



اصلاح سطحی و مشخصه‌یابی پلیمر پرشاخه پلی‌استر آمیدی با استفاده از مرکاپتو سیلان به روش سل-ژل

میثم شکراله‌نیا روشن^۱، سعید باستانی^{*۲،۳}، مرتضی گنجایی ساری^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی رنگ- صنایع رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

۲. دانشیار، گروه پژوهشی روکش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

۳. استادیار، گروه پژوهشی نانوفناوری، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

۴. قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۴/۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۳/۲۰

چکیده

در این تحقیق پلیمر پرشاخه پلی‌استر آمیدی با ۱۰ گروه انتهایی هیدروکسیل با استفاده از ۳-مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح گردید. فرآیند اصلاح تحت شرایط سل-ژل در دو pH ۴٫۵ و ۷ در دو بازه زمانی ۳۰ دقیقه، ۲، ۸ و ۲۴ ساعت انجام گرفت. شناسایی محصول به دست آمده با استفاده از آزمون‌های طیف زیر قرمز (FT-IR)، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) و آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به دست آمده بیانگر قرارگیری گروه مرکاپتان به جای گروه هیدروکسل بوده است. نمونه‌هایی که در pH خنثی مورد واکنش قرار گرفته‌اند به دلیل سرعت پایین واکنش آبکافت و بالاتر بودن سرعت واکنش تراکم از درصد تبدیل بالاتری برخوردار بوده‌اند. از میان نمونه‌های ارزیابی شده نمونه ۸ ساعت در pH خنثی دارای بالاترین بازده اصلاح بوده است. همچنین افزایش زمان در هر دو pH موجب افزایش میزان اصلاح شده است. در نهایت شرایط مناسب برای انواع میزان اصلاح سطحی ارائه شده است.

واژه‌های کلیدی: پلیمر پرشاخه، سل-ژل، اصلاح سطحی، ۳-مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان.

Surface Modification and Characterization of Polyester Amide Hyperbranched Polymer with 3-Mercapto Propyl Trimethoxy Silane from Sol-gel Method

M. Shokrollahnia Roushan¹, S. Bastani^{*1,2}, M. Ganjaee Sari³

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

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

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

Received: 29-06-2016

Accepted: 22-10-2016

Available online: 10-06-2017

Abstract

In this investigation, a polyester-amide hyperbranched polymer possessing 10 hydroxyl end-groups was modified by 3-mercaptopropyl trimethoxy silane through the well-known sol-gel chemistry. The modification process was carried out using two different independent variables, i.e. pH and duration of the reactions, at two and 4 various levels, respectively. The former's levels were 4.5 and 7 and the latter's levels were 0.5, 2, 8 and 24 hrs. To characterize the obtained products, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Thermo-gravimetric analysis (TGA) were exploited. The outcomes demonstrated that the replacement of hydroxyl end-groups by mercapto functionalities had already happened. The samples at neutral pH, due to lower speed of hydrolysis reactions and higher speed of condensation ones, showed higher conversions. Among the assessed samples, the one at neutral pH and 8 hours of reaction duration, owed the maximum efficacy. Also, it was concluded that the longer the reaction duration, the higher the modification progress is obtained at both pH levels. Eventually, the optimum conditions for various kinds of modification levels are proposed. *J. Color Sci. Tech.* 11(2017), 59-68©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Hyperbranched polymer, Sol-Gel, Surface Modification, 3-mercaptopropyl trimethoxy silane.

۱- مقدمه

به سطح پلیمر پرشاخه نزدیک شده و با انجام عمل تراکم ضمن خروج آب، پیوند کووالانسی بین پلیمر پرشاخه و سیلان صورت می‌پذیرد.

در این پژوهش اصلاح گروه‌های انتهایی پلیمر پرشاخه پلی‌استر آمیدی با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل توسط ۳-مرکاپتو پروپیل تری‌متوکسی سیلان با هدف رسیدن به بالاترین میزان اصلاح پلیمر پرشاخه در راستای استفاده در فرمولاسیون سامانه‌های پخت‌شونده با پرتو فرابنفش به منظور کاهش اثر منفی اکسیژن، بهبود رئولوژی پخت و ویژگی‌های فیزیکی مکانیکی انجام شد. در انتها ماده نوآرایی شده با قابلیت عملکرد چند منظوره حاصل گردید. واکنش تحت شرایط فرآیند سل-ژل در دو pH اسیدی و خنثی در ۴ بازه زمانی ۳۰ دقیقه، ۲، ۸ و ۲۴ ساعت توسط ۳-مرکاپتوپروپیل تری‌متوکسی سیلان به منظور استفاده در سامانه‌های پخت‌شونده با پرتو فرابنفش برای بهبود شبکه پیوندهای عرضی و خواص فیزیکی مکانیکی پوشش نهایی انجام شد. پیشرفت و نتایج نهایی واکنش با استفاده از آزمون‌های FT-IR، TGA، ¹HNMR و ¹³CNMR مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پلیمر پرشاخه بر پایه پلی‌استر آمید با ۱۰ گروه انتهایی هیدروکسیل، با نام تجاری Hybran H1500 از شرکت Polymer Factory تهیه گردید. اسید کلریدریک ۳۷ درصد بدلیل ساختار معدنی و عدم واکنش با مواد آلی فرآیند مورد نظر به همراه استن خالص و اتانل بدون آب از شرکت مرک آلمان خریداری شد. ۳-مرکاپتو پروپیل تری‌متوکسی با نام تجاری Dynasilan MTMO از شرکت تجاری اوونیک - دی‌گوسا تهیه گردید.

جدول ۱: ویژگی‌های مواد مورد استفاده در اصلاح پلیمر پرشاخه.

نام ماده	ساختار	جرم مولکولی (gr/mol)	نقطه جوش (°C)	دمای شیشه‌ای (°C)
H1500	به شکل ۱ رجوع شود	۱۵۰۰	< ۲۵۰	۷۸
Dynasilan MTMO	به شکل ۲ رجوع شود	۱۹۶,۳۴	۸۵	-
اتانل	C ₂ H ₆ O	۴۶,۰۷	۷۸	-

پلیمرهای پرشاخه ترکیبات نوینی هستند که ویژگی‌های منحصر به فردی همچون جریان‌پذیری مناسب و تعداد گروه‌های عاملی زیاد با قابلیت واکنش دارند. این ترکیبات در سال‌های اخیر به عنوان بهبود دهنده جریان‌پذیری حین فرآیند پخت سامانه‌های پخت‌شونده با پرتو فرابنفش مورد استفاده قرار گرفته‌اند و نتایج حاصل از آن بهبود فرآیند پخت، کاهش میزان جمع‌شدگی و خواص فیزیکی مکانیکی مناسب‌تر بوده است. با توجه به تعدد گروه‌های عاملی بسیار در ساختار پلیمر پرشاخه، این مواد توانایی طراحی دوباره گروه‌های انتهایی خود را تحت شرایط فرآیندهای مختلف دارند. از جمله نوآرایی‌های انجام شده بر روی پلیمر پرشاخه می‌توان به قرارگیری گروه‌های اکریلاتی به منظور شرکت در فرآیند پخت سامانه‌های پخت‌شونده با پرتو فرابنفش و قرارگیری زنجیره‌های اسید چرب به منظور کاهش قطبیت سطحی پلیمر پرشاخه و بهبود خواص جریان‌پذیری اشاره کرد. اکثر اصلاحات انجام شده در زمینه جایگزینی گروه‌های مختلف با گروه‌های هیدروکسیل پلیمر پرشاخه به منظور شرکت در واکنش پخت و یا اهداف دیگر می‌باشد [۱۰-۲].

سامانه‌های پخت‌شونده با پرتو فرابنفش امروزه بطور گسترده در سطح جهان مورد استفاده قرار می‌گیرند. بزرگترین چالش این سامانه‌های پوششی حضور رنگدانه و عدم پخت کامل عمق پوشش می‌باشد. تا به حال راهکارهای متفاوتی از جمله استفاده از شروع‌کننده‌های نوری فعال‌شونده در طول موج بالاتر، افزایش شدت تابش پرتو فرابنفش منبع تغذیه، استفاده از چند نوع شروع‌کننده‌های نوری در یک فرمول‌بندی مورد بررسی قرار گرفته است که هیچکدام از موارد یاد شده به طور کامل مشکل حضور رنگدانه را حل نکرده‌اند. به طور کلی فرآیند پخت سامانه‌های پخت‌شونده با پرتو فرابنفش از نوع پلیمریزاسیون نوری بوده که تشکیل شبکه پیوندهای عرضی در کسری از ثانیه انجام می‌پذیرد. یکی از عواملی که به بهبود فرآیند پخت این سامانه‌ها کمک می‌کند ترکیبات مرکپتان می‌باشد. مرکپتان با حذف اثر منفی اکسیژن و شرکت در فرآیند پلیمریزاسیون به بهبود فرآیند پخت کمک می‌کند به طوری که با تشکیل پلیمریزاسیون مرحله‌ای میزان شبکه پیوندهای عرضی را افزایش داده و موجب بهبود خواص فیلم نهایی می‌شود. از طرفی سیلان‌ها ترکیباتی هستند که موجب افزایش مقاومت‌های فیزیکی مکانیکی در فیلم نهایی می‌شوند و به منظور سخت‌تر کردن پوشش نهایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱-۱۶].

فرآیند سل-ژل از جمله فرآیندهایی است که می‌توان به منظور نوآرایی پلیمر پرشاخه مورد استفاده قرار داد. اصلاح پلیمر پرشاخه با گروه‌های آلکوکسی سیلان، ابتدا سیلان آبکافت می‌شود. این واکنش در pH اسیدی سرعت بالاتری نسبت به pH خنثی و بازی دارد. پس از آبکافت سیلان گروه‌های سیلانول حاصل از طریق پیوند هیدروژنی

مدت ۸ ساعت تحت خشک‌کن خلأ در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا تمامی مواد اعم از آب، اتانل و مرکاپتوسیلان احتمالی که دمای جوش آن ۸۵ درجه سانتی‌گراد است از درون پلیمر پرشاخه اصلاح شده خارج و ماده خالص به دست آید. نمونه مواد اصلاح‌شده در زمان‌های مختلف برای شناسایی و صحت روش اصلاح برای آزمون FT-IR، TGA، H NMR، C NMR برداشته شد.

۲-۲-۲-۲- شناسایی

۲-۲-۲-۱- طیف‌سنجی زیرقرمز (FT-IR)

دستگاه FT-IR مدل Spectrum One ساخت شرکت Perkin-Elmer جهت شناسایی و تعیین گروه‌های مرکپتان و هیدروکسیل پلیمر پرشاخه مورد استفاده قرار گرفت. پلیمر پرشاخه ی اصلاح شده و اصلاح نشده به کمک این روش شناسایی و مقایسه شدند.

۲-۲-۲-۲- طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

برای بررسی ساختار شیمیایی پلیمرهای پرشاخه اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده از آزمون طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ¹H NMR و ¹³C NMR استفاده شد. نمونه‌های مورد نظر در استن خالص حل شدند و با فرکانس ۳۰۰ مگاهرتز مورد آزمون قرار گرفتند. این دستگاه مدل Avance ۳۰۰ و ساخت شرکت آلمانی Bruker است.

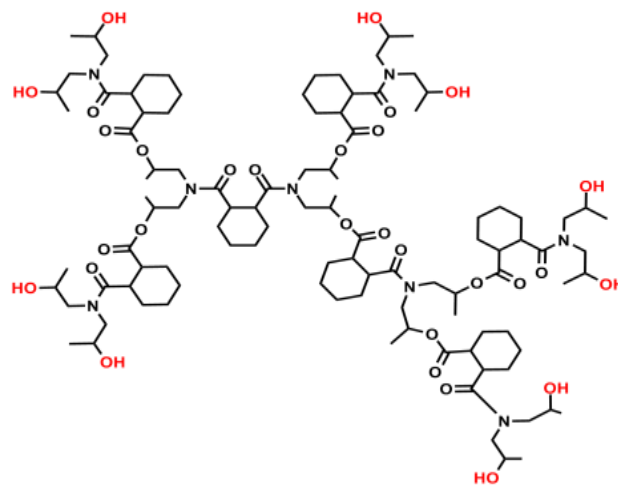
۲-۲-۲-۳- آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA)

به منظور بررسی مقاومت حرارتی نمونه‌های اصلاح شده در pH و مدت زمان‌های مختلف و ارزیابی میزان فرآیند اصلاح سطحی از آزمون TGA استفاده شد. سرعت افزایش دما در این آزمون برابر با ۱۰ °C/min بوده است. این دستگاه مدل Pyris Diamond و ساخت شرکت Perkin Elmer بوده است.

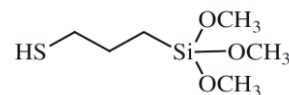
لازم به ذکر است نام‌گذاری نمونه به شرح زیر می‌باشد H1، H2، H3، H4، HA1، HA2، HA3، HA4 که مربوط به پلیمرهای پرشاخه در دو pH متفاوت خنثی و اسیدی ۴،۵ بوده است و ۴ زمان مختلف نمونه‌برداری شده است. ۱ نشان‌دهنده زمان ۳۰ دقیقه، ۲ نشان‌دهنده زمان ۲ ساعت، ۳ نشان‌دهنده زمان ۸ ساعت و ۴ نشان‌دهنده زمان ۲۴ ساعت می‌باشد. از طرفی A نشان‌دهنده نمونه‌هایی است که در محیط اسیدی قرار داشته‌اند.

۳- بحث و نتایج

پلیمرهای پرشاخه اصلاح‌شده در زمان‌های مختلف نمونه‌گیری شده بودند مورد ارزیابی طیف‌سنجی زیر قرمز قرار گرفتند. در شکل ۳ طیف‌های زیر قرمز ۴ نمونه از یک pH آورده شده است. گروه‌های



شکل ۱: ساختار شیمیایی پلیمر پرشاخه Hybran H1500 [۱۷].



شکل ۲: ساختار شیمیایی Dynasilan MTMO [۱۸].

۲-۲-۲- روش کار

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

ابتدا پلیمر پرشاخه H ۱۵۰۰ که به حالت جامد است به اتانل خالص اضافه شد. سپس با استفاده از هم‌زن مغناطیسی پلیمر پرشاخه را در اتانل حل کرده تا یک محلول شفاف و عاری از هرگونه ذره به دست آید. پس از حاصل شدن محلول شفاف در یک نمونه از اسید کلریدریک ۳۷٪ استفاده کرده تا pH مورد نظر به ۴،۵ برسد. pH محیط نمونه بعدی برابر با ۷ و نیازی به افزودن اسید یا باز برای کنترل pH نبوده است. آب دی‌یونیزه که نسبت مولی آن برابر با Dynasilane بوده به سامانه افزوده شد و در انتها Dynasilane به نسبت استوکیومتری گروه‌های هیدروکسیل واکنش‌دهنده H۱۵۰۰ و SiOCH₃ به محلول با دور هم‌زن ۴۰۰ دور بر دقیقه به آرامی اضافه گشت. با افزودن Dynasilane به محلول حاوی پلیمر پرشاخه حل شده در اتانل واکنش آبکافت و تراکم آغاز شد. نمونه‌گیری در ۴ زمان مختلف صورت گرفت که عبارتند از ۵، ۲، ۸ و ۲۴ ساعت. پس از انجام نمونه‌گیری محلول‌ها را در آب دی‌یونیزه رسوب داده شد. رسوب به دست آمده پس از فرآیند سانتریفیوژ به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه، جداسازی شد. برای خالص‌سازی بیشتر و خارج کردن اسید و مرکاپتوسیلان‌هایی که با خود وارد واکنش شده‌اند محصول اصلاح شده بخش قبل را دوباره در استن حل کرده و در ظرفی دیگر توسط آب دی‌یونیزه رسوب داده شد و فرآیند سانتریفیوژ نهایی انجام پذیرفت. پلیمر پرشاخه به دست آمده به

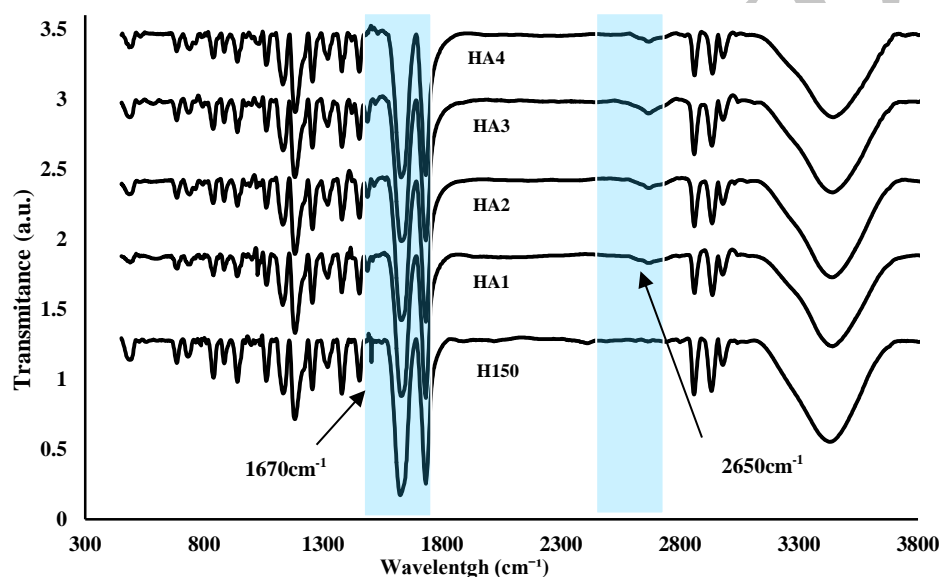
گروه مرکاپتان. در ناحیه 2650 cm^{-1} بوجود آمده است. همچنین با پیشرفت زمان واکنش مساحت زیر نمودار گروه هیدروکسیل کاهش یافته است که این روند را می‌توان به مصرف شدن گروه‌های هیدروکسیل نسبت داد [۲۱]. رابطه ۱ نحوه محاسبه میزان درصد تبدیل را بیان می‌کند.

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

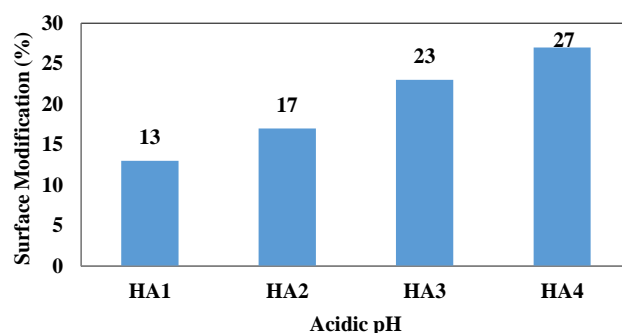
که در آن A میزان گروه‌های واکنش‌دهنده پیش از انجام واکنش و B میزان گروه‌های باقی‌مانده پس از پایان واکنش می‌باشند. اندازه‌گیری مساحت منحنی نرمال شده برای گروه هیدروکسیل تخمینی از میزان گروه‌های هیدروکسیل موجود در ماده می‌باشد. مقادیر اصلاح شده در دو pH در دو شکل ۴ و ۵ ارائه شده است.

عاملی هیدروکسیل با پیوند هیدروژنی در محدوده فرکانس 3200 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} پیک پهن با شدت متوسط دارد. گروه کربونیل استری در محدوده فرکانس 1730 cm^{-1} تا 1750 cm^{-1} پیکی با شدت قوی می‌دهد. گروه مرکاپتان در ناحیه 2650 cm^{-1} تا 2550 cm^{-1} پیکی با شدت ضعیف می‌دهد. گروه عاملی سیلوکسان 984 cm^{-1} تا 1087 cm^{-1} پیکی با شدت قوی می‌دهد. در نهایت گروه آمیدی در محدوده فرکانس 1670 cm^{-1} تا 1640 cm^{-1} پیک می‌دهد. از آنجایی که گروه آمیدی که در ساختار اصلی پلیمر پرشاخه قرار دارد، وارد واکنش نمی‌شود، به عنوان پیک مرجع برای همسان‌سازی و بی‌بعد کردن نتایج در نظر گرفته شده است [۱۹].

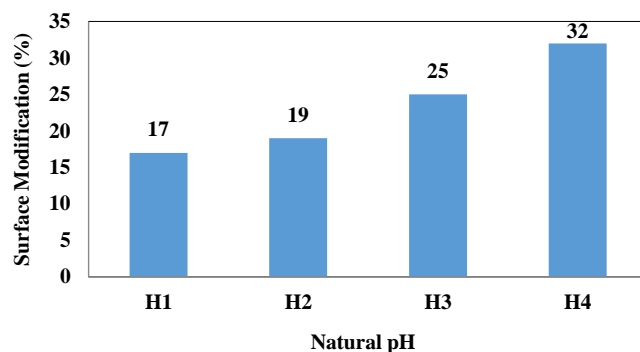
همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان واکنش گروه‌های هیدروکسیل پلیمر پرشاخه کاهش یافته و پیک



شکل ۳: طیف FT-IR نمونه‌های HA₁, HA₂, HA₃ و HA₄ به همراه طیف مرجع پلیمر پرشاخه (H150).



شکل ۴: درصد اصلاح سطحی آزمون FT-IR نمونه‌های پلیمر پرشاخه در pH اسیدی.



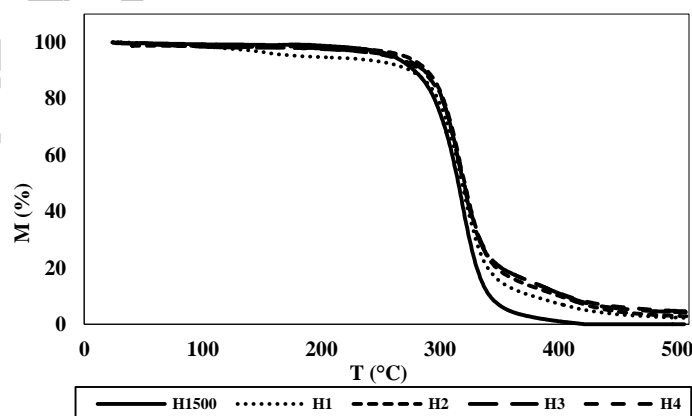
شکل ۵: درصد اصلاح سطحی آزمون FT-IR نمونه‌های پلیمر پرشاخه در pH خنثی.

نمونه‌ها را می‌توان به دو ناحیه قبل و بعد از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تقسیم‌بندی نمود. افت وزن پیش از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به حضور رطوبت احتمالی جمع شده در نمونه است. افت وزنی بیش از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مرتبط با تخریب مواد آلی موجود در نمونه می‌باشد. با انجام این آزمون تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد انتظار می‌رود ترکیبات آلی تخریب شده و وزن باقی‌مانده ناشی از اتم‌های Si موجود در ترکیب اصلاح‌شده، معیاری از مقدار کمی اصلاح باشند [۲۲، ۲۳].

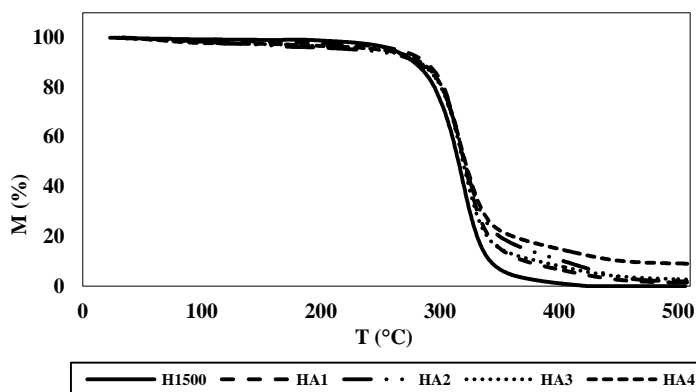
پلیمر پرشاخه H1500 فقط شامل ترکیبات آلی بوده و افت وزنی آن از ۲۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد و در انتها مقدار وزنی نمونه به صفر رسیده است که نشان‌دهنده عدم وجود ترکیبات معدنی در ساختار ماده است. شکل ۶ و ۷ بیانگر مقادیر افت وزنی ۸ نمونه در دو pH ۴,۵ و ۷ می‌باشد. میزان درصد وزنی باقی‌مانده برای نمونه‌ها در شکل ۸ ارائه شده است.

همان‌طور که در دو شکل ۴ و ۵ مشاهده شد افزایش زمان واکنش موجب افزایش درصد اصلاح پلیمر پرشاخه در دو pH اسیدی و خنثی شده است. بیشترین سرعت انجام واکنش اصلاح مربوط به نمونه H1 در ابتدای واکنش بوده است که میزان دسترسی گروه‌های واکنش‌دهنده به یکدیگر بیشینه بوده است. فرآیند سل-ژل تحت تاثیر دو واکنش آبکافت و تراکم انجام می‌پذیرد. واکنش آبکافت در pH قلیایی‌تر با سرعت پایین‌تری رخ می‌دهد و به عکس واکنش‌های تراکم در pH قلیایی از سرعت بالاتری برخوردار هستند. سرعت پایین آبکافت و بالا بودن سرعت تراکم در pH قلیایی موجب شده است گروه‌های آلکوکسی آبکافت شده و بطور مطلوب‌تری تحت واکنش تراکم قرار گیرند. و بنابراین بازده اصلاح سطحی در این pH نسبت به pH اسیدی بالاتر باشد.

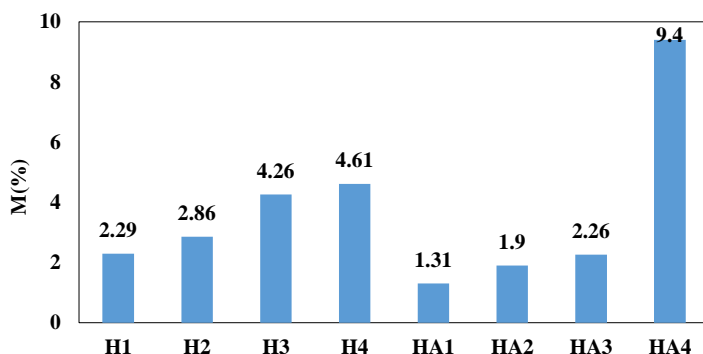
در آنالیز وزن‌سنجی گرمایی شدت تخریب و مقادیر کمی آن را می‌توان از طریق کاهش وزن نمونه بررسی کرد. بطور کلی افت وزنی



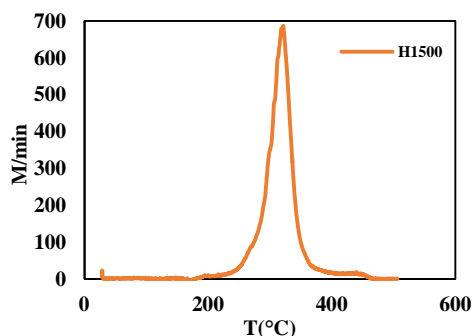
شکل ۶: افت درصد وزنی در برابر دما برای نمونه‌های H1، H2، H3 و H4 به همراه پلیمر پرشاخه (H1500).



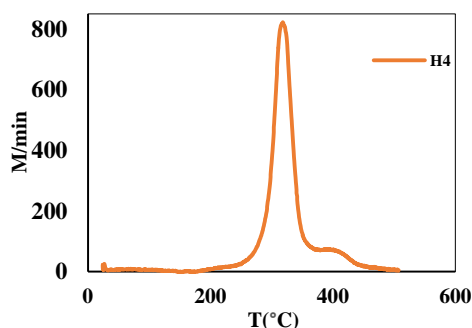
شکل ۷: افت درصد وزنی در برابر دما برای نمونه‌های HA₁, HA₂, HA₃, HA₄ و همراه پلیمر پرشاخه (H1500).



شکل ۸: درصد وزنی باقی‌مانده نمونه‌ها در آنالیز وزن‌سنجی گرمایی.



شکل ۹: نمودار سرعت تخریب پلیمر پرشاخه بر حسب دما (H1500).



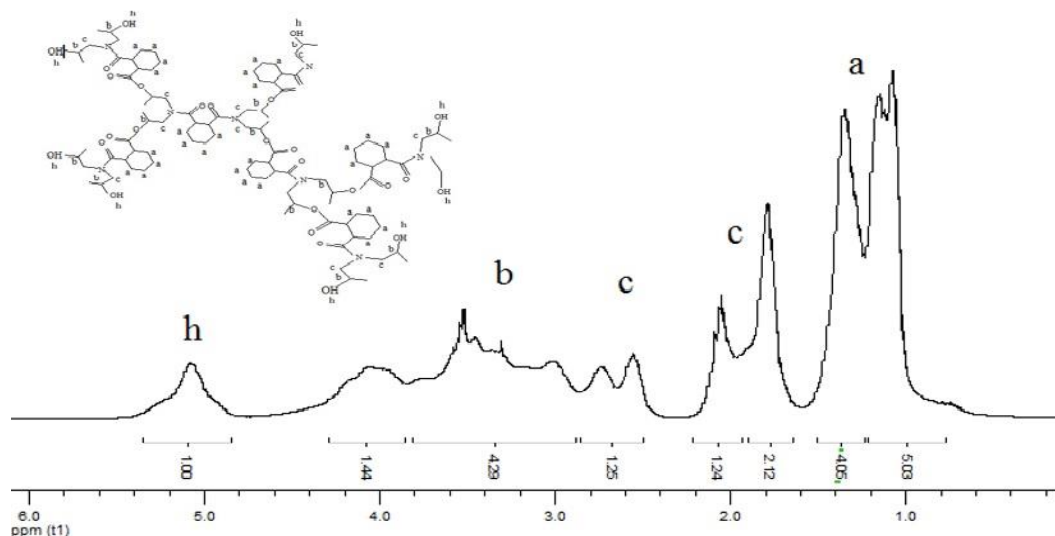
شکل ۱۰: نمودار سرعت تخریب پلیمر پرشاخه بر حسب دما برای نمونه H₄.

همان‌طور که در شکل ۸ ملاحظه شد مقادیر انتهایی نمونه‌های pH خنثی بالاتر از مقدار باقی‌مانده نمونه‌های اصلاح‌شده در pH اسیدی بوده است که تصدیق‌کننده نتایج آزمون FT-IR می‌باشد. در نمونه ۲۴ ساعت مقدار درصد وزنی باقی‌مانده برای نمونه اسیدی بالاتر از نمونه خنثی می‌باشد که می‌توان علت آن را به واکنش گروه‌های سیلانول با یکدیگر نسبت داد. این واکنش یکی از واکنش‌های جانبی فرآیند اصلاح پلیمر پرشاخه می‌باشد. مقدار این واکنش به دلیل بالاتر بودن سرعت آبکافت در pH اسیدی نسبت به pH بازی و پایین‌تر بودن سرعت واکنش تراکم در pH اسیدی نسبت به pH بازی بوده است. پایین‌تر بودن سرعت واکنش تراکم در pH بازی موجب افزایش واکنش‌های جانبی بین گروه‌های آبکافت‌شده می‌گردد. برای بررسی دقیق‌تر افت وزنی نمونه از روش DTG استفاده شد تا نواحی دمایی افت وزنی و سرعت تخریب نمونه‌ها به طور دقیق‌تر ارزیابی گردد.

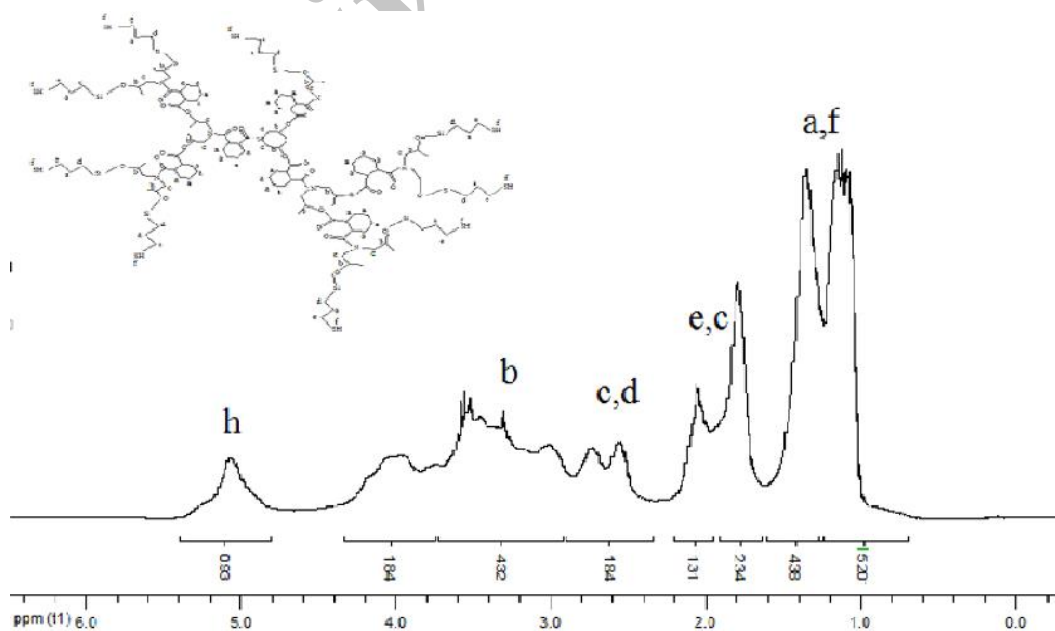
شروع افت وزنی مطابق نمودار DTG در شکل ۸ و ۹ به دو بخش تقسیم می‌گردد. پیک اول پیک ناحیه ۲۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد است. این محدوده به ترکیبات آلی موجود در پلیمر پرشاخه نسبت داده می‌شود که در نمودار DTG پلیمر پرشاخه اصلاح نشده قابل مشاهده است.

اصلاح‌شده از آزمون طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ^1H NMR و ^{13}C NMR استفاده شد. نتایج آزمون ^1H NMR در شکل ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است. اضافه‌شدن هیدروژن‌های متصل به پروپیل تعداد هیدروژن‌های موجود در ساختار پلیمر پرشاخه موجب افزایش یافته است. از طرفی شباهت ساختاری هیدروژن‌های شرح داده شده با هیدروژن‌های ساختار اصلی پلیمر پرشاخه منجر به هم‌پوشانی پیک شناسایی شد. که افزایش انتگرال پیک محدوده ۱,۵ ppm تا پیک کننده این موضوع بوده است.

پیک دوم در محدوده ۳۵۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارد. این پیک در نمودار DTG پلیمر پرشاخه اصلاح‌نشده مشاهده نشد و مربوط به ترکیبات متصل به گروه Si می‌باشد که معمولاً در این نواحی تخریب می‌گردند. نمودارهای DTG نیز همانند نمودار TG با افزایش زمان مقدار پیک دوم آن افزایش یافته است. با مقایسه بین نمودارهای DTG میان دو pH می‌توان دریافت روند اصلاح پلیمر پرشاخه در pH خنثی بطور ایده‌آل‌تری پیش رفته است. جهت شناسایی دقیق‌تر و بررسی ساختار شیمیایی نمونه‌های



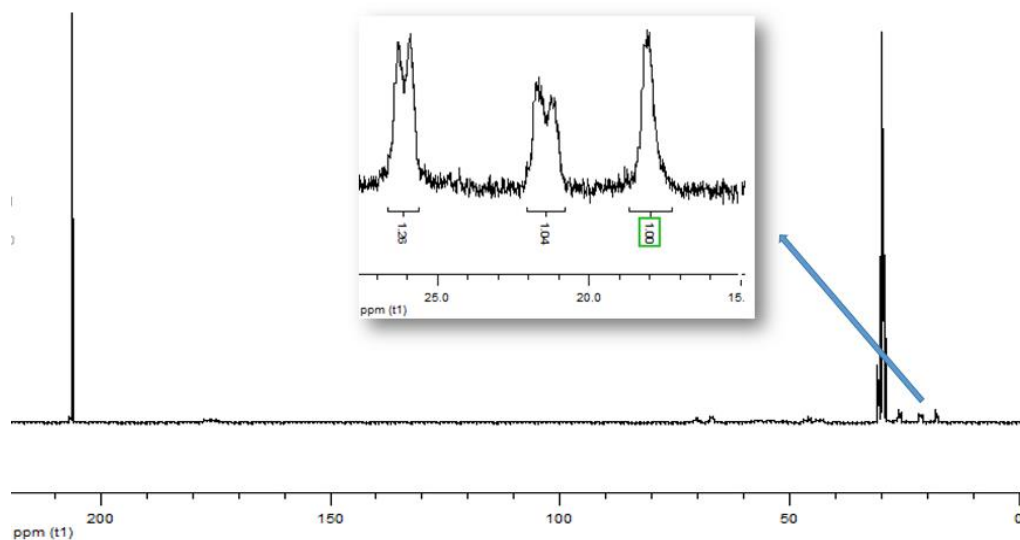
شکل ۱۱: طیف ^1H NMR پلیمر پرشاخه خالص.



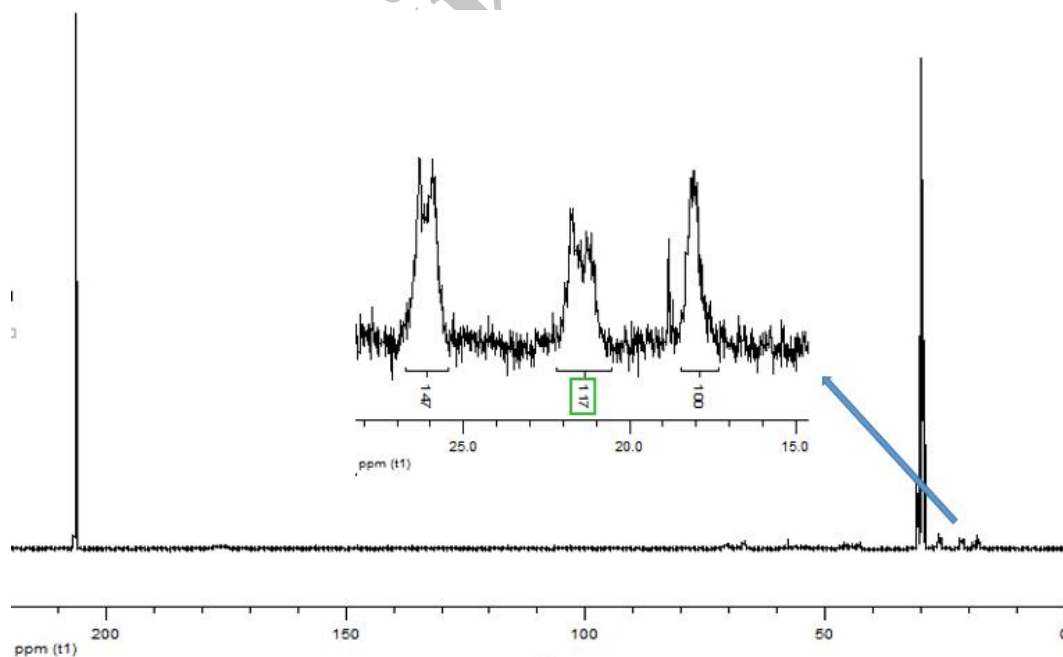
شکل ۱۲: طیف ^1H NMR نمونه اصلاح‌شده پلیمر پرشاخه.

انتگرال پیک ناحیه ۱۸ تا ۲۸ ppm مشهود است [۲۴]. با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون‌های FT-IR، TGA، CNMR و HNMR می‌توان اظهار داشت فرآیند قرارگیری مرکاپتوسیلیان بر روی پلیمر پرشاخه با تشکیل پیوند کووالانسی همراه بوده و نوآرایی پلیمر پرشاخه با موفقیت انجام شده است.

برای ارزیابی دقیق‌تر ساختار نمونه‌ها از طیف C NMR استفاده شد. همان‌گونه که در تفسیر پیک‌های حاصل از آزمون H NMR شرح داده شد پیک کربن‌های موجود در ساختار مرکاپتوسیلیان هم به دلیل شباهت ساختاری با کربن‌های بدنه اصلی پلیمر پرشاخه دچار همپوشانی در یک ناحیه شده‌اند. این کربن‌ها در محدوده ۲۰ ppm پیک می‌دهند. با مقایسه بین شکل ۱۳ و ۱۴ افزایش



شکل ۱۳: نمودار C NMR نمونه خام پلیمر پرشاخه.



شکل ۱۴: نمودار C NMR پلیمر پرشاخه اصلاح‌شده.

سرعت فرآیند آبکافت در pH خنثی و بالا بودن سرعت فرآیند تراکم موجب مصرف سریع محصولات ناشی از فرآیند آبکافت شده است و فرآیند اصلاح با بازده بالاتری صورت پذیرفت. به طوری که این موضوع در نمونه‌های pH اسیدی عکس بوده است. بیشینه بودن محصولات به دست آمده از واکنش آبکافت و عدم وجود سرعت کافی در فرآیند تراکم امکان انجام واکنش‌های جانبی را بالا برده و از بازده کلی فرآیند کاسته است. مطابق نتایج حاصل از آزمون FT-IR درصد تبدیل گروه‌های هیدروکسیل انتهایی در نمونه‌های اصلاح شده در pH خنثی و مدت زمان ۲۴ ساعت به میزان ۵ درصد بالاتر بوده است. از طرفی رشد ۵۷ درصدی میزان وزن باقی‌مانده از آزمون آنالیز وزن‌سنجی گرمایی در نمونه ۲۴ ساعت pH، نشان‌دهنده پیشرفت ایده‌آل فرآیند سل-ژل در این تحقیق بوده است.

۴- نتیجه‌گیری

فرآیند اصلاح پلیمر پرشاخه پلی‌استر آمید با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل به همراه ۳- مرکاپتو پروپیل - ۳ - متوکسی سیلان تحت شرایط فرآیند سل-ژل با موفقیت انجام پذیرفت. پلیمر پرشاخه نوآرایی شده توانایی شرکت در فرآیند پلیمریزاسیون سامانه‌های پخت شونده با پرتو فرابنفش، کاهش اثر منفی حضور اکسیژن و بهبود ویژگی‌های فیزیکی مکانیکی پوشش پخت شده را بواسطه وجود گروه مرکاپتو سیلان خواهد داشت. افزایش مدت زمان فرآیند سل-ژل و تغییر pH موجب تغییر در میزان اصلاح گروه‌های هیدروکسیل شد. به طوری که با افزایش زمان میزان اصلاح در هر دو pH افزایش یافت. همچنین pH بازی به دلیل پایین‌تر بودن سرعت واکنش تراکم نسبت به pH اسیدی از درصد تبدیل بالاتری برخوردار بود. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان اظهار داشت کمتر بودن

۵- مراجع

1. 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. *Polym. Int.* 54(2005), 917-921.
2. Fréchet JM. Dendrimers and other dendritic macromolecules: From building blocks to functional assemblies in nanoscience and nanotechnology. *J. Polym. Sci. A.* 25(2003), 3713-4123.
3. C. Gao, D. Yan, Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Prog. Polym. Sci.* 29(2004), 183-275.
4. 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.
5. X. Wang, W. Xing, L. Song, B. Yu, Y. Shi, W. Yang, Flame retardancy and thermal properties of novel UV-curing epoxy acrylate coatings modified by phosphorus-containing hyperbranched macromonomer. *J. Polym. Res.* 20(2013), 1-11.
6. K. L. W. C. Y. M. Han, Study on hyperbranched polyesters as rheological modifier for Spandex spinning solution. *Polym. Int.* 55(2006), 898-903.
7. F. Bao and W. Shi, "Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings. *Prog. Org. Coat.* 68(2010), 334-339.
8. G. Xu and W. Shi, Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane acrylates used as UV curable oligomers for coatings. *Prog. Org. Coat.* 52(2005), 110-117.
9. S. M. Irfan M, Encapsulation using hyperbranched polymers: From research and technologies to emerging applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(2010), 1169-1196.
۱۰. الف. میرشاهی، س. باستانی، م. گنجایی ساری، اصلاح سطحی پلیمر پرشاخه پلی‌استر آمیدی با استفاده از اسید اکریلیک و مطالعه اثر آن بر گرانروی مونومر آکریلاتی TMPTA، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۸ (۱۳۹۳)، ۲۶۱-۲۷۰.
11. P. Kardar, M. Ebrahimi, S.ed Bastani, Influence of temperature and light intensity on the photocuring process and kinetics parameters of a pigmented UV curable system, Akade'miai Kiado', Budapest, Hungary 2014
12. R. M. Ciprian, B. Christophe, A. Guy, M. Bruno, Influence of temperature and UV intensity on photo-polymerization reaction studied by photo-DSC. *J Therm Anal Calorim.* 110(2012), 287-294.
13. P. Chittavanich, K. Miller, M.D. Soucek, A photo-curing study of a pigmented UV-curable alkyd. *Prog. Org. Coat.* 73(2012), 392-400
14. S. Strazisar, M. Kendi, Thomas Fäcke, Leoné Hermans-Blackburn, X. Sharon Feng—Bayer MaterialScience, New High-Throughput Screening Tool for the Evaluation of Pigmented UV-A Curable Coatings. *JCT Res.*3(2006), 307-312.
15. K. Studer, P. T. Nguyen, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, Redox and photoinitiated crosslinking polymerization: III. Clear and pigmented acrylic coatings. *Prog. Org. Coat.* 54(2005), 230-239.
16. M. A. Gonçalves Bardi, L. D. Brocardo, Machado, Study of accelerated degradation of pigmented UV-cured print inks, *J. Graph. Eng. Design.* 4(2013), 21-26.
17. E. Raviña-Eirín, B. Sánchez-Rodríguez, J. L. Gómez-Amoza, R. Martínez-Pacheco, Evaluation of the hyperbranched polymer Hybrane H1500 for production of matricial controlled-release particles by hot-melt extrusion, *Int. J. Pharm.* 461 (2014), 469-477.
18. J. Wu, J. Xie, L. Ling, G. Ma, B. Wang, Surface modification of nanosilica with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane and investigation of its effect on the properties of UV curable coatings. *J. Coat. Tech. Res.* 10(2013), 849-857.
۱۹. ش. سروش‌نیا، س. باستانی، م. محسنی بزرگی، م. رستمی، تهیه و مشخصه‌یابی نانو سیلیکای آمایش شده با پرفلوئوروسیلان و بررسی اثر pH در فرآیند آمایش، نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، ۴(۱۳۹۲)، ۲۵۳-۲۶۴.
20. F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, G. Trabaneli, M. DalColle, The formation of a protective layer of 3-mercapto-propyl-trimethoxy-silane on copper, *Corros. Sci.* 49(2007), 1570-1583
21. D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz, J. Vyvyan. Introduction to spectroscopy: Cengage Learning; Western Washington University 2008.

22. D. S. Bag, K. Rao, Synthesis of UV-curable difunctional silane monomer based on 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane [3-MPTS] and its UV-curing characteristics and thermal stability. *J. app. polym. sci.* 115(2010), 2352-2358.
23. J. Wu, L. Ling, J. Xie, G. Ma, B. Wang, Surface modification of nanosilica with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane: Experimental and theoretical study on the surface interaction. *Chem. Phys. Lett.* 227(2014), 32-591.
24. S. M. Trey, C. Nilsson, E. Malmström, M. Johansson, Thiol-ene networks and reactive surfaces via photoinduced polymerization of allyl ether functional hyperbranched polymers. *Prog. Org. Coat.* 681(2010), 8-151.

Archive of SID