

بررسی پارامترهای مختلف در سنتز پلی نفتالین سولفونات

اشکان اصلانی^{۱*}، منوچهر خراسانی^۲، سید رضا غفاریان عنبران^۳، نرمین بهرامی^۴

۱ فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ پژوهشگر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۴ استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۵ استادیار، پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران، البرز، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۰۹/۲۶

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۲/۲۲

چکیده

پلی نفتالین سولفونات (PNS) یکی از افزودنی‌های شیمیایی است که به‌طور عمده به‌عنوان عامل دیسپرس کننده در کاربردهای متنوع مورد استفاده قرار می‌گیرد. سنتز این ترکیب در ۲ مرحله انجام شد: ۱- سولفوناسیون نفتالین ۲- پلیمریزاسیون بتا نفتالین سولفونات. تأثیر پارامترهای مختلف در مراحل سنتز این ماده مورد مطالعه قرار گرفت. به‌منظور شناسایی ساختار از FTIR و H-NMR استفاده بعمل آمد. میزان خلوص بتا نفتالین سولفونات توسط آزمون نقطه ذوب تایید شد. بررسی جرم مولکولی و تأثیر عوامل مختلف بر روی آن به وسیله GPC انجام شد. نتایج نشان داد که افزایش فرمالدهید و استفاده از کاتالیزور در حین انجام واکنش پلیمریزاسیون منجر به افزایش جرم مولکولی می‌شود. از سوی دیگر هنگامی که که نسبت مولی فرمالدهید به نفتالین سولفون ۳ برابر شد، عدم انحلال PNS در محیط آبی را به دنبال داشت. حضور ناخالصی سولفات سدیم توسط آزمون XRD مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از مخلوط سدیم و کلسیم هیدروکسید به عنوان عوامل خنثی‌ساز، کاهش نسبی سولفات سدیم را در پی داشت.

پلی نفتالین سولفونات، بتانفتالین سولفونات، سولفوناسیون، پلیمریزاسیون

واژگان کلیدی

Evaluation of various parameters in synthesis of PNS system

A. Aslani^{1,3}, M. Khorasani^{2,3*}, S.R. Ghaffarian⁴, N. Bahrami-Adeh⁵

1. MSc, Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University, Tehran, Iran
2. Assistant Professor, Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University, Tehran, Iran
3. Color and polymer research center, Amirkabir University, Tehran, Iran
4. Professor, Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University, Tehran, Iran
5. Assistant Professor, Iranian Institute of Research and Development in Chemical Industries (IRDCI)-ACECR, Alborz, Iran

Abstract

PNS is one of the chemical additives that used as a dispersing agents in various applications.

Synthesis of this material was done in 2 stage: 1. Sulfonation of naphthalene 2. Polymerization of beta naphthalene sulfonate. The influence of various parameters was studied on synthesis stages of this substance. FTIR and H-NMR were used to identify the chemical structure of synthesized product. Purity of beta naphthalene sulfonate was confirmed by melting point test. Assessment of molecular weight and evaluation of molecular weight was done by preparing GPC photograph and the result was compared by a known commercial grade. The result showed that the increase of formaldehyde and the use of the catalysis during the polymerization reaction lead to increase of the molecular weight. On the other hand when the molar ratio of formaldehyde to naphthalene sulfonate was tripled, PNS didn't dissolve in the aqueous media. existence of sodium sulfate as impurities was evaluated by XRD. The use of a mixture of sodium and calcium hydroxide as a neutralizing agents resulted in a partial refuction of sodium sulfate.

Keywords

Poly-naphthalene sulfonate, beta naphthalene sulfonate, Sulfonation, Polymerization

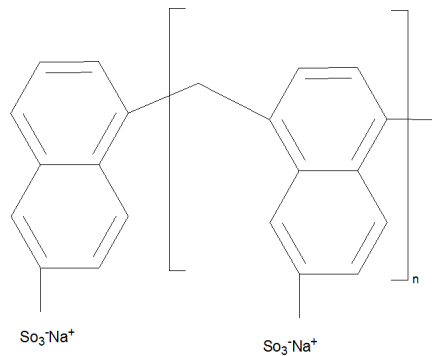
۱- مقدمه

به منظور ایجاد پراکنه پایدار در محیط های ناهمگن از پراکنشگرهای متنوعی استفاده می شود. عملکرد این افزودنی های شیمیایی بدین گونه است که با فراهم آوردن سدهای الکتروستاتیکی و یا ممانت های فضایی از بهم چسبیدن و رسوب ذرات ممانت به عمل می آید [۱-۴]. پلی نفتالین سولفونات ها دسته ای از پراکنش گرهای پلیمری هستند که با مکانیزم دافعه الکتروستاتیک و از طریق ایجاد بار آنیونیک بر روی ذرات، از تجمع آن ها در محیط های ناهمگن جلوگیری می کنند [۵]. بتا نفتالین سولفونات فرمالدهید ابتدا در سال ۱۹۱۳ توسط شرکت BASF آلمان ثبت اختراع شد. با بررسی ساختار و خواص فیزیکی و شیمیایی این افزودنی مشخص شد که ساختار آن متشکل از هسته های نفتالینی است که به وسیله ی پل های متیلنی به همدیگر متصل هستند. فرمول شیمیایی این ماده در شکل ۱ آورده شده است. ساختار شیمیایی PNS همانند تمام پراکنشگرها حاوی یک بخش آب دوست و یک بخش آب گریز می باشد. بخش آب دوست آن متشکل از گروه های سولفونیک و بخش آب گریز آن را هسته های نفتالینی تشکیل می دهد. عوامل تأثیرگذار بر عمل کرد نهایی این ماده عبارتند از: ۱- میزان گروه های سولفونیک اسید ۲- درجه پلیمریزاسیون [۶ و ۷]. سنتز PNS را دو مرحله اصلی تشکیل می دهد: ۱- مونوسولفوناسیون نفتالین در مکان بتا ۲- پلیمریزاسیون بتا نفتالین سولفونات. عوامل مؤثر در مرحله سولفوناسیون و پلیمریزاسیون عبارتند از: ۱- دمای بهینه ۲- نسبت مولی اسید سولفوریک به نفتالین ۳- نسبت مولی مونو نفتالین

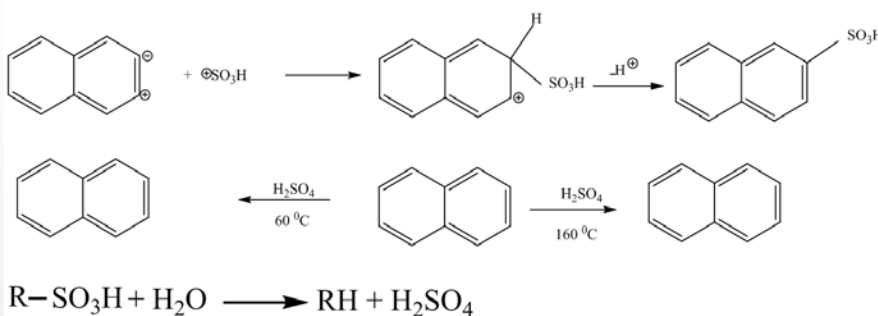
سولفونات به فرمالدئید ۴- شرایط فرآیندی انجام واکنش شامل: زمان واکنش، مکانیک اختلاط و نحوه ی تنظیم pH. با تنظیم پارامترهای واکنشی در مراحل ذکر شده به خواص بهینه این افزودنی شیمیایی می توان دست پیدا کرد [۸-۱۰]. با توجه به این که پژوهش های محدودی در ارتباط با سنتز این افزودنی شیمیایی صورت گرفته، در این پژوهش سعی بر این شده است که شرایط سنتز این پراکنش گر به صورت عمیق مورد بررسی قرار گرفته شود. مکانیزم مراحل سنتز پلی نفتالین سولفونات مطابق زیر می باشد.

۱-۱- مکانیسم واکنش سولفوناسیون

سولفوناسیون از دسته واکنش های الکترون دوستی آروماتیک می باشد که در آن گروه های HSO_3 جایگزین اتم هیدروژن در ترکیبات آروماتیک می شود. ویژگی اصلی واکنش سولفوناسیون برگشت پذیر بودن آن است. بدین معنی که اتم هیدروژن جایگزین گروه سولفون می شود. انتخاب شرایط واکنش سولفوناسیون تابع سه عامل می باشد: ۱- درجه سولفوناسیون ۲- نوع ایزومرهای شکل گرفته ۳- راندمان واکنش. این واکنش تابعیت دمایی دارد، بسته به دمای واکنش ایزومرهای مختلف با ترکیب درصد معین تولید می شود. هنگامی که نفتالین با معرف اسید سولفوریک غلیظ سولفون می شود، دو ایزومر مونو سولفونیک اسید در موقعیت آلفا و بتا نفتالین شکل می گیرد. وقتی که واکنش در 60°C انجام شود، آلفا نفتالین سولفون حاصل غالب می باشد و وقتی که سولفوناسیون در دمای بالای 160°C صورت



شکل ۱: ساختار شیمیایی پلی بتا نفتالین سولفونات [۷]



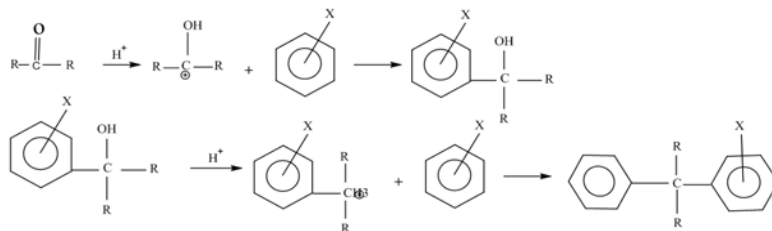
شکل ۲: مکانیسم واکنش سولفوناسیون نفتالین و سولفون زدایی [۱۱ و ۱۲]

توجه به فعالیت واکنشی بالای هسته‌های متیلوله این گونه‌ها تمایل بالایی به افزایش جرم مولکولی خود از طریق پلیمریزاسیون تراکمی دارا می‌باشند [۱۳]. در حضور اسیدسولفوریک به‌عنوان کاتالیزور ابتدا دیم‌های نفتالین فرمالدهید شکل گرفته و سپس از طریق پل‌های اتری، استالی و متیلنی به یکدیگر اتصال می‌یابند. با حضور فرمالدهید در محیط، نفتالین‌های متیلوله به‌آسانی تحت واکنش‌های خودتراکمی قرار گرفته و بیش از آن‌که محصول حاوی پل‌های اتری تشکیل دهد، محصول نفتالینی حاوی پل‌های متیلنی ایجاد می‌کند. جزئیات مکانیسم پلیمریزاسیون در مرجع [۱۴] آورده شده‌است.

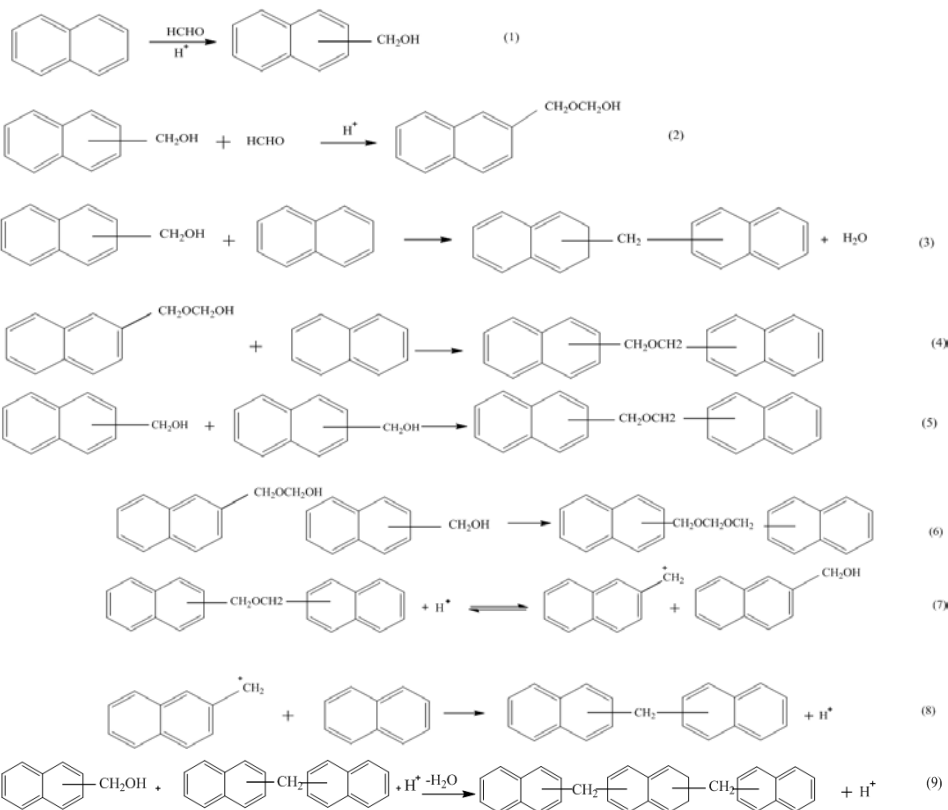
۲- تجربی

۲-۱- مواد

PNS تجاری بعنوان نمونه شاهد از شرکت Schlumberger با کد تجاری D65 خریداری شد. نفتالین آزمایشگاهی از شرکت Lobal Chemi با درصد خلوص ۹۵٪ تهیه شد. اسید سولفوریک



شکل ۳: سازو کار عمومی واکنش آلدئیدها با حلقه آروماتیک [۱۳]



شکل ۴: سازو کار واکنش متیلولاسیون و پلیمریزاسیون نفتالین و فرمالدهید [۱۴]

می‌گیرد، ایزومر بتا محصول عمده می‌باشد. به‌طور معمول به‌منظور افزایش راندمان واکنش سولفوناسیون میزان ۲۵ الی ۴۰ درصد اسید سولفوریک اضافی مورد مصرف قرار می‌گیرد. مطالعات انجام شده نشان داده که آب شکل گرفته در واکنش سولفوناسیون (محصول جانبی) سرعت واکنش را کاهش داده است. بنابراین حذف آب از ملزومات واکنش سولفوناسیون محسوب می‌شود. مکانیسم سولفوناسیون در شکل ۲ بیان شده‌است [۱۱ و ۱۲].

۲-۱- مکانیسم واکنش پلیمریزاسیون

پلیمریزاسیون ترکیبات آروماتیک با آلدئیدها شامل ۲ مرحله می‌باشد.

۱- هیدروکسی آلیکلاسیون ۲- تراکم

واکنش آلدئید با حلقه آروماتیک از انواع جاننشینی الکتروفیلی آروماتیکی می‌باشد. در این واکنش‌ها آلدئید نقش گونه الکتروفیل را بازی می‌کند. این واکنش در حضور کاتالیزورهای اسیدی و یا بازی صورت می‌گیرد که مکانیسم آن در شکل ۳ آورده شده است. با

۹۸٪ به عنوان عامل سولفونه‌کننده و کاتالیزور، سدیم‌هیدروکسید، کلسیم‌هیدروکسید و سیکلوهگزان با درصد خلوص ۹۶٪ از شرکت Merck تهیه شد. پارافرمالدهید با خلوص ۹۶٪ از شرکت سینا خریداری شد. آب بدون یون توسط شرکت سیماب رزین اهدا شد.

۲-۲-۲- روش انجام کار

مطابق دستورالعمل‌های پیشنهادی در پژوهش‌های قبلی [۸ و ۱۵-۱۷] تهیه PNS در یک سازوکار دو مرحله‌ای ۱- سولفوناسیون ۲- پلیمریزاسیون صورت گرفت.

۲-۲-۱- سولفوناسیون

ابتدا یک راکتور چهار دهانه مجهز به هم‌زن مکانیکی، هیترمتل، میرد افقی دارای قطره‌گیر (به منظور حذف آب از محیط واکنش) و ترمومتر آماده شد. سپس مقادیر معینی نفتالین در راکتور تحت گرمای تدریجی ذوب شد. به منظور جلوگیری از تصعید نفتالین و بهم خوردن نسبت استکیومتری از حلال سیکلوهگزان استفاده به عمل آمد. هنگامی که دما به محدوده‌ی مشخصی رسید، مقادیری معینی اسید سولفوریک غلیظ قطره قطره به نفتالین اضافه شد. به منظور تکمیل واکنش سولفوناسیون، واکنش تا مدت زمان معینی ادامه یافت. آب به‌عنوان محصول جانبی واکنش سولفوناسیون با تقطیر آرتوتروپ از محیط واکنش خارج شد. سپس به منظور تخلیص محصول، دمای واکنش را تا ۹۰ °C کاهش داده و میزان ۱۰ مول آب نسبت به ۱ مول نفتالین به محیط واکنش اضافه شد. در ادامه محصول را فیلتر کرده و نفتالین‌های واکنش نداد که نامحلول در آب بودند، جمع‌آوری شدند. سپس محصول تخلیص شده برای ۱ شب در آون و دمای ۱۰۰ °C نگاه‌داشته شد. شرایط دقیق واکنشی در جدول ۱ آورده شده است. همچنین با تغییر پارامترهای مختلف واکنش سولفوناسیون نمونه‌های مختلف سولفونه تهیه شدند که شرایط واکنشی آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

۲-۲-۲- پلیمریزاسیون

ابتدا نفتالین سولفونه را در راکتور شارژ و دما افزایش داده شد. سپس چندقطره اسید سولفوریک ۹۸٪ به‌عنوان کاتالیزور اضافه شد. در مرحله بعدی فرمالین ۳۷٪ از پودر پارافرمالدهید مطابق فرمولاسیون ذیل تهیه و در نسبت‌های مختلف مولی، فرمالین قطره‌قطره به نفتالین سولفونه به مدت ۲ ساعت تحت هم‌زن مکانیکی در دمای ۷۰-۷۰ °C-۶۰ °C اضافه شد. به منظور پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون پس از افزودن فرمالین، واکنش در دما و زمان ذکر شده در جداول ۳، ۴ و ۵ ادامه یافت. در ضمن آب به‌عنوان محصول جانبی واکنش پلیمریزاسیون تراکمی از محیط واکنش حذف شد [۱۸ و ۱۹].

۲-۲-۳- خنثی سازی

به دلیل حضور اسیدهای آزاد در محیط واکنش، محصول نهایی می‌بایستی خنثی می‌شد. بدین منظور با قلیاهای هیدروکسید سدیم و هیدروکسید کلسیم با خنثی سازی‌های اسیدهای آزاد، محیط واکنش در pH=۹ تنظیم گردید. سپس محصول از طریق فیلتراسیون جدا و در آون ۱۲۰ °C کاملاً خشک شد.

۲-۳-۳- شناسایی PNS

به منظور شناسایی ساختار شیمیایی PNS سنتز شده ازطیف‌سنج مادون قرمز انتقال فوریه ساخت شرکت Bomem کانادا و رزونانس مغناطیس هسته‌ای ۵۰۰ MHz ساخت شرکت Bruker آمریکا استفاده شد.

به منظور ارزیابی جرم مولکولی آن از کروماتوگرافی ژل تراوایی ساخت شرکت Shimadzu مطابق استاندارد ASTM D5296 مجهز به ستون Water Ultra Hydrogel و از پلی ساکارید به‌عنوان ماده استاندارد استفاده بعمل آمد. از آب به‌عنوان فاز جاری در دمای ۳۵ °C با نرخ ۱ ml/min استفاده شد.

آزمون پراکنش اشعه ایکس به منظور بررسی حضور فاز کریستالی و بویژه میزان حضور سولفات سدیم در محصول تخلیصی به کار گرفته

جدول ۱: شرایط و مقادیر اجزای واکنش سولفوناسیون

زمان (ساعت)	دما (°C)	مقادیر (مول)	اجزاء واکنش
۳	۱۴۰-۱۶۵	۱	نفتالین
		۰/۱۸-۱/۳۵	اسید سولفوریک ۹۸٪
		۰/۱	سیکلوهگزان
		۱۰	آب

جدول ۲: نمونه‌های سولفونه‌شده در دما و نسبت مولی متغیر (در NS_n مول‌های متغیر و در NT_n ها دماها متغیر است)

زمان (ساعت)	دما (°C)	نسبت مولی (اسید سولفوریک به نفتالین)	کد نمونه‌های آزمایشگاهی
۳	۱۶۵±۱	۰/۱۸	NS ₁
	۱۶۵±۱	۱/۱	NS ₂
	۱۶۵±۱	۱/۳۵	NS ₃
	۱۴۰±۱	۱/۳۵	NT ₁
	۱۵۰±۱	۱/۳۵	NT ₂
	۱۶۰±۱	۱/۳۵	NT ₃

جدول ۳: اجزاء و شرایط واکنش مرحله پلیمریزاسیون

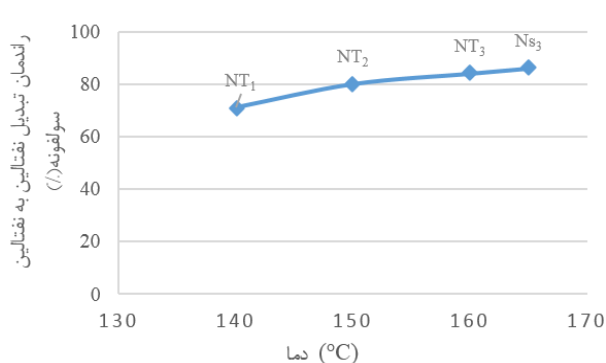
اجزاء	مقادیر (مول)	دما (°C)	زمان (ساعت)
بنا نفتالین سولفونه	۱	۹۵-۱۰۵	۱۰-۱۲
اسیدسولفوریک/۹۸٪	۰/۲۵		
فرمالین/۳۷٪	۰/۹۵-۳		

جدول ۴: شرایط واکنش پلیمریزاسیون

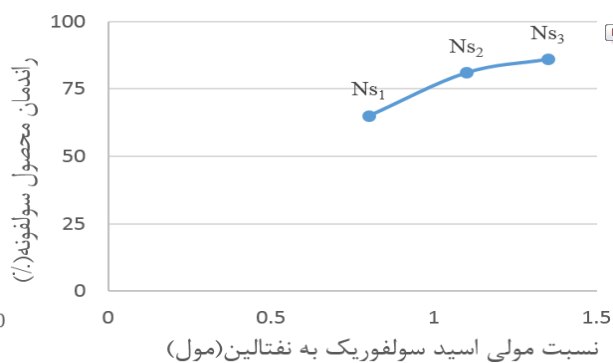
پلیمریزاسیون	زمان (ساعت)	دما (°C)
افزودن فرمالدهید به سولفونات نفتالین	۳	۶۵-۷۰
متیلولاسیون و به همراه آن پلیمریزاسیون	۱۰-۱۲	۹۵-۱۰۵

جدول ۵: نمونه‌های مختلف پلیمریزه شده (Fnsn₍₁₋₃₎ بدون حضور کاتالیزور و Fcnsn₍₄₋₅₎ در حضور کاتالیزور)

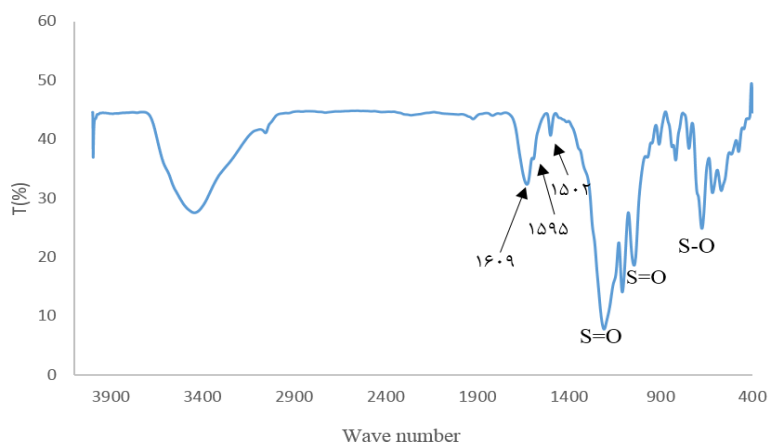
کد نمونه	نسبت مولی (فرمالدهید به نفتالین سولفونه)	کاتالیزور (اسیدسولفوریک/۹۸٪ (مول))	دما (°C)	زمان (ساعت)
Fns ₁	۰/۹۵	—	۱۰۰-۱۰۵	۱۲
Fns ₂	۱/۵	—		
Fns ₃	۳	—		
Fcns ₄	۰/۹۵	۰/۲۵		
Fcns ₅	۱/۵	۰/۲۵		



شکل ۶: تأثیر دما بر راندمان مرحله سولفوناسیون



شکل ۵: تأثیر نسبت مولی بر راندمان مرحله سولفوناسیون



شکل ۷: طیف مادون قرمز انتقال فوری نمونه Ns₃

نفتالین‌های واکنش نداده راندمان محصول سولفوناسیون بدست آمد. مطابق نتایج ثبت‌شده بتا نفتالین سولفون‌ه دارای نقطه ذوب °C ۱۲۵/۵ می‌باشد.

نقطه ذوب نمونه NS_3 با دستگاه Electrothermal مدل IA9100 مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که دارای نقطه ذوب °C ۱۲۴ بود، که حاکی از صحت انجام واکنش سولفوناسیون می‌باشد. به همین دلیل از نمونه NS_3 به عنوان نمونه منتخب به منظور شناسایی ساختار با IR-FT مورد ارزیابی قرار گرفت. در شکل ۷ جذب در $1502, 1595, 1629$ cm^{-1} نشان‌دهنده حلقه آروماتیک است. همچنین جذب در ناحیه $1049, 1039, 1200$ cm^{-1} به پیوندهای کششی S=O و S-O (گروه‌های سولفون‌ه اتصال‌یافته به حلقه آروماتیک) مربوط است. نتایج FT-IR و نقطه ذوب مطابقت خوبی باهم داشتند.

۳-۲- شناسایی PNS

با توجه به حضور گروه‌های قطبی SO_3 بر روی هسته‌های نفتالینی در ساختار PNS انتظار می‌رود که نمونه‌های تهیه‌شده از حلالیت مناسبی در محیط آبی برخوردار باشند. بدین منظور قابلیت انحلال نمونه‌های آزمایشگاهی در آب مورد ارزیابی قرار گرفت. در میان نمونه‌های Fns_1, Fns_2, Fns_3 و Fns_3 نمونه Fns_3 قابلیت انحلال در آب را نداشت. با توجه به این‌که در نمونه مذکور میزان فرمالدهید مصرفی ۳ برابر مونو نفتالین سولفون‌ه در محیط واکنش بوده، ممکن است واکنش‌های شبکه‌ای شدن میان هسته‌های متیلوله موجب افزایش غیر قابل کنترل جرم مولکولی PNS شده باشد. همچنین حضور هسته‌های نفتالینی در زنجیره اصلی پلیمر منجر به افزایش خاصیت آب‌گریزی پلیمر نهایی شده‌است. شکل ۸ طیف FT-IR نمونه آزمایشگاهی و 65D را نشان می‌دهد. پیک در ناحیه 1440 و 1454 cm^{-1} مربوط به جذب خمشی

شد. آزمون آنالیز عنصری جهت تعیین عناصر وزنی موجود در ساختار شیمیایی ماده و مقایسه آن با نمونه شاهد استفاده شد.

(۱)

$$\text{نسبت مولی فرمالدهید به نفتالین سولفون‌ه} = \frac{\text{وزن مولی نفتالین سولفون‌ه} \times 30}{\text{وزن پارافرمالدهید مصرفی}} = 0.96$$

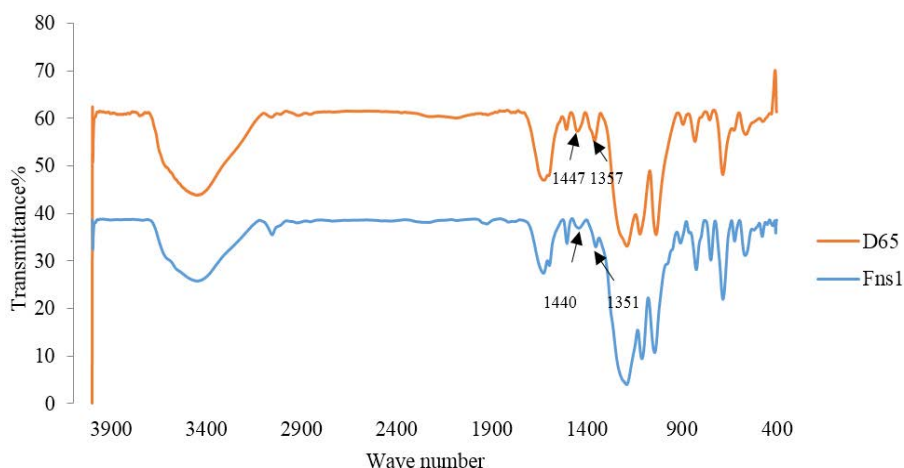
$$(۲) \quad \text{وزن آب مصرفی} = \frac{0.63 \times \text{پارافرمالدهید وزن}}{0.37}$$

با توجه به متعدد بودن نمونه‌های سنتزی، نمونه‌ها کدگذاری شده‌اند، بدین صورت که در جدول ۲ نمونه‌های NSn مبین نفتالین سولفون‌ه‌ای است که در نسبت‌های مولی متغیر سولفون‌ه شده و نمونه‌های NTn نشان‌دهنده نفتالین‌های سولفون‌ه شده در دماهای مختلف می‌باشد. در جدول ۵، نمونه‌های Fns و $Fcns$ به ترتیب نشان‌دهنده پلی‌نفتالین سولفونات در حضور و یا عدم حضور کاتالیزور در محیط واکنش پلیمریاسیون می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی PNS در مرحله سولفوناسیون

ابتدا به تأثیر پارامترهای نسبت‌مولی واکنش‌دهنده‌ها و دمای انجام واکنش بر راندمان محصول سولفون‌ه پرداخته شد. با بهره‌گیری از نتایج به‌دست‌آمده نمونه بهینه برای آزمون‌های بعدی انتخاب شد. شکل ۵ تأثیر نسبت‌مولی بر راندمان نهایی واکنش را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رفت نمونه NS_3 که از نسبت‌مولی اضافی اسید در محیط واکنش بهره می‌جست، راندمان بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها در مرحله سولفوناسیون داشت. به دلیل آن‌که واکنش مطابق اصل لوشاتلیه پیشرفت بیش‌تری داشته و موجب شده که راندمان بالاتری از محصول سولفون‌ه حاصل شود. شکل ۶ تأثیر دما بر راندمان واکنش سولفوناسیون را نشان می‌دهد. نمونه NS_3 از راندمان بالاتری در دماهای بالا برخوردار است. این به‌آن دلیل است که بتا نفتالین سولفون‌ه در دماهای بالا پایداری ترمودینامیکی بیش‌تری دارد. با توجه به عدم انحلال نفتالین در محیط آبی و انحلال بتا نفتالین سولفون‌ه در محیط آبی، با جمع‌آوری



شکل ۸: طیف مادون قرمز نمونه سنتزی و مقایسه آن با نمونه 65D

NMR مورد بررسی قرار گرفت. $\delta=4-5$ ppm به پروتون گروه متیلن مربوط است. پیک در $\delta=7-8$ ppm مربوط است به اتم‌های هیدروژن موجود در حلقه آروماتیک نفتالین مربوط می‌باشد. در واقع، پیک مربوط به پروتون متیلن اثبات پلیمریزاسیون موفقیت آمیز نفتالین سولفونات است. در همین حال، نتایج FT-IR و H-NMR هماهنگی کامل داشتند [۲۱].

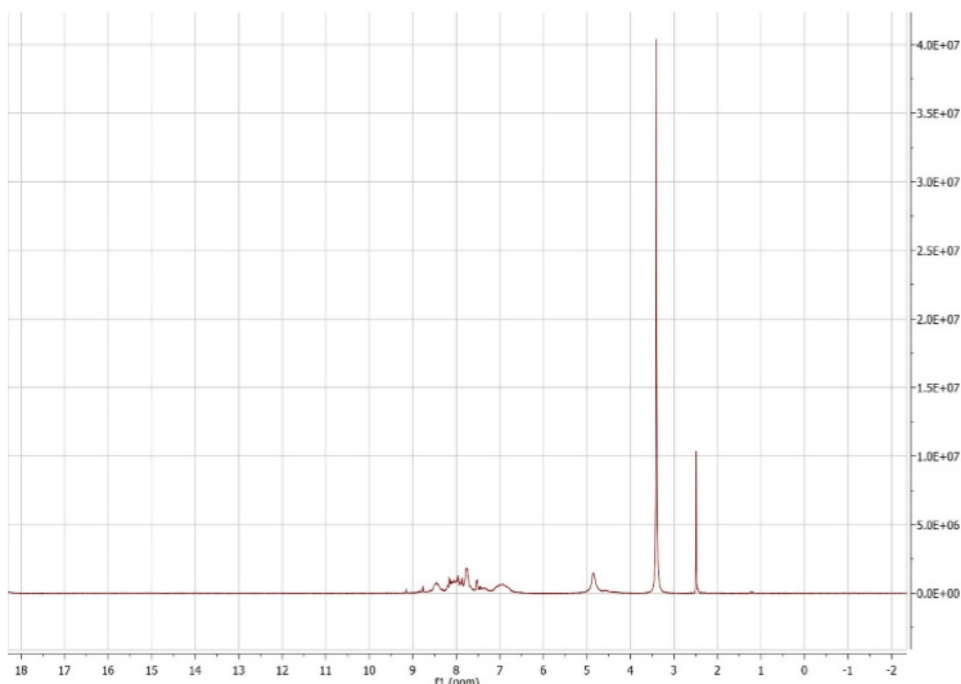
۳-۳- بررسی آزمون GPC برای PNS

به‌منظور تعیین جرم‌مولکولی و توزیع جرم مولکولی طیف‌های

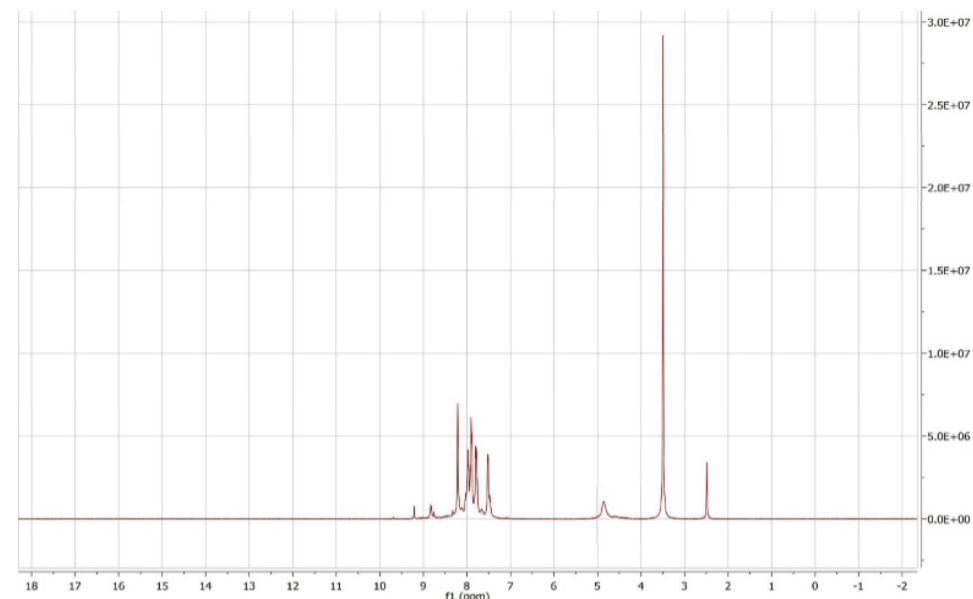
گروه متیلن نمونه‌های D65 و Fns₁ مربوطه است. پیک در ناحیه 1190 cm^{-1} و 1350 cm^{-1} جذب کششی متقارن S=O و همچنین محدوده 1031 و 1041 جذب کششی متقارن S-O برای نمونه‌های Fns₁, D65 نشان داد [۲۰].

حضور پل‌های متیلنی که منجر به اتصال هسته‌های نفتالین سولفون شده است، دلالت بر پلیمریزاسیون آن داشته‌است. همچنین پیوند S=O و S-O دلالت بر حضور گروه‌های سولفون در ساختار PNS را نشان داد.

مشخصه‌یابی ساختار شیمیایی نمونه D65 و Fns₁ توسط H-



شکل ۹: طیف H-NMR نمونه 65D



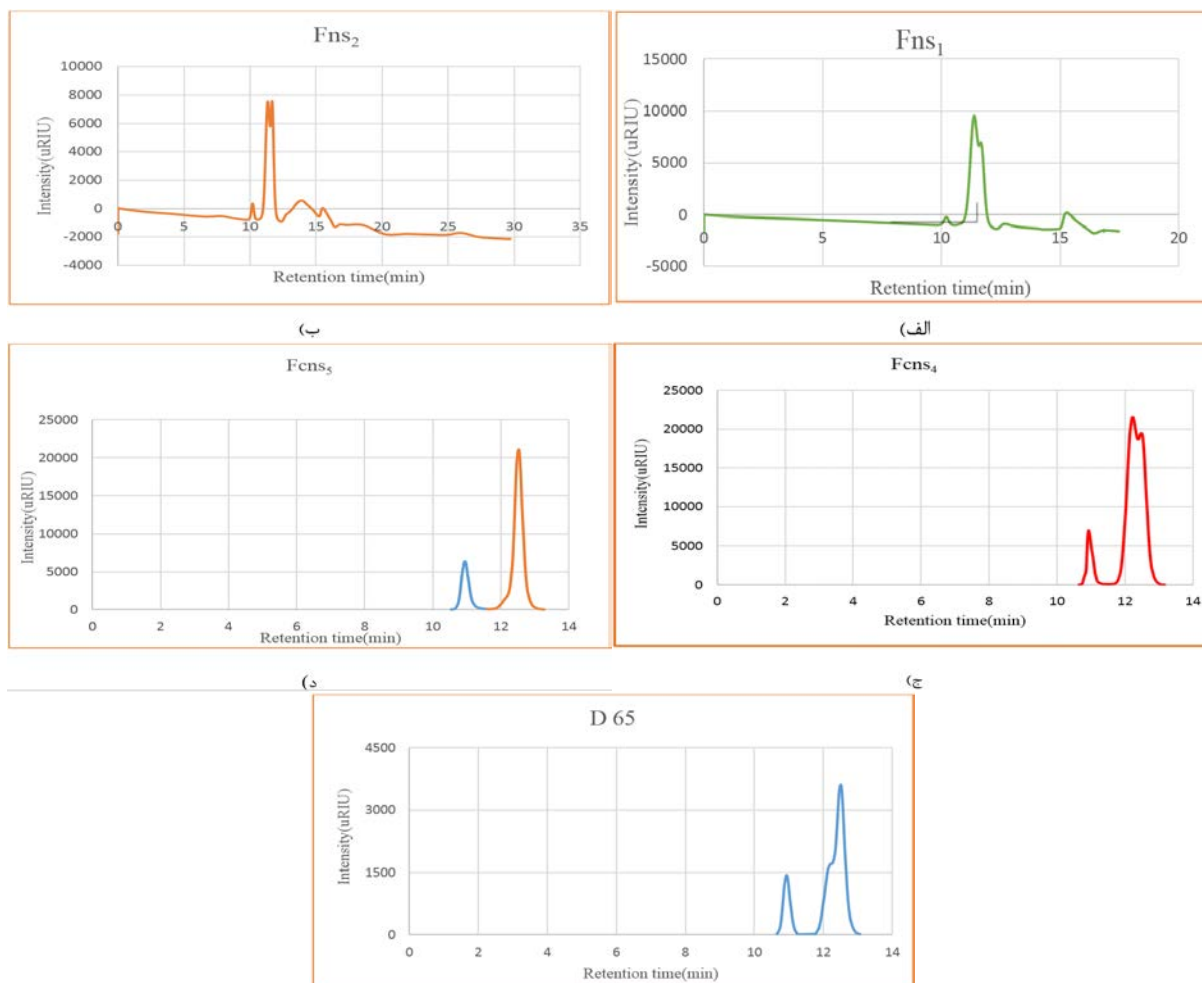
شکل ۱۰: طیف H-NMR نمونه Fns₁

و ۱۱- مشخص شد که واکنش پلیمریزاسیون در نمونه‌های سنتزی پیشرفت کمی داشته است. در واقع حضور اسیداضافی در مرحله سولفوناسیون انتظار می‌رفته که نقش خودکاتالیزوری بتواند در واکنش ایفا کند اما موفق به پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون نشده است. در واقع رقیق شدن بیش از اندازه اسید اضافی موجود در محیط واکنش موجب شده که توانایی آزاد کردن پروتون H^+ به‌منظور پروتونه‌کردن هسته‌های نفتالینی متبلوله شده در جهت تشکیل پل‌های متیلنی با کاهش شدید مواجه شود.

GPC تهیه‌شدند. جدول ۶ و شکل ۱۱ نتایج GPC برای نمونه‌های سنتزی و D65 را نشان می‌دهد. مطابق نتایج جدول ۶ نمونه Fns_2 به‌دلیل آن‌که از میزان فرمالدهید بیش‌تری در واکنش بهره می‌جست جرم‌مولکولی بالاتری نسبت به Fns_1 دارا بود. همچنین PDI تمام نمونه‌ها به ۱ بسیار نزدیک می‌باشد که حاکی از رشد یکسان زنجیرهای پلیمری می‌باشد. از مقایسه نسبت شدت پیک پلیمر (زمان ماندگاری کوتاه‌تر) به پیک کوچک مولکول (زمان ماندگاری بلندتر) در اشکال ۱۱-الف، ۱۱-ب

جدول ۶: نتایج آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی برای نمونه‌های سنتزی و D65

Samples	M_n	M_w	PDI
Fns_1	۲۰۰۳	۲۰۷۰	۱/۰۶
Fns_2	۲۰۴۷	۲۱۱۱	۱/۰۳
D 65	۲۶۸۲	۲۷۶۵	۱/۰۳
Fns_4	۱۴۵۵	۱۵۵۵	۱/۰۶
Fns_5	۲۴۰۱	۲۵۵۳	۱/۰۶



شکل ۱۱: طیف‌های GPC برای نمونه‌های الف) Fns_1 ب) Fns_2 ج) Fns_4 د) Fns_5 و D65

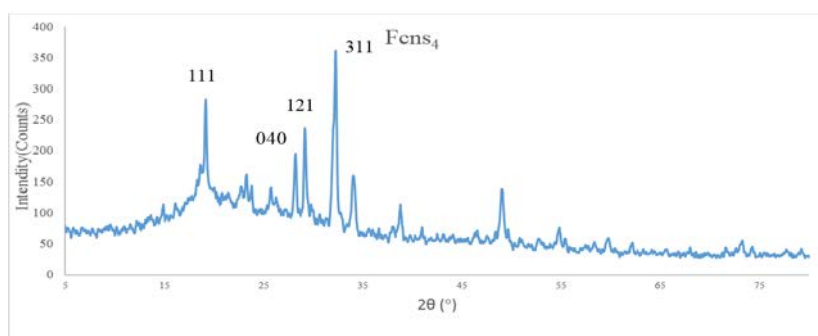
بر پیشرفت واکنش و افزایش جرم مولکولی داشته است.

۳-۴- بررسی خلوص PNS

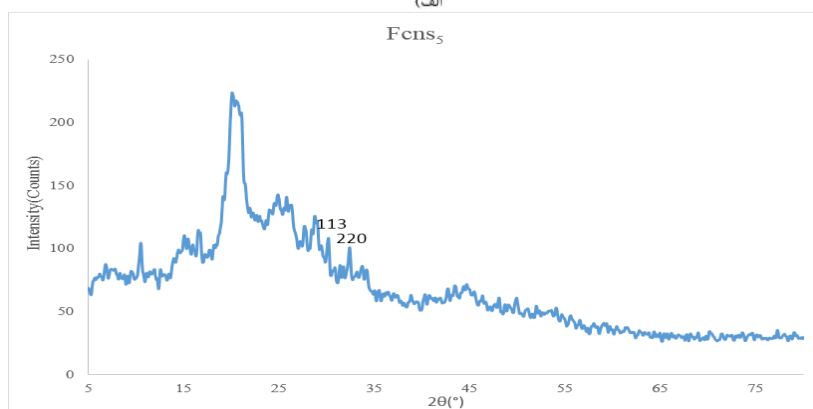
به منظور بررسی خلوص نمونه‌های سنتزی و مقایسه آن با نمونه 65D، خنثی‌سازی نمونه‌های آزمایشگاهی با سدیم و کلسیم هیدروکسید صورت گرفت. نمونه $Fcns_4$ توسط یون سدیم و $Fcns_5$ توسط مخلوط محلول‌های سدیم و کلسیم هیدروکسید خنثی شدند.

حضور کریستال‌های سولفات سدیم در نمونه‌های مختلف به‌وسیله آزمون XRD مورد بررسی قرار گرفت. وجود کریستال‌های سولفات

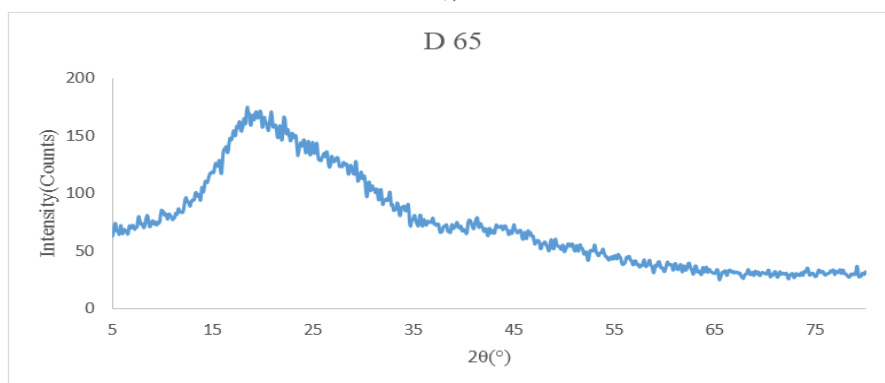
در نمونه $Fcns_4$ و $Fcns_5$ از اسید سولفوریک غلیظ در حین واکنش پلیمریزاسیون استفاده شد. مطابق نتایج جدول ۶ نمونه $Fcns_5$ جرم مولکولی نزدیک به نمونه 65D برخوردار شد. به‌علت مقادیر بیش‌تر فرمالدهید در محیط واکنش تعداد گروه‌های متیلول در هسته‌های نفتالینی با افزایش همراه بوده است. گروه‌های متیلنی به‌عنوان پل اتصال‌دهنده هسته‌های نفتالینی، با پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون و خروج کوچک مولکول آب از محیط واکنش، تشکیل شدند. از مقایسه منحنی‌های GPC نمونه‌های سنتزی و 65D مشخص شد که نسبت شدت پیک پلیمر به مونومر بسیار به‌هم نزدیک بودند. می‌توان نتیجه گرفت کاتالیزور تأثیر قابل ملاحظه‌ای



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱۲: الگوی پراکنش اشعه ایکس در نمونه‌های الف) $Fcns_4$ ب) $Fcns_5$ ج) D65

جدول ۷: آنالیز عنصری نمونه های سنتزی و D65

عنصر	Fcns ₄ درصد وزنی %	Fcns ₅ درصد وزنی %	D65 درصد وزنی %
C	۲۵/۶۱	۴۴/۴۱	۴۵/۶۹
H	۱/۶۹	۳/۰۰	۳/۱۳
S	۱۴/۵۰	۱۵/۰۷	۱۱/۳۷

مقدار فرمالدهید و حضور کاتالیزور اسید سولفوریک غلیظ منجر به افزایش جرم مولکولی و تأثیرگذاری بیش تر در پیشرفت واکنش است. مقایسه نتایج آزمون های XRD و آنالیز عنصری CHS نمونه های Fcns₄، Fcns₅ با نمونه 65D نشان داد که خنثی سازی نمونه تهیه شده با سدیم و کلسیم هیدروکسید، کاهش نسبی در جداسازی سولفات سدیم در پی داشته است ولی باید از روش دیگری بهره جست تا بتوان میزان بیش تری از سولفات سدیم را از نمونه سنتزی جدا نمود.

سدیم در نمونه Fcns₄ مشاهده شد. در شکل ۱۲ صفحات ۱۲۱، ۱۱۱، ۰۴۰ مربوط به حضور سولفات سدیم در نمونه مذکور است. همچنین مشاهده شد نمونه Fcns₅ که به وسیله مخلوط سدیم و کلسیم خنثی شده، مقادیر سدیم سولفات کاهش نسبی داشته است. نمک تشکیل یافته در خنثی سازی نمونه سنتزی به وسیله کلسیم (کلسیم سولفات) به دلیل عدم انحلال نسبی تا حدودی می تواند مطلوب محسوب شود. وجود سطح پهن زیر منحنی مبین وجود فاز آمورف در همه نمونه ها و حاکی از ساختار شبکه ای PNS می باشد.

به منظور بررسی میزان کیفی خلوص نمونه های سنتزی آنالیز CHS صورت گرفت. حضور سدیم سولفات به عنوان ناخالصی متعاقباً بر روی درصدوزنی عناصر تأثیر خواهد گذاشت.

مطابق نتایج جدول ۷ حضور ناخالصی موجب شده که درصد وزنی عناصر کربن و هیدروژن نسبت به نمونه 65D کم تر باشد. تفاوت در میزان سولفور حاکی از درجه سولفوناسیون بیش تر و ناخالصی سولفات سدیم موجود در نمونه Fcns₄ می باشد. نمونه Fcns₅ از خلوص مناسب تری نسبت به نمونه سنتزی دیگر دارا بود. مشاهده می شود که درصد های وزنی کربن و هیدروژن این نمونه و نمونه 65D بسیار به هم نزدیک است و تفاوت در درصد های وزنی عنصر سولفور نشان می دهد که مقادیری ناخالصی هنوز در نمونه سنتزی وجود داشته است.

۴- نتیجه گیری

سنتز PNS در دو مرحله اصلی سولفوناسیون و پلیمریزاسیون انجام شد. در مرحله سولفوناسیون پارامترهای واکنشی نسبت مولی، دمای واکنش و تأثیر آن بر درجه سولفوناسیون مورد بررسی قرار گرفت. صحت انجام واکنش سولفوناسیون توسط آزمون های نقطه ذوب و FT-IR تأیید شد، افزایش نسبت مولی اسید سولفوریک به نفتالین به بالاتر از ۱ و همچنین انجام واکنش در دمای بالاتر از ۱۶۵ °C منجر به افزایش راندمان محصول سولفون شده شد. نتایج مشخصه یابی ساختارهای شیمیایی نمونه منتخب تهیه شده و نمونه 65D توسط آزمون های FT-IR و H-NMR نشان داد که در شرایط بهینه واکنشی پلیمریزاسیون بتا نفتالین سولفونات، موفقیت آمیز انجام شده است. نتایج آزمون GPC حاکی از این داشت که افزایش

۵- مراجع

- [1] S. Giasson, D. a. Weitz, and J. N. Israelachvili, "Interactions between surfactant-coated surfaces in hydrocarbon liquids containing functionalized polymer dispersant," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 277, no. 5, pp. 403–413, 1999.
- [2] S. Farrokhpay, "A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 151, no. 1–2, pp. 24–32, 2009.
- [3] T. Zhang, S. Shang, F. Yin, a. Aishah, a. Salmiah, and T. L. Ooi, "Adsorptive behavior of surfactants on surface of Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 7, pp. 1009–1015, 2001.
- [4] E. D. Goddard, *Surfactants and interfacial phenomena*, vol. 40, 1989.
- [5] B. G. Kim, S. Jiang, C. Jolicoeur, and P. C. Aïtcin, "Adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 6, pp. 887–893, 2000.
- [6] J. Björnström, "Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements," *Mater. Struct.*, vol. 36, no. 264, pp. 685–692, 2003.
- [7] S. Moradian, N. O. Mahmoodi, and R. Shemshadi, "Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements Synthesis and Structural Elucidation of Sulfonated," no. September 2011, pp. 37–41.
- [8] J. Pakusch, A. Maximilian, R. Joachim, D. Andree, and H. Sack, "Use of naphthalene sulfonic acid-formaldehyde condensates products as drying aids," 6,762,221 B1, 2004.
- [9] M. Yoshio, H. Wang, Y. S. Lee, and K. Fukuda, "Naphthalene sulfonate formaldehyde (NSF)-resin derived carbon beads as an anode material for Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 7, pp. 791–797, 2003.
- [10] M. Collepardi, M. Corradi and M. Valente, "influence of polymerization of sulfonated naphthalene condensate and its interaction with cement.pdf," 1981, pp. 485–498.
- [11] J. Donald F. othmer, Joseph J. Jacobs and Wilbur J. Buschmann, "sulfonation of naphthalene: application of partial pressure distillation," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 35, no. 3, pp. 326–329, 1943.
- [12] F. Kucera and J. Jancar, "Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 783–792, 1998.
- [13] A. de Angelis, P. Ingallina, and C. Perego, "Solid Acid Catalysts for Industrial Condensations of Ketones and Aldehydes with Aromatics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 5, pp. 1169–1178, 2004.
- [14] J. G. Robinson and D. G. Wardle, "The Reaction of Naphthalene with Formaldehyde in the Presence of Sulphuric Acid," vol. 5, no. June, 1980.
- [15] R. C. Richter, Westfield, H. A. Bateley, Denville, and N. J., "preparation of salts of naphthalene sulfonic acid-formaldehyde condensates.pdf," 3,067,243, 1962.
- [16] R. Charles Johnson, Wilmington, and Del., "Water soluble condensation products of naphthalenesulfonic acid and formaldehyde.pdf," 3,277,162, 1966.
- [17] A. Savoly, D. P. Elko, and V. Bennie, "Plaster Composition and Method Of Making Same," 7,033,432 B2, 2006.
- [18] C. Redín, F. T. Lange, H. J. Brauch, and S. H. Eberle, "Synthesis of Sulfonated Naphthalene-Formaldehyde Condensates and their Trace-analytical Determination in Wastewater and River Water," *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, vol. 27, no. 3, pp. 136–143, 1999.
- [19] A. P. Auyeshov, K. T. Arynov, C. Z. Yeskibayeva, O. T. Zhylkybayev, R. D. Beisbekova, and K. B. Alzhanov, "Effect of α - and β -Polymethyle Nenaphthalenesulfonate upon Properties of Cement Grout and Concrete," *Mod. Appl. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 173–183, 2015.
- [20] P. Marco, M. Carballo, and J. Llorens, "Stabilization of raw porcelain gres suspensions with sodium naphthalene sulfonate formaldehyde condensates," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 3–4, pp. 473–477, 2009.
- [21] P. Kuo, J. Lin, and B. Wey, "Functional Polymers for Colloidal Application. VI. Syntheses and Dispersing Ability of Lipomodified Naphthalenesulfonate Formaldehyde Condensates," vol. 47, pp. 521–531, 1993.