



## اصلاح سطحی پلیمر پرشاخه پلی استر آمیدی با استفاده از اسید اکریلیک و مطالعه اثر آن بر گرانیوی مونومر آکریلاتی TMPTA

فرید میرشاهی<sup>۱</sup>، سعید باستانی<sup>۲\*</sup>، مرتضی گنجایی ساری<sup>۳</sup>

- ۱- کارشناس ارشد، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
  - ۲- دانشیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
  - ۳- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
  - ۴- استادیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- تاریخ دریافت: ۹۲/۸/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۱۲/۲۰

### چکیده

در این تحقیق پلیمر پرشاخه پلی استر آمیدی با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل با استفاده از اسید اکریلیک اصلاح می‌شود. تبدیل گروه‌های هیدروکسیل به آکریلات این امکان را فراهم می‌کند تا پلیمر پرشاخه در سامانه تابش‌پذیر قابل استفاده گردد. اصلاح پلیمر پرشاخه از طریق واکنش استری شدن صورت می‌گیرد و شرایط مختلف مانند تغییر نسبت واکنش دهنده‌ها و زمان واکنش، منجر به اصلاح پلیمر پرشاخه با درصد‌های تبدیل ۴۰ و ۶۵٪ می‌شود. شناسایی محصول از طریق طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR)، رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) صورت گرفت. بدین ترتیب که با افزایش میزان تبدیل، طول پیک مربوط به گروه هیدروکسیل در محدوده فرکانس  $3200-3500\text{ cm}^{-1}$  کوچک‌تر شده و هم‌زمان طول پیک مربوط به گروه کربونیل استری در محدوده فرکانس  $1730-1750\text{ cm}^{-1}$  بزرگ‌تر شده است. از طرفی دیگر حضور ۳ پیک در محدوده ۵٫۸ الی ۶٫۵ ppm در طیف H-NMR پلیمرهای اصلاح شده وجود هیدروژن‌های گروه آکریلات را تایید می‌کند. اثر حضور پلیمرهای پرشاخه در گرانیوی مونومر آکریلاتی نیز مورد ارزیابی و بحث قرار گرفت. نتایج اندازه‌گیری گرانیوی مشخص کرد که با وجود افزایش پلیمرهای پرشاخه با جرم مولکولی بالا نسبت به مونومر، تغییرات چشمگیری در گرانیوی رخ نمی‌دهد. واژه‌های کلیدی: پلیمر پرشاخه، پلی استر آمید، تابش‌پذیر، استری شدن، گرانیوی.

## Surface Modification of Polyesteramide-Based Hyperbranched Polymer Using Acrylic Acid and Study of its Impact on the Viscosity of TMPTA

F. Mirshahi<sup>1</sup>, S. Bastani<sup>\*1,2</sup>, M. Ganjaee Sari<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Surface Coatings, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran.

<sup>2</sup> Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran.

<sup>3</sup> Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16688-14811, Tehran, Iran

Received: 14-11-2013

Accepted: 16-11-2014

Available online: 11-03-2015

### Abstract

In this study a polyester amide-based hyperbranched polymer with hydroxyl end-groups is modified by the aid of acrylic acid. Replacement of hydroxyl groups by acrylic ones provide this potential for the hyperbranched polymer to be used in radiation curable systems. The modification is carried out through esterification reactions and various conditions such as reactants ratios and reaction times, leads to two different degrees of polymerization of 40% and 65%. Products characterizations are performed by Fourier Transformation Infrared (FT-IR) spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Accordingly, with increase of conversion, the peaks position at 3200-3500 and 1730-1750 have decreased and increased respectively which shows the reduction of the concentration of hydroxyl and augmentation of concentration of ester carbonyl groups. Besides, based on the HNMR spectrum, appearance of three peaks in the range of 5.8 to 6.5 ppm confirms the existence of hydrogen atoms of acrylate groups in the modified hyperbranched polymer. Also, the influence of the hyperbranched polymer on the viscosity of Trimethylol Propane Triacrylate (TMPTA) is investigated. The results demonstrated that no significant changes in viscosity are detectable yet a slight increment in viscosity occurs. *J. Color Sci. Tech.* 8(2014), 261-270©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Hyperbranched polymers, Polyester amide, UV curable, Esterification, Viscosity.

## ۱- مقدمه

سامانه‌های پلیمری که توسط تابش پخت می‌شوند کاربردهای فراوانی در صنایعی همچون پوشش، پوشش‌نگ، جوهرهای چاپ، چسب‌ها، مواد کامپوزیتی و مواد ترمیمی دندان دارند [۱۸-۱۶، ۹].

در تحقیقی که دزونویک و همکارانش [۱۹] انجام دادند، ابتدا پلیمر درختی‌ای را که دارای گروه‌های انتهایی هیدروکسیل بود، با اسید چرب سویا به صورت جزئی اصلاح کردند، سپس بخشی از گروه‌های هیدروکسیل باقی‌مانده را با مونومرهایی که از یک طرف دارای عاملیت ایزوسیانات و از طرف دیگر آکریلات‌دار بودند، واکنش دادند تا هیدروکسیل‌های باقی‌مانده با ایزوسیانات واکنش داده و تشکیل پیوند یورتانی بدهد و طرف دیگر آن که عامل آکریلات دارد، بعداً در سازوکار پخت با پرتو فرابنفش شرکت کند. اصلاح بخشی از گروه‌های هیدروکسیل با اسید چرب، منجر به افت شدید گرانی‌وری شد، که علت این امر، کاهش برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل انتهایی می‌باشد.

در تحقیق دیگری که همین محقق [۹] در سال ۲۰۱۱ انجام داد، مقایسه‌ای بین خواص گوناگون مخلوط‌هایی از پلیمرهای درختی و خطی انجام داد. در این تحقیق علاوه بر اصلاح پلیمر درختی با اسید چرب سویا - کاری که در تحقیق قبلی انجام داده بود- برخی از پلیمرهای درختی را با ایزونونائیک اسید<sup>۶</sup> اصلاح کرد و با هم مقایسه کرد. طبق بررسی‌های صورت گرفته مخلوط حاوی پلیمرهای درختی اصلاح شده با ایزونونائیک اسید نسبت به مخلوط‌های حاوی پلیمر درختی اصلاح شده با اسید چرب سویا گرانی‌وری بالاتری دارند زیرا میزان پیوند هیدروژنی در حالتی که پلیمر درختی با زنجیرهای بلند غیرقطبی اسید چرب اصلاح شده باشد، کاهش می‌یابد. دزونویک در مطالعاتی که انجام داده است سعی کرده است تا اثر اصلاح پلیمر پرشاخه را بر گرانی‌وری آن بررسی نماید.

به منظور استفاده پلیمرهای پرشاخه در پوشش‌های تابش‌پز، عموماً باید گروه‌های عاملی را با گروه‌های متا‌کریلات و یا آکریلات اصلاح کرد. این رزین‌ها در مقایسه با پلیمرهای غیراشباع خطی، گرانی‌وری کمتر و نرخ پخت بالاتری دارند. به دلیل ساختار منحصر به فرد و خواص ممتازی که پلیمرهای پرشاخه دارند، در صنعت پوشش‌های تابش‌پز بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۸].

هدف از انجام این تحقیق اصلاح سطحی پلیمر پرشاخه پلی‌استر آمیدی با استفاده از گروه‌های غیراشباع اکریلیکی برای اولین بار و همچنین بررسی اثر میزان گروه‌های عاملی متفاوت بر گرانی‌وری محلول این پلیمر در مونومر آکریلاتی می‌باشد. همچنین از محصول حاصل از این تحقیق می‌توان در تحقیقات دیگر جهت بررسی خواص نهایی و پخت پوشش‌های تابش‌پز حاوی پلیمرهای تابش‌پز اصلاح شده یا اصلاح نشده استفاده کرد.

پس از پلیمرهای خطی، شبکه‌ای و شاخه‌ای، پلیمرهای درختی<sup>۱</sup> به عنوان چهارمین نسل از معماری مولکولی بزرگ مولکول‌ها معرفی شدند. این نوع پلیمر دارای ساختار شاخه‌ای متراکم می‌باشد و تعداد زیادی گروه انتهایی<sup>۲</sup> بر روی آن قرار دارد. ساختار ویژه این پلیمرها به آنها خواص جریان‌پذیری و فرآیندپذیری فوق‌العاده‌ای می‌دهد، که این امر در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تعداد بسیار زیاد گروه‌های فعال، امکان کنترل واکنش‌پذیری و خواص دیگری از قبیل گرانی‌وری، حلالیت و چسبندگی را فراهم می‌آورد. این نوع پلیمر در زمینه‌هایی مانند پوشش، اصلاح‌کننده‌های رئولوژی، دارو، کاتالیست‌ها و غیره کاربرد دارد [۶-۱].

پلیمرهای درختی بر اساس درجه کنترل ساختاری‌شان خود به سه زیرگروه پلیمرهای پرشاخه، پلیمرهای دندریگرت و دندریمرها تقسیم می‌شوند. پلیمرهای پرشاخه نسبت به دو زیرگروه دیگر ساختار چندپراکنده<sup>۳</sup> نامنظم دارد. دندریمرها به دلیل مراحل متعدد سنتز و دارابودن ساختار تک پراکنده<sup>۴</sup> در مقایسه با پلیمرهای پرشاخه که معمولاً به صورت تک مرحله‌ای سنتز می‌شوند گران هستند و امکان تولید انبوه و صنعتی برای آن‌ها وجود ندارد. در بسیاری از کاربردها که نیازی به داشتن ساختاری کاملاً تک پراکنده نمی‌باشد پلیمرهای پرشاخه با هزینه کم نیازهای کاربردی را برآورده می‌کنند. از این رو در سال‌های اخیر از بین انواع پلیمرهای درختی توجه زیادی به پلیمرهای پرشاخه می‌شود پلیمرهای پرشاخه دارای ساختار متراکم، عدم گره‌خوردگی زنجیرها، تعداد زیاد گروه انتهایی و معماری مولکولی سه بعدی می‌باشند که سنتز آن‌ها نسبتاً آسان بوده و هزینه بر نمی‌باشند [۸-۶، ۲].

علاوه بر ماهیت و ساختار زنجیر اصلی<sup>۵</sup> خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمرهای پرشاخه شدیداً به تعداد و نوع گروه‌های انتهایی وابسته می‌باشد، از این رو اصلاح شیمیایی گروه‌های انتهایی این امکان را فراهم می‌آورد تا بنا به کاربردی که مد نظر می‌باشد، بزرگ مولکولی با خواص مطلوب طراحی شود. اصلاح شیمیایی گروه‌های انتهایی می‌تواند به منظور تغییر در حلالیت، واکنش‌پذیری، تغییر رفتار رئولوژیکی، تغییر در میزان قطبیت مولکول و غیره صورت بگیرد [۱۵-۹].

امروزه فناوری پلیمریزاسیون با نور به دلیل مزایای بسیار مانند این که این فناوری بدون حلال است، در مصرف انرژی بسیار صرفه‌جویی می‌کند، به طور کلی اقتصادی است و محصولات آن مقاومت به سایش و مقاومت شیمیایی بالایی دارند، به سرعت در حال رشد است.

- 1- Dendritic polymers
- 2- End groups
- 3- Poly-disperse
- 4- Mono-disperse
- 5- Backbone


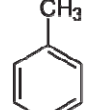
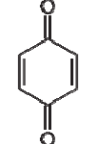
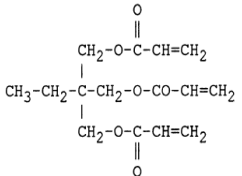
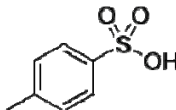
6- Isononanoic acid

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

پلیمر پرشاخه بر پایه پلی استر آمید با ۱۰ عدد گروه انتهایی هیدروکسیل، با نام تجاری Hybrane H1500 از شرکت DSM تهیه گردید. اسید اکریلیک، تولوئن، بنزوکینون، اسید کلریدریک و هیدروکسید کلسیم از شرکت مرک خریداری شدند. مونومر آکریلاتی<sup>۱</sup> TMPTA از شرکت اترنال<sup>۲</sup> تایوان خریداری شد. اتر نفت و پاراتولوئن سولفونیک اسید<sup>۳</sup> از نوع تجاری مورد استفاده قرار گرفت که به ترتیب از شرکت های فرآورشیمی تاو و کیمیا تهران اسید خریداری گردید. جهت خالص سازی p-TSA از روش نوبلور شدن مجدد در اسید کلریدریک استفاده شد [۲۰]. در جدول ۱ خواص مهم مواد مورد استفاده در این تحقیق ذکر شده است.

جدول ۱: ویژگی های مواد مورد استفاده.

نام ماده	ساختار شیمیایی	جرم مولکولی (g/mol)	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)
H 1500	رجوع شود به شکل ۱	به طور متوسط ۱۵۰۰	دوب دارد.	-
اسید اکریلیک		۷۲	۱۴	۱۴۱
تولوئن		۹۲	-۹۵	۱۱۱
بنزوکینون		۱۰۸	۱۱۵	-
هیدروکسید کلسیم	Ca(OH) <sub>2</sub>	۷۴	۵۸۰	-
TMPTA		۲۹۴	< -۲۰	> ۳۹۰
اتر نفت	مخلوطی از هیدروکربن های مایع	-	-	-
p-TSA		۱۷۲	۳۸	۱۴۰

## ۲-۲- روش کار

## ۲-۲-۱- واکنش اصلاح سطحی پلیمر پرشاخه

ابتدا پلیمر پرشاخه H1500 که از این پس HP1 نامیده می شود، در تولوئن حل و در یک بالن سه دهانه ریخته شد. یک دهانه به دستگاه دین استارک<sup>۴</sup> متصل گردید. یک دهانه ورودی گاز نیتروژن و دهانه سوم محل قرار گرفتن دماسنج و ورود خوراک به سیستم بود. واکنش تحت تقطیر برگشتی تولوئن و در محیط گاز نیتروژن انجام شد. محلول با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده می شد. به میزان ۱٪ وزنی مواد واکنش دهنده، بازدارنده هیدروکینون به منظور جلوگیری از واکنش احتمالی پیوندهای دوگانه در دمای بالا به محلول اضافه شد. همچنین ۱٫۵٪ وزنی p-TSA به عنوان کاتالیست واکنش استری شدن اضافه گردید. محلول را به دمای ۱۱۰ °C رسانده، سپس اسید اکریلیک به صورت قطره قطره به آن اضافه شد. برای واکنش اصلاح دو مسیر متفاوت طراحی گردید. در مسیر اول به میزان ۲۰٪ اضافه بر مقادیر استوکیومتری اسید اکریلیک به محلول اضافه شد و واکنش به مدت ۲ ساعت پس از اضافه کردن آخرین قطره ادامه یافت. محصول به دست آمده در این مسیر HP2 نامیده می شود. در مسیر دوم به میزان ۳۰٪ اضافه بر مقادیر استوکیومتری اسید اکریلیک به محلول اضافه شد و پس از اضافه کردن آخرین قطره واکنش برای مدت ۴ ساعت ادامه یافت. محصول این مسیر HP3 نامیده شد.

پس از اتمام زمان واکنش، برای خنثی سازی p-TSA از هیدروکسید کلسیم استفاده شد. محلول فوق در اتر نفت رسوب دهی شد تا اسید اکریلیک های واکنش نداده از محلول جدا شوند. سپس رسوب باقیمانده در آب مقطر رسوب داده شد. رسوب به دست آمده در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در گرمکن خلا در دمای ۴۰ °C قرار گرفت تا حلال های باقیمانده نیز خارج شود [۲۱].

## ۲-۲-۲- شناسایی دستگاهی

دستگاه FT-IR مدل Spectrum One ساخت شرکت Perkin-Elmer جهت شناسایی و تعیین میزان تبدیل گروه های هیدروکسیل پلیمر پرشاخه استفاده شد. پلیمرهای پرشاخه HP1، HP2 و HP3 به کمک این روش شناسایی و با یکدیگر مقایسه شدند. ابتدا بر اساس طول پیک مرجع (پیک مربوط به گروه عاملی کربونیل آمیدی که قبل و بعد از انجام واکنش تغییر نمی کند) نمودارها مقایسه پذیر شدند. سپس میزان تبدیل گروه هیدروکسیل از روی تغییر مساحت پیک پلیمر اصلاح شده نسبت به پلیمر اصلاح نشده محاسبه گردید.

برای بررسی ساختار شیمیایی پلیمرهای پرشاخه HP1 و HP2 از آزمون طیفسنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای <sup>1</sup>H-NMR و

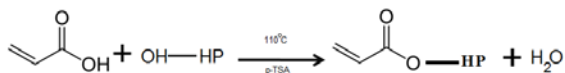
4- Dean-Stark

1- Trimethylolpropane triacrylate

2- Eternal

3- p-TSA

در این تحقیق با اصلاح پلیمر پرشاخه به کمک اسید اکریلیک و به وسیله واکنش استری شدن، HP1 به یک ماده با گروه عاملی آکریلاتی تبدیل می‌شود. واکنش استری شدن در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: واکنش استری شدن پلیمر پرشاخه هیدروکسیل دار با گروه کربوکسیلیک اسید اکریلیک.

مطابق روندی که در بخش آزمایشگاهی ذکر شد، پلیمرهای HP2 و HP3 تهیه شدند و مورد شناسایی قرار گرفتند. در شکل ۳ طیف زیر قرمز هر سه ماده آورده شده است. گروه عاملی هیدروکسیل با پیوند هیدروژنی در محدوده فرکانس  $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$  پیکی پهن با شدت متوسط دارد. گروه کربونیل استری در محدوده فرکانس  $1730-1750 \text{ cm}^{-1}$  پیکی با شدت قوی می‌دهد. گروه کربونیل آمیدی در محدوده فرکانس  $1640-1670 \text{ cm}^{-1}$  پیک می‌دهد و از آنجایی که این گروه عاملی در ساختار اصلی پلیمر قرار دارد و وارد واکنش نمی‌شود، به عنوان پیک مرجع در نظر گرفته شده است [۲۲].

همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد، گروه‌های هیدروکسیل در پلیمرهای اصلاح شده یعنی HP2 و HP3 در مقایسه با HP1، مصرف شده‌اند و در عوض گروه‌های استری تشکیل شده‌اند، که مشاهده این امر موید انجام واکنش استری شدن می‌باشد.

رابطه ۱، نحوه محاسبه میزان تبدیل را بیان می‌کند:

$$\text{درصد تبدیل} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (1)$$

که در آن A میزان گروه‌های قابل واکنش پیش از انجام واکنش و B میزان گروه‌های باقی‌مانده پس از پایان واکنش می‌باشند. مساحت منحنی نرمال شده برای گروه هیدروکسیل تخمینی از میزان گروه هیدروکسیل موجود در ماده می‌باشد. بر این اساس درصد تبدیل برای HP2 نزدیک ۴۰٪ و برای HP3 نزدیک به ۶۵٪ می‌باشد. این تفاوت در درصد تبدیل، از تفاوت در زمان واکنش و میزان اسید اکریلیک اضافی ناشی می‌شود. در مسیر واکنش‌دهی HP3 نسبت به HP2 اسید اکریلیک آزاد بیشتری وجود دارد و همچنین واکنش‌دهنده‌ها زمان بیشتری در معرض هستند. در نتیجه امکان جایگزینی گروه هیدروکسیل با اسید اکریلیک در مسیر HP3 نسبت به HP2 بیشتر می‌باشد و همان‌طور که انتظار می‌رفت طیف زیرقرمز نمونه‌ها موید این امر می‌باشد. در جدول ۲ به طور خلاصه ویژگی نمونه‌های ساخته شده ذکر شده است.

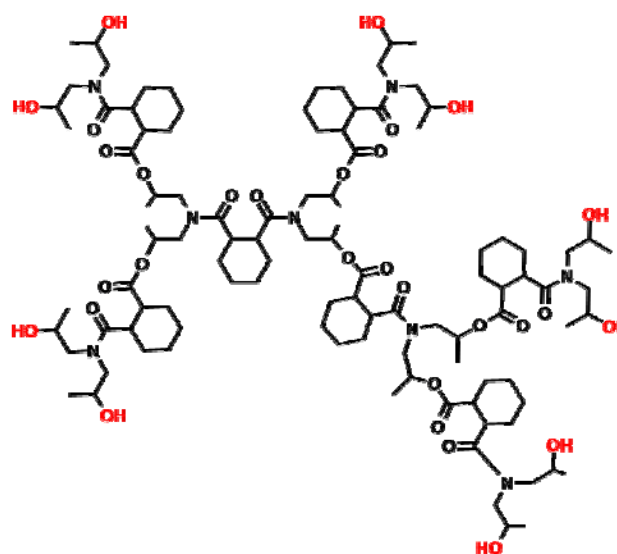
$^{13}\text{C-NMR}$  استفاده شد. نمونه‌ها در کلروفرم دوتره حل شدند و فرکانس دستگاه ۳۰۰ MHz انتخاب شد. این دستگاه مدل Avance 300 و ساخت شرکت آلمانی Bruker است.

به منظور بررسی و مقایسه رفتار گرمایی نمونه‌های اصلاح شده از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی استفاده شد. محدوده دمایی روبش شده از دمای ۲۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بود و سرعت گرمادهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه بود. دستگاه DSC مورد استفاده در این تحقیق PerkinElmer مدل Pyris 6 ساخت کشور آمریکا بود.

با استفاده از دستگاه رئومتر مدل MCR 300، ساخت شرکت Anton Paar کشور اتریش اندازه‌گیری‌های گرانیوی انجام شد. آزمون رئومتری در حالت هم‌محور و در دمای  $25^\circ\text{C}$  در محدوده فرکانس ۰٫۱ تا ۱۰۰ بر واحد ثانیه انجام شد. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها، پلیمرهای پرشاخه‌ی HP1، HP2 و HP3 به میزان ۵٪ در مونومر آکریلاتی TMPTA حل شدند و گرانیوی آنها بررسی گردید.

### ۳- نتایج و بحث

پلیمر اصلاح نشده HP1 دارای ساختار پلی استر آمیدی با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل نوع دوم می‌باشد. به طور متوسط ۱۰ گروه عاملی واکنش‌پذیر بر روی این پلیمر قرار دارد. ساختار شیمیایی این پلیمر در شکل ۱ نشان داده شده است. گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر و در دسترس این پلیمر، این امکان را فراهم می‌آورند تا در واکنش‌های ثانویه شرکت بکنند و بتوان معماری مولکولی دلخواهی برای این پلیمر طراحی کرد.



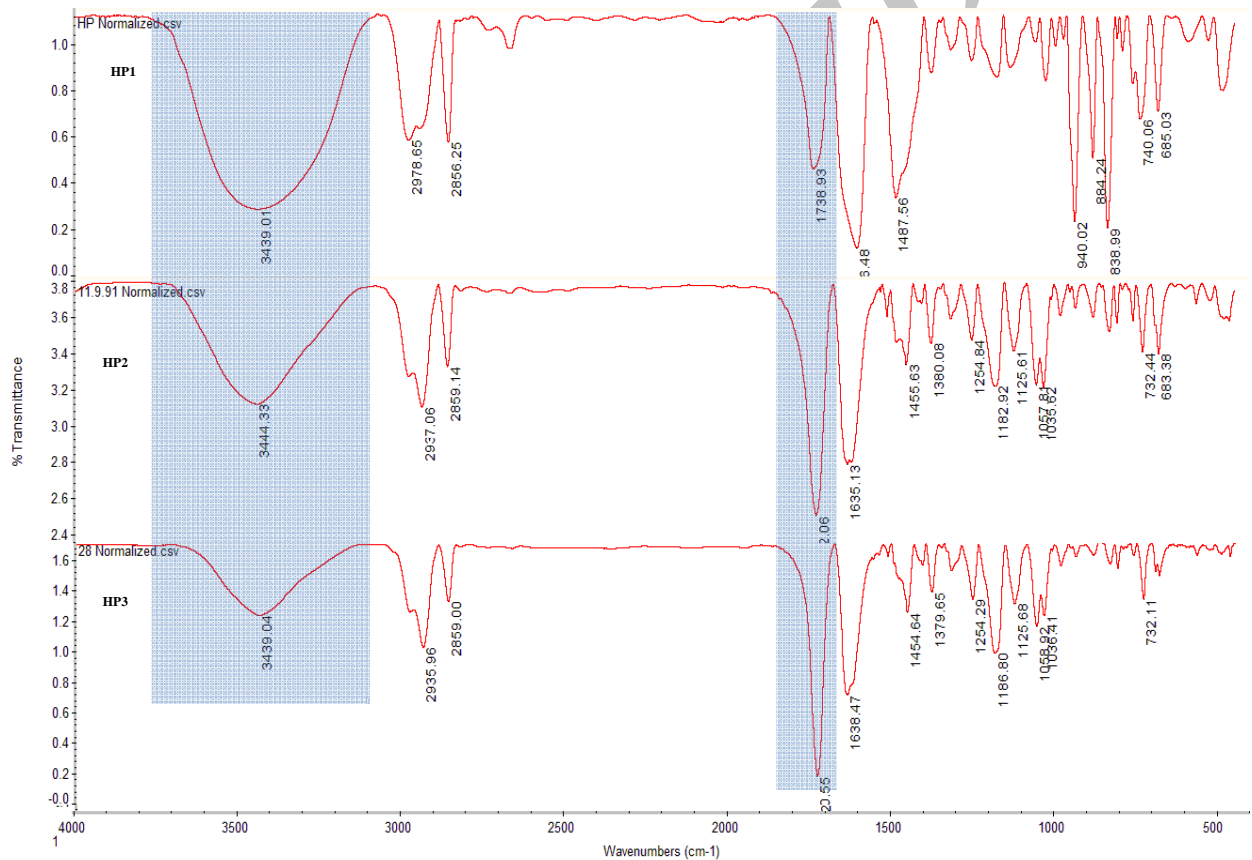
شکل ۱: ساختار شیمیایی HP1.

جدول ۲: مشخصات نمونه‌های ساخته شده.

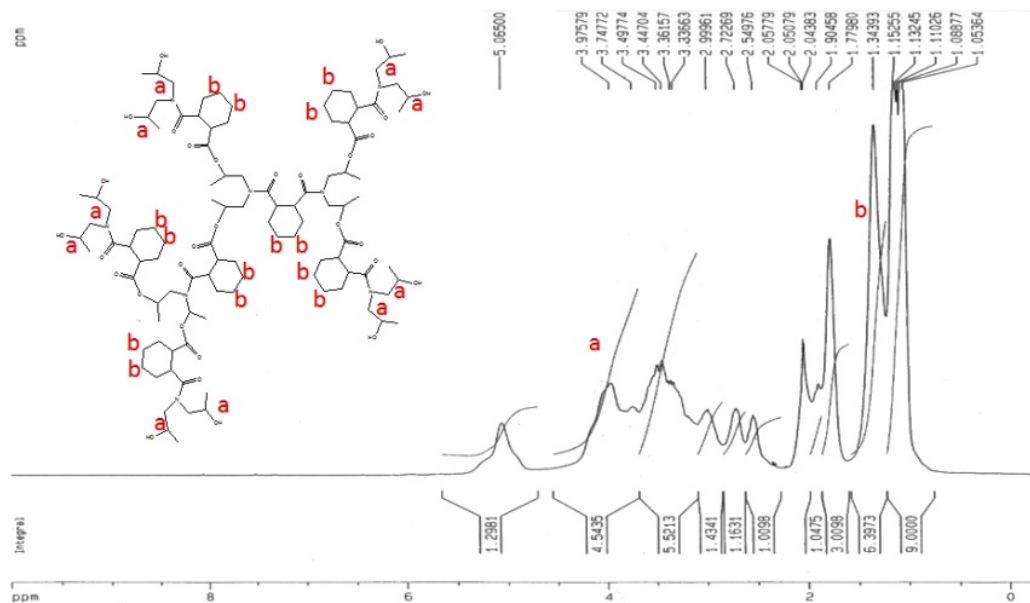
نام پلیمر پرشاخه	میزان تبدیل گروه‌های هیدروکسیل (%)	متوسط تعداد گروه هیدروکسیل هر مولکول	متوسط تعداد گروه آکریلیک هر مولکول
HP1	۰	۱۰	۰
HP2	۴۰	۶	۴
HP3	۶۵	۳,۵	۶,۵

نتایج این آزمون در نمودارهای شکل‌های ۴ و ۵ داده شده است. همان‌طور که از مقایسه نمودارها مشخص است، پیک‌های c، d و e در شکل ۵ نشان می‌دهند که تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل به وسیله واکنش استری شدن توسط اسید اکریلیک جایگزین شده اند. این پیک‌ها نشان‌دهنده هیدروژن‌های متصل به پیوند دوگانه کربن اسید اکریلیک می‌باشد. جهت حصول اطمینان بیشتر، طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  برای HP1 و HP2 مورد بررسی قرار گرفت، شکل ۶ حضور پیوند دوگانه کربن-کربن پس از اصلاح سطحی را تایید می‌کند. پیک a در شکل ۶ قبل از اصلاح سطحی وجود ندارد و پس از اصلاح سطحی پدیدار می‌شود که این پیک به پیوند دوگانه گروه اکریلیک نسبت داده می‌شود.

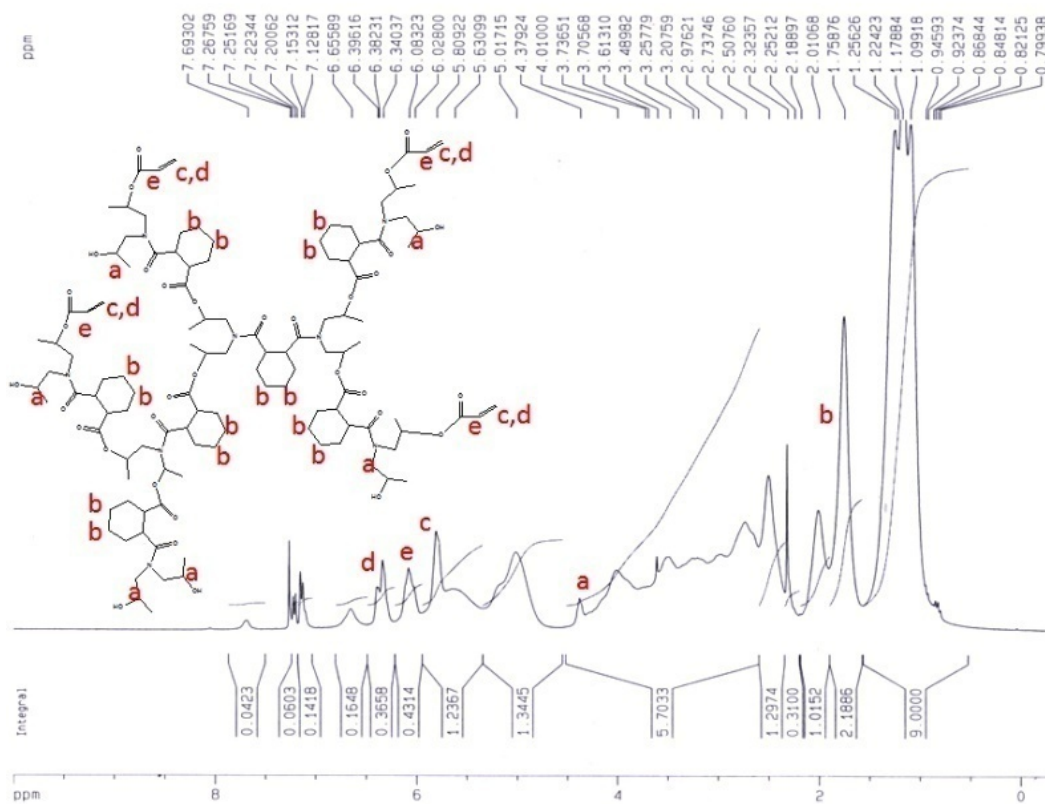
جهت شناسایی دقیق‌تر و بررسی ساختار شیمیایی HP1 و نمونه اصلاح شده HP2 از آزمون طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته‌ای



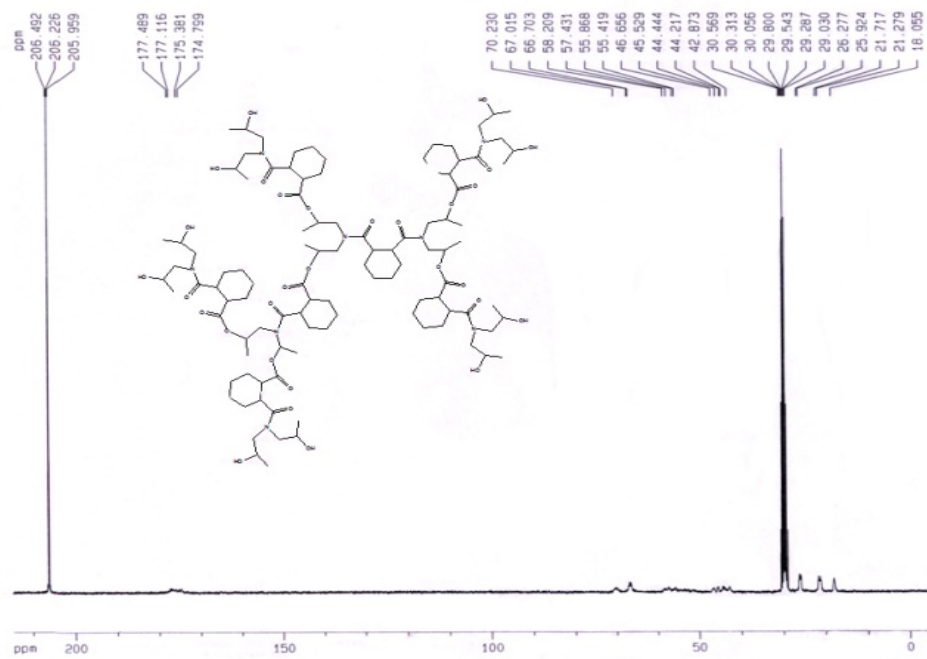
شکل ۳: طیف FT-IR پلیمرهای پرشاخه HP1، HP2 و HP3.



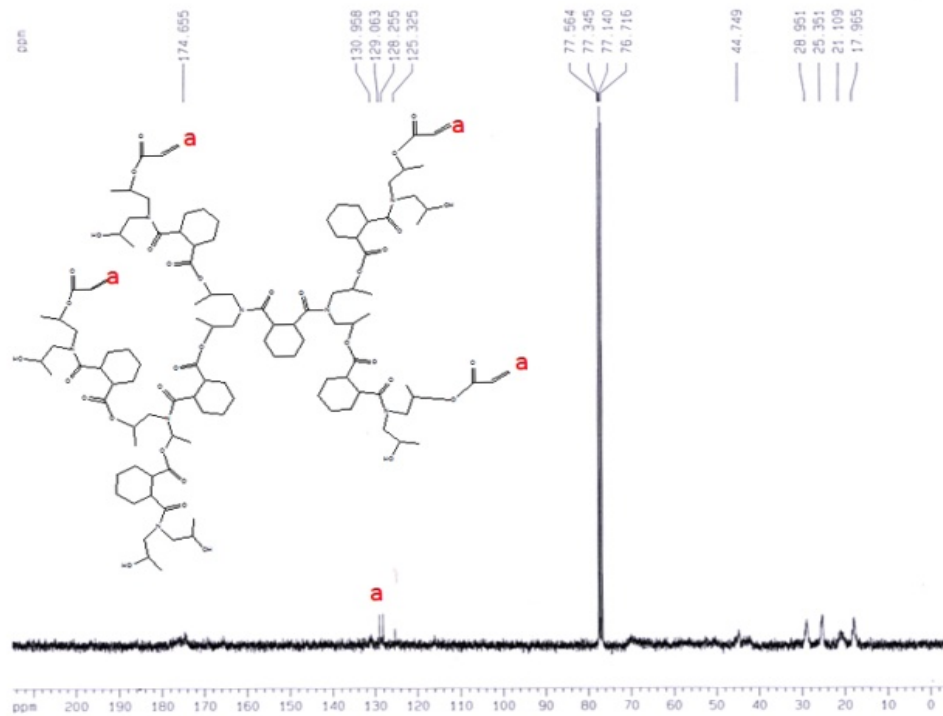
شکل ۴: طیف 1H-NMR برای نمونه HP1.



شکل ۵: طیف 1H-NMR برای نمونه HP2.



الف

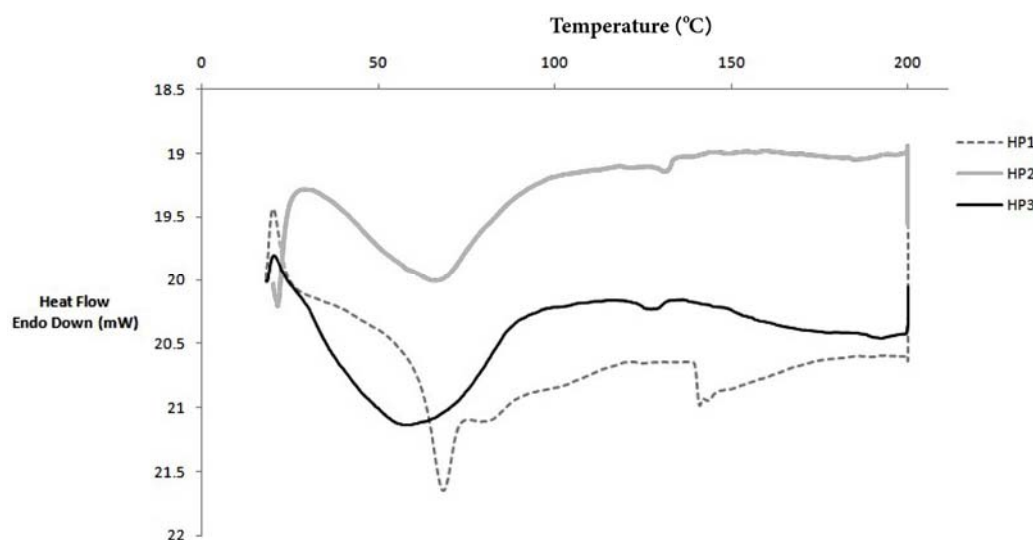


ب

شکل ۶: طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  برای نمونه‌های HP1 (الف) و HP2 (ب).

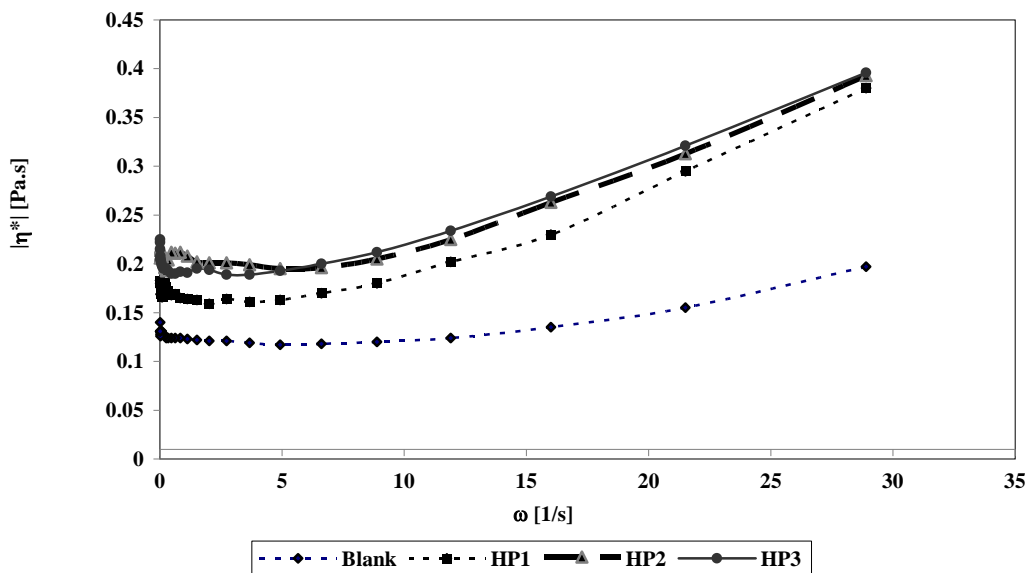
گرانروی پلیمرهای پرشاخه در بستر مونومری قابل پخت با پرتو فرابنفش و همچنین تایید حفظ معماری مولکولی پلیمر پرشاخه، بررسی گرانروی نمونه‌ها صورت پذیرفت. نمودار شکل ۸ گرانروی نمونه‌های حاوی ۵٪ وزنی پلیمر پرشاخه در مونومر آکریلاتی TMPTA و گرانروی خود مونومر را برحسب فرکانس اعمال برش،  $\omega$ ، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود گرانروی همه نمونه‌ها رفتار یکسانی در برابر فرکانس نشان می‌دهد. در فرکانس‌های پایین، گرانروی تابعیتی از فرکانس ندارد. این مشخصه سیال‌های نیوتنی می‌باشد و همه نمونه‌ها در فرکانس‌های بالا کمی رفتار غلیظ‌شوندگی نشان می‌دهند. حفظ رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها پس از افزودن پلیمرهای پرشاخه موید عدم گره‌خوردگی زنجیرها و شکل فشرده و کروی پلیمرهای پرشاخه و در نتیجه حفظ معماری مولکولی پس از اصلاح می‌باشد [۲۴، ۲۵]. افزایش جزئی گرانروی نمونه‌های حاوی پلیمرهای پرشاخه را می‌توان به اضافه کردن پلیمری با وزن مولکولی نزدیک به ۱۵۰۰ گرم بر مول به مونومری با وزن مولکولی ۲۹۴ گرم بر مول نسبت داد. گرانروی بالاتر نمونه‌های حاوی پلیمرهای پرشاخه اصلاح شده نسبت به نمونه HP1 می‌تواند ناشی از دو مساله باشد. اول اینکه پس از اصلاح HP1 مقداری جزئی جرم مولکولی افزایش یافته است و دوم اینکه به دلیل از بین رفتن تعداد زیادی از گروه‌های هیدروکسیل و جایگزین شدن گروه‌های آکریلاتی، برهم‌کنش بین مولکولی تغییر کرده، به این نحو که وجود گروه‌های آکریلاتی به جای هیدروکسیل در بستر حاوی مونومرهای آکریلاتی برهم‌کنش مولکولی بستر و پلیمر پرشاخه را افزایش می‌دهد و باعث افزایش گرانروی می‌شود. تفاوت چشمگیری بین گرانروی نمونه HP2 و HP3 مشاهده نمی‌شود.

به منظور مقایسه نمونه‌های اصلاح شده نمودار DSC مربوط به هریک از آنها در شکل ۷ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است، به دلیل توزیع پهن جرم مولکولی پلیمرهای پرشاخه، گذار مربوط به نقطه ذوب پلیمرها در بازه وسیعی اتفاق افتاده است. به منظور مقایسه اگر قله پیک گرم‌گیر برای هر نمونه به عنوان شاخصی از نقطه ذوب در نظر گرفته شود، با افزایش میزان اصلاح و جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل، کاهش نقطه ذوب مشاهده می‌شود. مطابق شکل ۷ قله پیک برای نمونه‌های HP1، HP2 و HP3 به ترتیب ۶۷، ۶۴ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. حضور هرچه بیشتر گروه‌های هیدروکسیل بر روی پلیمر موجب ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکولی می‌شود و اصلاح پلیمرهای پرشاخه و در نتیجه جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل توسط گروه آکریلات باعث می‌شود پیوند هیدروژنی ضعیف شده، جای خود را به پیوندهای ضعیف‌تر بین مولکولی بدهد. در نتیجه هر چه میزان اصلاح سطحی افزایش بیابد نقطه ذوب کاهش یافته است. این رفتار گرمایی تاییدکننده اصلاح صورت گرفته بر روی پلیمر پرشاخه می‌باشد. پر واضح است که نتایج به دست آمده از هر سه آزمون در راستای یکدیگر بوده، اصلاح و جایگزینی بخشی از گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های اسید آکریلیک را تایید می‌نمایند. گرانروی در پلیمرها به کشش دینامیک مولکول‌ها، چگالی سگمنت‌ها در حجم مشخصی از مولکول و گره‌خوردگی زنجیرهای بین مولکولی و برهم‌کنش‌های بین مولکولی بستگی پیدا می‌کند. تفاوت ساختاری‌ای که در پلیمرهای پرشاخه نسبت به پلیمرهای خطی وجود دارد، در این است که بر خلاف پلیمرهای خطی، پلیمرهای پرشاخه دچار گره‌خوردگی زنجیرها نمی‌شوند و دارای ساختاری کاملاً فشرده هستند [۱۹، ۲۳]. به منظور بررسی اثر اصلاح سطحی بر روی



شکل ۷: نمودار DSC پلیمرهای پرشاخه.





شکل ۸: نمودار گرانروی بر حسب فرکانس اعمال برش برای نمونه‌های حاوی ۵٪ وزنی پلیمر پرشاخه در مونومر آکریلاتی TMPTA.

پلیمرها در مونومر TMPTA که مونومری رایج در فرمولاسیون‌های تابش‌پز می‌باشد حل شده و امتزاج‌پذیری آنها مشاهده گردید. بررسی گرانروی این محلول‌ها موید عدم گره‌خوردگی زنجیرها و دارا بودن ساختار کروی و فشرده پلیمرهای پرشاخه می‌باشد. اصلاح این پلیمر باعث شد تا به دلیل افزایش جزئی وزن مولکولی و همچنین تغییر برهم‌کنش‌های بین مولکولی، گرانروی کمی افزایش یابد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

اصلاح پلیمر پرشاخه پلی‌استر آمیدی با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل از طریق واکنش استری شدن با اسید اکریلیک محقق شد. استفاده از آکریلیک اسید به میزان ۲۰٪ اضافه بر مقادیر استوکیومتری در زمان واکنش ۲ ساعت و استفاده از آکریلیک اسید به میزان ۳۰٪ اضافه بر مقادیر استوکیومتری و زمان واکنش ۴ ساعت به ترتیب میزان ۴۰ و ۶۵٪ از گروه‌های هیدروکسیل را با گروه آکریلات اصلاح می‌کند.

#### ۵- مراجع

- M. Sangermano, G. Malucelli, R. Bongiovanni, A. Priola, A. Harden, Investigation on the effect of the presence of hyperbranched polymers on thermal and mechanical properties of an epoxy UV-cured system. *Polymer Int.* 54(2005), 917-921.
- Fréchet, D. Tomalia, Dendrimers and other Dendritic Polymers, John Wiley & Sons Ltd. 2001.
- K. Han, Study on hyperbranched polyesters as rheological modifier for Spandex spinning solution. *Polym. Int.* 55(2006), 898-903.
- F. Bao, W. Shi, Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings. *Prog. Org. Coat.* 68(2010), 334-339.
- G. Xu, W. Shi, Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane acrylates used as UV curable oligomers for coatings. *Prog. Org. Coat.* 52(2005), 110-117.
- S. Irfan, Encapsulation using hyperbranched polymers: From research and technologies to emerging applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(2010), 1169-1196.
- M. Ganjaee Sari, Investigating the enhancement of polypropylene dyeability by the use of nanostructured dendritic polymers, PhD Dissertation, Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, 2011.
- Gao, D. Yan, Hyperbranched polymers: From synthesis to applications. *Prog. Polymer Sci.* 29(2004), 183-275.
- E. S. Džunuzović, S. V. Tasić, B. R. Božić, J. V. Džunuzović, B. M. Dunjić, K. B. Jeremić, Mechanical and thermal properties of UV cured mixtures of linear and hyperbranched urethane acrylates. *Prog. Org. Coat.* 74(2012), 158-164.
- M. Scholl, Dendritic and hyperbranched polyamides. *Prog. Polymer Sci.* 34(2009), 24-61.
- D. Thomasson, Hydroxylated hyperbranched polyesters as crosslinking agents for polyurethane networks: Partial modification of the OH chain ends. *React. Funct. Polym.* 66(2006).1462-1481.
- S. Boye, Solution properties of selectively modified hyperbranched polyesters. *Polym.* 51(2010), 4110-4120.
- A. Karakaya, Synthesis of oil based hyperbranched resins and their modification with melamine-formaldehyde resin.

- Prog. Org. Coat.* 59(2007), 265-273.
14. S. Gregorowicz, Phase behaviour of hyperbranched polyesters and polyethers with modified terminal OH groups in supercritical solvents. *J. Supercrit. Fluids.* 55(2010), 786-796.
  15. E. Dzunuzovic, Photoreactive hyperbranched urethane acrylates modified with a branched saturated fatty acid. *React. Funct. Polym.* 66(2006), 1097-1105.
  16. E. Andrzejewska, "Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog. Polym. Sci.* 26(2001), 605-665.
  17. J. Koleske, Radiation Curing of Coatings. ASTM International. 2002.
  18. R. Schwalm, UV coatings: Basics, recent developments and new applications. 2007.
  19. E. Dzunuzovic, S. Tasic, B. Bozic, D. Babic, B. Dunjic, UV-curable hyperbranched urethane acrylate oligomers containing soybean fatty acids. *Prog. Org. Coat.* 52(2005), 136-143.
  20. L. Armarego, 2003, Purification of laboratory chemicals.
  21. S. Simić, B. Dunjić, S. Tasić, B. Božić, D. Jovanović, I. Popović, Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks with hyperbranched polymers through thermal-UV dual curing. *Prog. Org. Coat.* 6(2008), 43-48.
  22. D. Pavia, Introduction to spectroscopy. Brooks/Cole, 2009.
  23. H. Wei, Y. Lu, W. Shi, H. Yuan, Y. Chen. UV curing behavior of methacrylated hyperbranched poly(amine-ester)s. *J. Appl. Polym. Sci.* 80(2001), 51-57.
  24. G. He, J. Yang, X. Zheng, Q. Wu, L. Guo, M. Zhang, X. Chen, Entanglement and phase separation in hyperbranched polymer/linear polymer/solvent ternary blends. *Polymer Testing*, 31(2012), 182-190.
  25. Suneel, D. M. A. Buzza, D. J. Groves, T. C. B. McLeish, D. Parker, A. J. Keeney, W. J. Feast, Rheology and Molecular Weight Distribution of Hyperbranched Polymers. *Macromolecules.* 35(2002), 9605-9612.

Archive of SID