایشهای انجام شده با گرانیوی سنج آبلهود نشان می‌دهد که همگرایی در غلظت دهنده‌های پلی‌یورتانی، حتی در درصدهای وزنی کم نیز وجود دارد و با کاهش طول بخش آبدوست (نمونه ۱) این همگرایی بسیار قوی است. نتایج گرانیوی سنج برشی پایدار نیز با نشان دادن بازده زیاد غلظت دهنده‌گی این نمونه، قوی بودن همگرایی در محلولهای نمونه ۱ را تأیید می‌کند.

قدردانی

بدین وسیله از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران که تامین کننده اعتبار این طرح پژوهشی است و از کارکنان بخش رئولوژی دانشگاه گرس اتریش به دلیل مساعدت و همکاری در انجام آزمایشهای رئومتر می‌شود.



شکل ۲- مقادیر گرانیوی برشی حالت پایدار محلولهای مختلف شامل مقادیر متفاوت وزنی از غلظت دهنده ۱.

شده با طول بخش آبدوست کوچکتر به خوبی مشاهده می‌شود.

برای اثبات صحت این نتیجه‌گیری از روش رئومتر و مطالعه گرانیوی برشی حالت پایدار محلولهای غلظت دهنده‌های مذکور نیز استفاده گردید. در شکل ۲ رفتار محلولهای مختلف شامل مقادیر متفاوت وزنی از غلظت دهنده ۱ نسبت به سرعت برش مشاهده می‌گردد.

تمام محلولهای غلظت دهنده‌های پلی‌یورتانی در سرعتهای برش کم در منحنی گرانیوی در برابر سرعت برش ناحیه‌ای خطی نشان می‌دهند. به این ناحیه اصطلاحاً گرانیوی نیوتونی گفته می‌شود. افزون بر ناحیه خطی مزبور دو ناحیه افزایش و کاهش گرانیوی در اثر تغییرات سرعت برش در محلولهای یاد شده مشاهده می‌گردد، که نتایج بررسی آنها در مطالعات قبلی ارائه شده است [۱۶].

معمولاً برای بررسی بازده غلظت دهنده‌گی مواد غلظت دهنده، مقادیر مربوط به ناحیه نیوتونی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. بنابراین، آزمایش رئومتر یاد شده برای دو نمونه غلظت دهنده ۲ و ۳ نیز انجام پذیرفت. مقادیر ناحیه گرانیوی نیوتونی هر سه غلظت دهنده، با توجه به مقادیر درصد وزنی آنها، در شکل ۳ با هم مقایسه گردیده است.

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، رفتار غلظت دهنده ۱ تفاوت بارزی با نمونه‌های ۲ و ۳ دارد. به عبارت دیگر، بازده غلظت دهنده‌گی نمونه ۱ به مراتب بیشتر از نمونه‌های دیگر است. چون غلظت دهنده‌های پلی‌یورتانی جزء غلظت دهنده‌های همگرا بشمار می‌رود و در غلظت دهنده‌های همگرا، مکانیسم و بازده همگرایی متأثر از همگرایی است و نیز با توجه به بازده زیاد نمونه ۱ می‌توان به این نتیجه رسید که میزان همگرایی در این نمونه بسیار زیاد است. زیرا، بازده

مراجع

1. Rokowski J.M., Schaller E.J. and Aviles R.G., Advances in Rheology Control of Aqueous Coating: From Additives to Latex Design, *14th International Conference in Organic Coatings Science and Technology*, July 11-15, 1988.
2. *Handbook of Coatings Additives*, Leonard J.C. (Ed.), **2**, Marcel Dekker, 105-109, 1992.
3. *Polymers in Aqueous Media Performance through Association*, Glass J.E. (Ed.), Advances in Chemistry Series 223, ACS, Washington DC, 399-424, 1989.
4. Maechling-strasser C., Francois J. and Clouet F., Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide) Urethanes: 1. Characterization and Experimental Study of their Association in Aqueous Solution, *Polymer*, **33**, 627-636, 1992.
5. Yekta A., Xu B., Duhamel J., Adiwijaya H. and Winnik M.A., Fluorescence Studies of Associating Polymers in Water: Determination of the Chain End Aggregation Number and a Model for the Association Process, *Macromolecules*, **28**, 956-966, 1995.
6. Lundberg D.J., Brown R.G., Glass J.E. and Eley R.R., Synthesis, Characterization, and Solution Rheology of Model Hydrophobically-Modified, Water-Soluble Ethoxylated Urethanes, *Langmuir*, **10**, 3027-3034, 1994.
7. Wetzel W. and Glass J.E., Block HEUR Associative Thickeners in Coatings, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **73**, 329-330, 1995.
8. Chassenieux C., Nicolai T. and Durand D., Association of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide), *Macromolecules*, **30**, 4952-4958, 1997.
9. Tam K.C., Jenkins R.D., Winnik M.A. and Bassel D.R., A Structural Model of Hydrophobically Modified Urethane-Ethoxylated (HEUR) Associative Polymers in Shear Flows, *Macromolecules*, **31**, 4149-4159, 1998.
10. Chassenieux C., Nicolai T. and Durand D., ¹H NMR Study of the Association of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide), *Macromolecules*, **31**, 4035-4037, 1998.
11. Cathebras N., Collet A. and Viguier M., Synthesis and Linear Viscoelasticity of Fluorinated Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes (F-HEUR), *Macromolecules*, **31**, 1305-1311, 1998.
12. Edwards J.G., Adsorption of Hydrophobically-Modified, Ethoxylated Urethane Thickeners on Latex Titanium Dioxide Disperse Phases, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **79**, 123-148, 1999.
13. *Hydrophilic Polymers, Performance with Environmental Acceptance*, Glass J.E. (Ed.), Advances in Chemical Series 248, ACS, Washington DC, 163-179, 1996.
14. Emmons W.D., Valley H. and Stevens T.E., Polyurethane Thickeners in Latex Compositions, *US Pat. 4, 079, 028*, 1978.
15. Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials of Perpolymer, D 2572-91, **06.03**, ASTM, 1995.
16. Barmar M., Ribitsch V., Kaffashi B., Barikani M., Sarreshtehdari Z. and Pfragner J., Influence of Prepolymers Molecular Weight on the Viscoelastic Properties of Aqueous HEUR Solutions, *J. Colloid Polym. Sci.*, In Press, 2004.