

تحضير ودراسة بعض الصفات الفيزيائية لبوليمرات الفينيل سايلوكسان- بولي اثيلين كلايكول المشتركة كمواد مستحلبة لنظام ماء- بنزين

علي جاسم رزوقي* ؛ محمد جميل** ؛ سمير حكيم كريم*** ؛ مؤيد كاصد جلهوم****

* شركة ابن سينا العامة ، وزارة الصناعة والمعادن .

** قسم العلوم التطبيقية ، الجامعة التكنولوجية .

*** شركة ابن سينا العامة ، وزارة الصناعة والمعادن .

**** شركة ابن سينا العامة ، وزارة الصناعة والمعادن .

الخلاصة

في هذا العمل تم تحضير عدد من البوليمرات المشتركة المقولبة لبوليمرات الفينيل سايلوكسان مع البولي اثيلين كلايكول و بنسب مولية مختلفة للبولي اثيلين كلايكول وذلك باستخدام طريقة تبادل الاستر في تفاعل الفينيل بولي سايلوكسان الحاوي على نسب مختلفة لمجموعة الايثوكسي مع البولي اثيلين كلايكول . شخضت هذه البوليمرات المشتركة باستخدام تقنية طيف الأشعة تحت الحمراء ثم قيسست بعض الصفات الفيزيائية لها كالزوجة والكثافة ومعامل الانكسار والذوبانية . ثم استخدمت هذه البوليمرات المشتركة كمواد مستحلبة في تحضير مستحلبات ماء -بنزين وكانت النتائج تشير إلى إمكانية استخدام احد هذه البوليمرات المشتركة بنجاح في تحضير مستحلب نوع زيت في ماء (O/W) .

المقدمة

كانت البدايات لتحضير هذه البوليمرات المشتركة والحاوية على أصرة Si-OC على يد الباحث Don Baily عام 1953⁽⁹⁾ عندما قدم وصفاً لتخليق أنواع من البوليمرات التي تحتوي على مقاطع من الداى اثيلين كلايكول والداى بروبيلين كلايكول في السلسلة الرئيسية للبوليمر السليكوني . ويعتمد استقرار هذا النوع من البوليمرات المشتركة على نوع البوليمر النهائي ، فالبوليمرات المشتركة المستقيمة تتصف بعدم استقراريتها وخاصة تجاه التحلل المائي . ألا انه وجد أن البوليمرات المنفرعة أو البوليمرات الحاوية على ذرة سليكون تتصل بثلاثة أو أربعة مجاميع فعالة تصبح أكثر استقراراً⁽¹⁰⁾.

D.L.Baily وجماعته⁽⁸⁾ حضر العديد من البوليمرات المشتركة المقولبة (Block Copolymer) الحاوية على أصرة Si - OC بطريقة التكتيف بين بوليمر سليكوني يحوي على أصرة Si -OH والبولي أثير ذو الصيغة (-CnH₂nO-) واستخدمت البوليمرات المشتركة المحضرة كمواد مزيطة أو مستحلبة أو مانعة للرغوة (Anti Foam). إن البوليمرات المشتركة من النوع الثاني والحاوية على أصرة Si-C هي الأكثر انتشاراً في الأدبيات بسبب سهولة تحضيرها واستقراريتها العالية ، وتحضر بتفاعل

تكون بوليمرات السليكون - بولي أثير المشتركة مدى واسع من المركبات التي تستخدم بكميات كبيرة في صناعات متعددة . فهي تستخدم كمواد مستحلبة (Emulsifiers)⁽²⁻¹⁾ وكمواد مثبته للرغوة (Foam Stabilizers)⁽⁴⁻³⁾ وكمواد مساعدة للجريان (Flow-Promoting)⁽⁵⁾ وكمواد فعالة سطحياً (Surfactants)⁽⁶⁾. وبسبب قابلية ذوبان هذه البوليمرات المشتركة في الماء والكحولات فهي تستخدم في صناعة المستحضرات الطبية (الكريمات الجلدية والمرطبات) وفي صناعة العدسات اللاصقة ومحاليل حفظ هذه العدسات⁽⁷⁾ . والبوليمرات المشتركة من هذا النوع والتي يكون محتوى السليكون فيها يتراوح بين 2 - 25 % تستخدم كعوامل تزييت وخاصة لسطوح معدن - معدن⁽⁸⁾.

تقسم هذه البوليمرات المشتركة اعتماداً على نوع الأصرة التي تربط بين السلسلة البوليمرية السليكونية وسلسلة البولي أثير إلى نوعين رئيسيين هما البوليمرات المشتركة ذات الأصرة Si-C المستقرة تجاه التحلل المائي ، والبوليمرات المشتركة الحاوية على أصرة Si - OC الأقل استقراراً تجاه التحلل المائي .

التدريجية لمول واحد من الماء اللايوني مع التحريك المستمر ولمدة ساعة كاملة أيضا . تجرى للمحلول الناتج عملية تصعيد لمدة ساعتين لطرد غاز كلوريد الهيدروجين ، ثم تتم معادلة المتبقي منه والذائب في المحلول باستخدام بيكاربونات الصوديوم . يتم التخلص من المذيب بعملية التقطير تحت ضغط مخلخل والناتج هو البوليمر السليكوني .

حضر اثنان من هذا النوع من البوليمر السليكوني هما:

1. Siloxane-1 وحضر من تفاعل مول واحد من

PhSiCl₃ مع مول واحد من الايثانول المطلق.

2. Siloxane-2 وحضر من تفاعل مول واحدة من

PhSiCl₃ مع مولين من الايثانول المطلق.

ب. طريقة تحضير البوليمر المشترك

يوضع واحد مول من البولي ايثيلين كلايكول (وزن جزيئي 600) في دورق حجم 500مل ذو فتحتين ،ويضاف إليه 100مل من التلوين و 1 مول من البوليمر فنيل ايثوكسي بولي سايلوكسان المضر في الخطوة (أ) و 0.1% من ثلاثي كلورو حامض الخليك كعامل مساعد . تجرى عملية التصعيد للمزيج لمدة خمس ساعات بدرجة 110م بعدها يتم التخلص من المذيب مع الكحول الناتج من التفاعل كمزيج ايزوتروبي بواسطة التقطير تحت الضغط المخلخل . تم تحضير ستة بوليمرات مشتركة بهذه الطريقة هي:

1- Copolymer - 1 وحضر من 1 مول من بولي

ايتلين كلايكول + 1 مول Siloxane-1.

2- Copolymer - 2 وحضر من 2 مول من بولي

ايتلين كلايكول + 1 مول Siloxane-2.

3- Copolymer - 3 وحضر من 0.5 مول من

بولي ايتلين كلايكول + 1 مول Siloxane.

4- Copolymer - 4 وحضر من 2 مول من بولي

ايتلين كلايكول + 1 مول Siloxane-2.

5- Copolymer - 5 وحضر من 4 مول من بولي

ايتلين كلايكول + 1 مول من Siloxane-2.

6- Copolymer - 6 وحضر من 1 مول من بولي

ايتلين كلايكول + 1 مول من Siloxane-2.

ج. طريقة تحضير المستحلبات

لتحضير مستحلب من نوع زيت في الماء (o/w) يتم خلط 5% من البوليمر المشترك المحضر مع 30% بنزين

البوليمر السليكوني الحاوي على نسبة من أصرة Si-H مع البولي أيثر الحاوي في نهايته على أصرة مزدوجة بتفاعل يسمى (Hydrosilation)، حيث يمكن لملاح البولي ايثيلين كلايكول الحاوي على الأصرة ا لمزدوجة أن يتفاعل مع الكمية المكافئة للبوليمر السليكوني باستخدام البلاتين كعامل مساعد⁽¹¹⁾. كذلك قام Budnik وجماعته⁽¹²⁾ بتحضير نوع من البوليمر المشترك يحتوي على بوليمر سليكوني حلقي (Cyclic Polysiloxanes) لاستخدامه في السيطرة على الرغوة المتكونة في تطبيقات ا لبولي يوريثان كبديل عن البوليمر السليكوني العالي الثمن.

تحضر البوليمرات المشتركة ذات الأصرة Si - OC

بطرائق مختلفة أهمها طريقة التكتيف أو طريقة تبادل

الاستر⁽¹³⁾. في هذا البحث تم استخدام طريقة تبادل الاستر

في تحضير بوليمرات سليكونية عضوية مشتركة وذلك من

تفاعل بوليمرات الفينيل بولي سايلوكسان الحاوية في

نهاياتها على نسب معينة من مجاميع الايثوكسي مع البولي

ايتلين كلايكول. يتصف هذا النوع من البوليمرات المشتركة

باحوائها على ذرة سليكون تتصل بثلاثة مجاميع فعالة

والتي هي سبب استقراره.

الجزء العملي

1 -الأجهزة والمعدات :

أ. جهاز قياس مطيافية الأشعة تحت الحمراء نوع

(Pye - Unicam; SP3-300).

ب. جهاز قياس اللزوجة العالية

(Rv20-Rotoviso;Haake - Fisons).

ج. خلط خاص بالمستحلبات

(Laboratory Mixer Emulsifier).

2 -طريقة العمل :

أ. طريقة تحضير البوليمر الس ليكوني - فنيل

ايتوكسي سايلوكسان

يوضع مول واحد من الفينيل ثلاثي كلوروسيلان

(PhSiCl₃) في دورق حجم 500 مل بثلاث فتحات ، ثم

يضاف تدريجيا من قمع فصل مول واحد من الايثانول

المطلق مع التحريك المستمر لمدة ساعة كاملة والمحافظة

على درجة حرارة 30 م°. يضاف 26 غم من الايزوبروبيل

ايتير ثم تجرى عملية التحلل المائي بواسطة الإضافة

ويستمر التفاعل بتكرار وحدات السايلوكسان ووحدات البولي اوكسي اثيلين لتكوين البوليمر المشترك المقولب من نوع -A-B-A-B-.

شخصت البوليمرات المشتركة المحضرة باستخدام تقنية طيف الأشعة تحت الحمراء، وذلك من خلال متابعة اهتزاز المجموعة $Si-OC_2H_5$ حيث إنها تعطي امتصاصا في المنطقة المحصورة بين 1130-1190 سم⁻¹ ويعزى هذا الامتصاص إلى الاهتزاز ألمطي المتناظر. وامتصاص آخر في المنطقة المحصورة بين 945-990 سم⁻¹ ويعزى إلى الاهتزاز ألمطي غير المتناظر. وتظهر هاتين الحزمتين بوضوح في طيفي البوليمرين السليكونيين (Siloxane-1 و Siloxane-2) وقد اخترنا طيف Siloxane-1 (شكل-1) لغرض المقارنة مع طيف البوليمرات المشتركة Copolymer-1 و Copolymer-2 (شكل 2 و3). حيث نلاحظ من هذه الأطياف ضعف واضح في شدة الحزمتين المذكورتين واختفاء الحزمة في المنطقة 1130-1190 سم⁻¹ في طيف البوليمر المشترك (Copolymer-2).

بعد ذلك تم قياس مدى واسع من الصفات الفيزيائية المهمة للبوليمرات المحضرة وهي الكثافة واللزوجة ومعامل الانكسار بالإضافة إلى الذوبانية والجدول رقم (1) يوضح هذه الصفات.

Table -1

The physical properties of silicone polymers and copolymers prepared.

Sample	Mn	Solubility	Viscosity/ CSt	d ²⁵ g / Cm ³	Refractive index /20C
Siloxane-1	1195	S in B	5109	1.2488	1.5390
Siloxane-2	1252	S in B	4598	1.2437	1.5408
Copolymer-1	2244	S in B & W	117.3	1.1946	1.4890
Copolymer-2	2350	S in B & W	203.3	1.1932	1.4810
Copolymer-3	1990	S in B	208.3	1.2023	1.4900
Copolymer-4	2430	S in B & PS in W	138.2	1.1894	1.4800
Copolymer-5	2400	S in B & W	125.1	1.1872	1.4760
Copolymer-6	2100	S in B	122.5	1.1823	1.4872

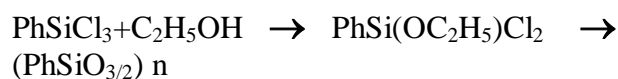
تم تقدير معدل الوزن الجزيئي العددي (Mn) للبوليمرات السليكونية والبوليمرات المشتركة المحضرة باستخدام طريقة الارتفاع بدرجة الغليان وذلك بحساب

(الطور الزيتي) و 65% من الماء اللايوني (الطور المائي) باستخدام جهاز الخلط الخاص بتحضير المستحلب ولمدة 10 دقائق وبسرعة 3000 دورة/ دقيقة. تنقل بعدها لنماذج المحضرة إلى حاوية سعة 150 مل لغرض إجراء الفحوصات عليها. استخدمت طريقة freezing/thow⁽¹⁴⁾ لفحص استقرارية المستحلب الناتج وذلك بتبريد المستحلب لدرجة -20م ولمدة 16 ساعة، ثم إخراجها بدرجة حرارة الغرفة لحين الإذابة التامة ويتم ملاحظة استقرارية المستحلب الناتج.

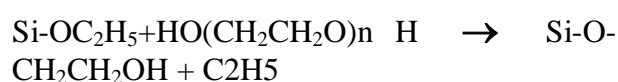
تم استخدام كافة البوليمرات المحضرة في الخطوة - ب كمواد مستحلبة لتحضير مستحلب من البنزين والماء من نوع زيت في الماء (O / W).

النتائج والمناقشة

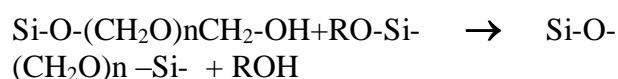
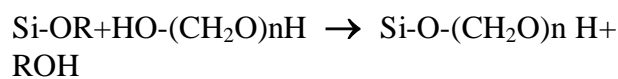
تم تحضير نوعين من البوليمرات السليكونية وهما (siloxane-1) و (siloxane-2) تبعا للمعادلة التالية:



يختلف البوليمر الأول عن البوليمر الثاني في عدد مجاميع الايثوكسي الذي يحويها البوليمر الأخر وبالتالي عدد المواقع الفعالة القابلة للتفاعل مع البولي اثيلين كلايكلول. أما البوليمرات المشتركة فتم تحضيرها من خلال تفاعل تبادل الاسترة بين البولي اثيلين كلايكلول ومجاميع الايثوكسي التي يحتويها البوليمر السليكوني (siloxane-1 و siloxane - 2) وفق التفاعل:



إن البوليمر المشترك المتكون يكون من النوع المقولب (Block) حيث تنتظم وحدات البولي سايلوكسان ووحدات البولي اثيلين على شكل (-A-B-A-B-) حيث أن $A=(PhSiO_{3/2})$ و $B=(-CH_2OCH_2-)$. إن تسلسل خطوات التفاعل تكون كالآتي:



العضوية بصورة معكوسة⁽¹³⁾. ومن نتائج الجدول أعلاه أيضا نلاحظ أن الكثافة تزداد زيادة طفيفة في البوليمرات المشتركة بزيادة نسبة البولي اثيلين كلايكول فيه ، وكذلك الحال بالنسبة إلى معامل الانكسار حيث تنخفض قيمته بازدياد نسبة البولي اثيلين كلايكول . أما اللزوجة فكانت قيمتها تختلف عن قيم الصفات الفيزيائية الأخرى ، حيث أنها تنخفض عند زيادة نسبة البولي اثيلين كلايكول من نصف إلى واحد مول ولكنها تزداد مرة أخرى عند زيادة نسبة البولي اثيلين كلايكول إلى 2 مول وتنعكس هذه الحالة في حالة البوليمر السليكوني (Siloxane-2) مع البولي اثيلين كلايكول حيث تزداد اللزوجة أولا ثم تنخفض بعد ذلك . إن هذا التصرف ربما يتعلق بعدد المواقع الفعالة في البوليمر السليكوني (Siloxane-1).

(ΔT) من درجة غليان المحلول المراد قياس وزنه أجزئي ودرجة غليان المذيب النقي باستخدام ثابت الارتفاع المولاري للبنزين 2.63 .

من الجدول رقم (1) يمكن ملاحظة إن البوليمرات السليكونية تذوب في المذيب العضوي وعند تحولها إلى بوليمرات مشتركة مع البولي اثيلين كلايكول تتنوع ذوبانيتها في المذيبات المائية والمذيبات العضوية اعتمادا على نسبة البولي اثيلين كلايكول في البوليمر المشترك . إن هذه الذوبانية تؤدي إلى تعدد استخدامات هذه البوليمرات ، حيث أن البوليمرات الذائبة في المذيب المائي يمكن أن تستخدم في تحضير المستحلبات من نوع (O/W) وبالعكس يمكن للبوليمرات الذائبة في المذيب العضوي أن تستخدم في تحضير المستحلبات (W/O)⁽¹⁰⁾ . هذا بالإضافة إلى إمكانية استخدامها كمواد مانعة للرغوة في الأوساط المائية أو

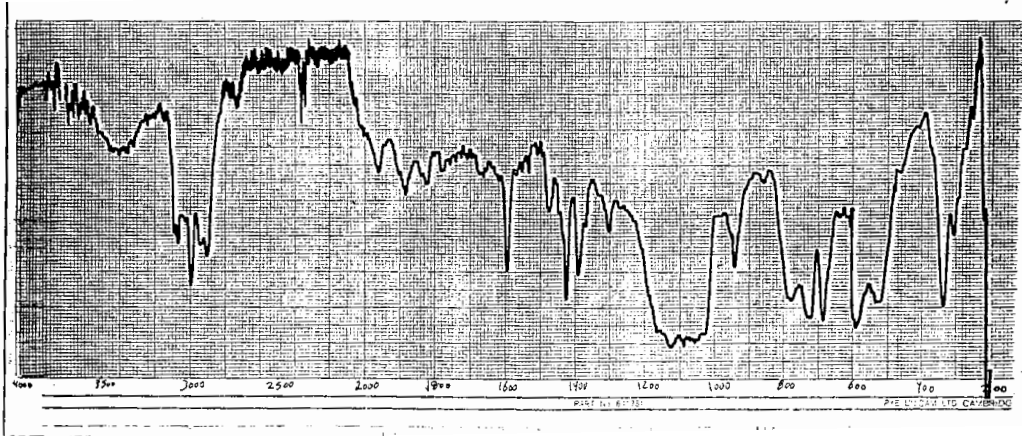


Fig.1 IR Spectrum of siloxane 1.

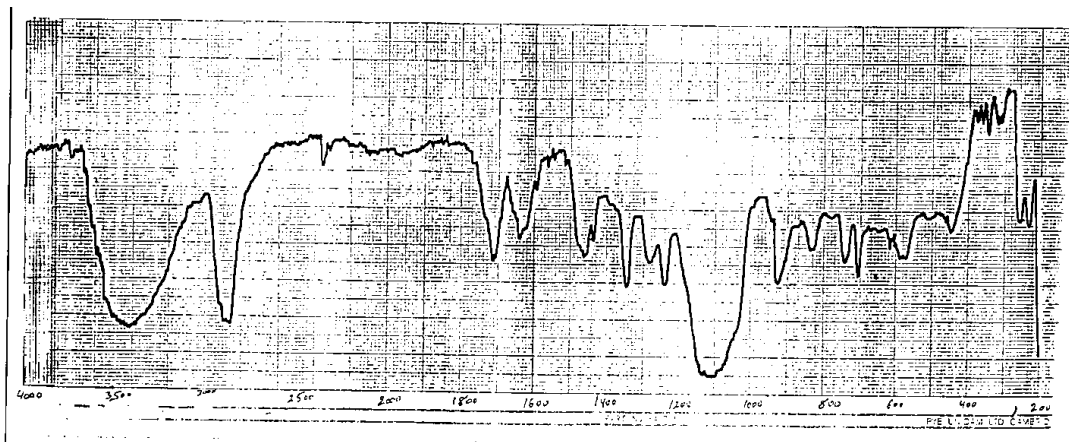


Fig.2 IR Spectrum of copolymer 1.

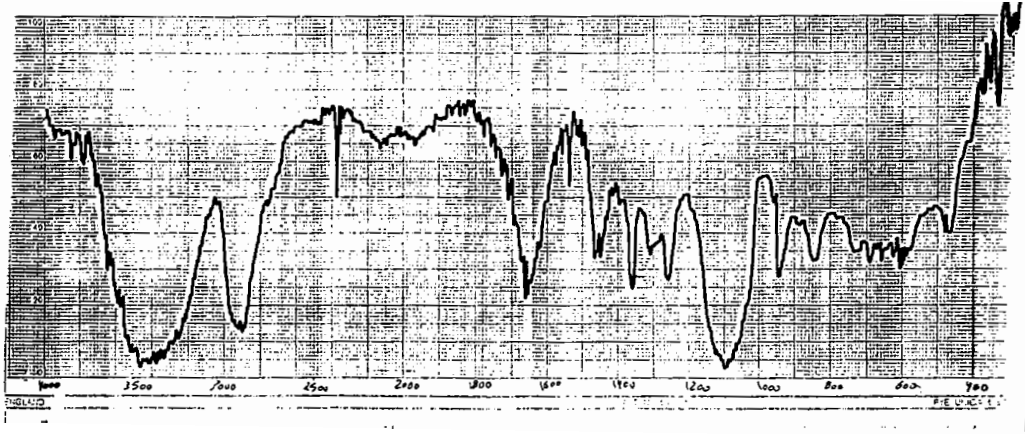


Fig.3 IR Spectrum of copolymer 2.

المستحلبات
تعد المواد المستحلبة (Emulsifiers) احد أهم استخدامات بوليمرات السليكون - بولي اثيلين كلايكول المشتركة ، وكانت كذلك احد أهم الأغراض التي من اجلها تم تحضير هذه البوليمرات . وعليه استخدمت البوليمرات

المشتركة المحضرة من قبلنا كمواد مستحلبة لنظام ماء بنزين . الجدول رقم (2) يبين بعض الصفات الفيزيائية للمستحلبات المحضرة واستقراريتها في ظروف خزن اعتيادية بدرجة 30 م لمدة 30 يوما.

Table -2
Physical properties and stability of the emulsion prepared.

Emulsion	Viscosity/ cst	Density / g /cm ³	الاستقرارية بالأيام بدون إجراء فحص / thaw			الاستقرارية بالأيام بعد إجراء فحص freezing / thaw		
			30	45	60	30	45	60
Emulsion-1	2.252	1.0317	مستقر	مستقر	مستقر	مستقر	مستقر	مستقر
Emulsion-2	2.454	1.0188	مستقر	انفصل	انفصل	انفصل	انفصل	انفصل

وقد استخدم في تحضير (Emulsion-1) البوليمر المشترك (Copolymer-2) بينما استخدمنا البوليمر المشترك (Copolymer-5) في تحضير المستحلب (Emulsion-2) . أن ذوبانية هذين المستحلبين (Emulsifiers) في كلا الطورين (الماء والبنزين) يؤدي الى أن تنتظم الجزيئة في منطقة اتصال الطورين حيث يكون الجزء المستقطب داخل الطور المائي بينما يكون الجزء غير المستقطب داخل الطور العضوي مما يؤدي الى تقليل الشد السطحي عند منطقة الاتصال وبالتالي الى استقرار المستحلب (15). أما بقية البوليمرات المشتركة المحضرة في هذا العمل فلم نتمكن من تحضير مستحلب مستقر منها خلال الثلاثين يوم الأولى ، حيث لوحظ إن المستحلبين التي استخدم فيهما البوليمر المشترك 1 و4 كان

الانفصال من نوع (Coalescence) (وفيه تتحد القطرات الصغيرة للمستحلب مع بعضها لتكوين قطرات كبيرة مما يؤدي الى الانفصال) حيث يعود الى حالة الاستقرار بمجرد تحريكه. أما المستحلبين التي استخدم فيهما البوليمر المشترك 3 و6 فقد لوحظ تكون حالة الـ (Creaming) والتي فيه تحدث هجرة احد المواد (وعادة تكون العضوية) تحت تأثير قابلية الطفو للسائل ، وتعتبر هذه الحالة من الأسباب المعروفة والتي تؤدي الى كسر الاستحلاب (16). تم اختبار استقرارية المستحلبات بعد خزن ثلاثين يوما ثم قسمت النماذج إلى قسمين ثم اجري فحص الاستقرارية بطريقتين:

أ. فحص الاستقرارية بدون إجراء أي اختبار استقرارية على المستحلب عدا مدة الخزن.

- [9] B. Kanner, short Version – Part I, 5 Robin Lane, N.Y. 10994.
- [10] H.R. Kricheldorf, "Silicon in Polymer Synthesis", Springer – Verlag Berlin, (1996).
- [11] D.L. Bailey, and Y. Snyder, Union Carbide Corporation, U.S. Patent 3 172 899 (1965).
- [12] R.A. Budnik, and G.J. Murphy, Union Carbide Chemicals and Plastics Technology Corporation, U.S. Patent 5 041 468 (1991).
- [13] W. Noll, "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, New York, (1968).
- [14] F.B. Smell and L.S. Ettore, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis" Interscience Publisher, New York, Vol.18, (1973)
- [15] Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Forth Edition, Jon Wiley & Sons, Vol.9, (1994).
- [16] J.T.C. Boehm and J. Lyklema in A.L. Smith, ed, Theory and Practice of Emulsions Technology, Academic Press, Inc., New York, p.23, (1976) .

ب. فحص الاستقرار بعد إجراء اختبار

(Freezing/ Thaw) ولثلاث دورات من هذا الاختبار.

الاستنتاجات

مما تقدم من النتائج يمكننا القول بأنه تمكنا من تحضير عدد من البوليمرات السليكونية المشتركة مع البولي ايثيلين كلايكول وبنسب مولية مختلفة من البولي ايثيلين كلايكول . وقد تبين أن:

1. إن زيادة نسبة البولي ايثيلين كلايكول في البوليمر المشترك أدى إلى أن يكون البوليمر المشترك الناتج ذاتياً في الماء مما يتيح فرصة أكبر لإدخال البوليمر السليكوني في مجالات لم يكن ليُدخلها بسبب عدم ذوبانيته في الماء مثل المستحلبات من نوع (O/W).
2. لا تتأثر الكثافة ومعامل الانكسار بينما تتأثر اللزوجة بصورة ملحوظة عند زيادة نسبة البولي ايثيلين كلايكول في عملية تحضير البوليمر المشترك.

المصادر

- [1] A. Czech and K. Koczko, U.S. Patent 6 207 782 B₁ (2001).
- [2] B.D. Maxon and M.S. Starch, U.S. Patent 6 861 061 B₂ (2005).
- [3] G. Riess, G. Hurtvez, and P. Bahadur (1985) In: "Encyclopedia of polymer Science and Engineering", 2nd ed. Jon Wiley, New York, Vol.2, P 324.
- [4] D.L. Baily, Sisterville W.Va., and A.S. Pater, U.S. Patent 3 629 308 (1971).
- [5] R.N. Thomas, Paint Industry Mag. 76, No. 3, 10, (1961).
- [6] L.A. Haluska, Dow Corning Corporation, U.S. Patent 3 560 544 (1971).
- [7] P.R. Dvornic, and R.W. Lenz (1990) In, "High Temperature Siloxane Elastomers", Huthing & Wepf, Verlag p.136 .
- [8] D.L. Baily, and F.M. O' Connor, Union Carbide Corporation, British Patent, 892819 (1958).