

## Syntheses and Rheological Properties of Poly(nonadecanamide-*co*-ethylene glycol) Thickener

Abdol Karim Bazaz<sup>1</sup>, Saeb Sadeghi<sup>1\*</sup>, Hossein Fakharian<sup>1</sup>, and Ali Pourjavadi<sup>2</sup>

1. Faculty of Science and Technology, Imam Hossein University, P.O. Box: 16575-347, Tehran, Iran

2. Department of Chemistry, Sharif University of Technology, P.O. Box: 11365-9516, Tehran, Ira

Received 14 August 2012, accepted 13 January 2013

### ABSTRACT

A route for the synthesis of an associative thickener (AT), composed of polyethylene oxide, end-capped with nonadecylamide groups, has been devised. The molecular weight of PEO was 20,000 Daltons. PEO, with such molecular weight, was converted to a hydrophobically end-capped copolymer (hydrophobically associating nonadecanamide polyethylene oxide copolymer, POER), by three chemical reactions on its end-groups. In the first step, tosyl polyethylene oxide (Ts-PEO) was obtained from the reaction of polyethylene oxide (PEO) with tosylchloride by 95% yield. In the second step, the Ts-PEO was converted to polyethylene oxide diamine (PEOA) by inserting ammonia gas in the solution of Ts-PEO at 0°C (90% yield). Finally, in the third step the desired associative thickener (POER) was obtained from the reaction of PEOA with nonadecanoyl chloride (90% yield). Because of chain degradation probability the reaction was carried out at the temperature lower than 45°C. Therefore, there was no chain degradation during each reaction step. The successful conversion of hydroxyl groups was shown by viscosity behavior. This was proved by measuring the polydispersity of the reactant PEO and the product PEOR, by gel permeation chromatography and comparing the viscosity of PEO with the product of the second step, polyethylene oxide diamine (PEOA). The results show that through the synthetic preparation the molecular weight of the backbone remains unchanged (~20000 D). The flow curve of a 10% aqueous solution of POER-AT shows that the solution is non-Newtonian, but the flow curve of a 10% aqueous solution of POE is a Newtonian fluid. Also the variation in viscosity of a 10% aqueous solution of POER shows that this solution is thixotropic. The effects of synthesized AT was investigated on the thickening of one formulated latex paint and it is shown an increase in the shearing strength of the formulation.

#### Keywords:

associative thickener,  
poly(nonadecanamide-*co*-ethylene glycol),  
synthesis,  
rheology,  
thixotropic

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [sadeghi.saeb@gmail.com](mailto:sadeghi.saeb@gmail.com)

## سنتز و خواص رئولوژی تغلیظ‌کننده پلی(نونادکانامید - کو - اتیلن گلیکول)

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و پنجم، شماره ۶،  
صفحه ۴۶۶-۴۵۹، ۱۳۹۱  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

عبدالرحیم بزاز<sup>۱</sup>، صائب صادقی<sup>۱\*</sup>، حسین فخرائیان<sup>۱</sup>، علی پورجوادی<sup>۲</sup>

۱- تهران، دانشگاه امام حسین(ع)، دانشکده علوم و مهندسی، صندوق پستی ۳۴۷-۱۶۵۷۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۹۵۱۶-۱۱۳۶۵

دریافت: ۹۱/۵/۲۴، پذیرش: ۹۱/۱۰/۲۴

### چکیده

در این پژوهش، تغلیظ‌کننده پلی(اتیلن گلیکول - کو - نونادکانامید) در سه مرحله سنتز شده است. مراحل سنتز شامل تهیه توسیل پلی اتیلن اکسید از واکنش پلی اتیلن اکسید به وسیله دو گروه هیدروکسیل انتهایی و پاراتولوئن سولفونیل کلرید با بازده ۹۵٪، تبدیل محصول مرحله اول تحت گاز آمونیاک به پلی اتیلن اکسید دی آمین (POEA) و در مرحله سوم واکنش POEA با نونادکانوئیل کلرید با بازده ۹۰٪ است. در مرحله اول از واکنش پلی اتیلن گلیکول با پاراتولوئن سولفونیل کلرید، توسیل پلی اتیلن اکسید به دست آمد. در مرحله دوم محصول به دست آمده از مرحله پیشین، در مجاورت گاز آمونیاک به POEA تبدیل شد. در مرحله آخر، از واکنش نونادکانوئیل کلرید با POEA، کوپلیمر مدنظر به دست آمد. افزون بر سنتز کوپلیمر اصلی، نونادکانوئیل کلرید نیز با استفاده از اسید مربوط سنتز شد. برای اثبات سنتز کوپلیمر نهایی از مقایسه خواص رئولوژیکی پلی اتیلن گلیکول و محصول نهایی و نیز طیف‌سنجی FTIR و آزمون GPC استفاده شد. به دلیل احتمال تخریب زنجیر پلیمر در دماهای بیش از ۴۵°C، واکنش‌های انتهایی در دمای کمتر انجام شد. دو روش گرانشی سنجی و رنگ‌نگاری ژل تراوایی برای اطمینان از تغییر درجه پلیمر شدن یا تخریب طول زنجیر طی مراحل سنتز به کار گرفته شد. با این روش‌ها مشخص شد، وزن مولکولی نمونه سنتز شده در حدود ۲۰۰۰۰ دالتون ثابت مانده است. منحنی جریان محلول ۱۰٪ از تغلیظ‌کننده سنتز شده در آب حاکی از تشکیل سیالی غیرنیوتونی است، در حالی که محلول ۱۰٪ پلی اتیلن اکسید رفتار نیوتونی نشان داد. همچنین، با تغییر گرانشی با سرعت برش در محلول ۱۰٪ تغلیظ‌کننده در آب، سیال رفتار ژل‌گرایی نشان داد، به طوری که با افزایش شدت برش مقدار گرانشی آن کاهش یافت. نقش این تغلیظ‌کننده‌ها افزایش گرانشی رنگ‌های لاتکس، تشکیل فیلم پایدار و براق پس از استفاده از آن و مقاوم‌کردن آنها در برابر برش است تا از ریزش سریع و جمع شدن رنگ بر سطح مدنظر جلوگیری شود.

### واژه‌های کلیدی

تغلیظ‌کننده تجمعی،  
پلی(اتیلن گلیکول - کو -  
نونادکانامید)،  
سنتز،  
رئولوژی،  
ژل‌گرایی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
sadeghi.saeb@gmail.com

## مقدمه

مطالعه پلیمرهای تجمعی از اواسط قرن بیستم توسط Tobolowsky و Yomoto آغاز و در اواخر قرن بیستم توسط Landberg, Jenkins و دیگران پی‌گیری شد [۱]. تغلیظ‌کننده‌های تجمعی به درشت‌مولکول‌های پلیمری با زنجیر حاوی حدود ۱ درصد مولی گروه‌های آبگریز گفته می‌شود. وجود گروه‌های آبگریز سبب تجمع مولکولی در محلول آبی و در غلظت بیش از غلظت تشکیل میسل می‌شوند [۲،۳]. قابلیت گردهمایی گروه‌های آبگریز به تشکیل ساختاری سه‌بعدی می‌انجامد [۴]. این ساختار به محلول تغلیظ‌کننده در آب خواص ژل‌گرایی می‌بخشد. اهمیت کاربردی این خاصیت تغلیظ‌کننده در رنگ لاتکس است. در سال ۱۹۹۱ مطالعات Landberg روی شیمی این پلیمرها و مطالعات Jenkins بر نوع ویژه‌ای از آنها با عنوان پلیمرهای تجمعی با گروه یورتانی متمرکز بود [۱،۳]. از انواع تغلیظ‌کننده‌ها می‌توان به زنجیر کربوکسیلیک اسید با گروه‌های آبگریز جانبی  $C_{10}$  [۵]، زنجیر اتیل سلولوز با دو تا سه گروه انتهایی جانبی  $C_{12}$ - $C_{16}$  [۸-۵] و زنجیر پلی‌اتیلن اکسید با گروه‌های آبگریز انتهایی  $C_{16}$  [۵،۷،۹،۱۰] اشاره کرد.

وزن مولکولی پلیمرهای نوع اول در حدود چندصد هزار گرم بر مول است. پلیمر تجمعی قلیایی در اثر خنثی شدن در آب متورم شده و با تجمع و انبساط زنجیر اصلی در pHهای زیاد در اثر دافعه کولنی بین کربوکسیلیک اسیدهای خنثی شده، باعث تغلیظ محیط اطراف می‌شوند. این تغلیظ‌کننده‌ها، پلیمرهایی ارزان قیمت به‌شمار می‌آیند. اما از نقایص آنها، جذب رطوبت به‌وسیله فیلم خشک شده حاوی آنهاست [۵،۷].

از مزیت‌های پلیمرهای نوع دوم، می‌توان به کاهش مقدار رنگدانه تیتان دی‌اکسید استفاده شده، بدون تغییر هیچ یک از خواص فیلم آنها اشاره کرد. با وجود این، از معایب این تغلیظ‌کننده‌ها قیمت بالای آنهاست [۵،۶]. در تغلیظ‌کننده نوع آخر، گروه آبگریز معمولاً با واسطه گروه عاملی یورتان به دو انتهای زنجیر متصل شده و اصطلاحاً به آن تغلیظ‌کننده یورتانی (HEUR) اطلاق می‌شود [۵،۷،۹،۱۰]. شیوه تغلیظ‌کنندگی در این نوع پلیمرها، تجمع گروه‌های آبگریز، تشکیل کولنی‌های میسلی و در نهایت تشکیل ساختار شبکه‌ای گسترده در سامانه است [۲،۱۰،۱۱]. این شیوه تجمع با مشخصات رئولوژیکی شناسایی می‌شوند. نقش گروه اتصال‌دهنده و تعداد گروه‌های آبگریز (عدد تجمعی) در میسل و تجمع مولکولی، از یکدیگر جدا نیستند. بررسی خواص رئولوژیکی HEUR نشان داد، این پلیمر به دلیل داشتن گروه‌های تجمعی در برابر کرنش برشی و تنش برشی مقاومت بیشتری نشان می‌دهد. این موضوع به غلظت، وزن مولکولی و

چگالی گروه‌های تجمعی وابسته است. همچنین مطالعات انجام شده نشان داد، این پلیمرها خواص ژل‌گرایی دارند و در اثر اعمال برش گرانی‌تری آنها کاهش می‌یابد [۱۲،۱۳]. احتمال نزدیک شدن زنجیرها به گروه عاملی یورتان، پیش از اتصال گروه آبگریز به دو انتهای آن، باعث تغییر توزیع وزن مولکولی در محصول تولید شده می‌شود [۱]. در این پژوهش، کوپلیمر جدیدی مشابه کوپلیمر HEUR با نام پلی(اکسی-۲،۱-اتان دی‌ال)- $\alpha$ - (نونادکانامید)- $\omega$ - (نونادکانامید) با میانگین وزن مولکولی ۲۰۰۰۰ دالتون سنتز شد. در این کوپلیمر، از اتصال‌دهنده آمیدی با گروه انتهایی  $R=C_{18}$ ، به‌جای یورتان در انتهای زنجیر ( $R=C_{16}$ ) پلی‌اتیلن اکسید استفاده شد. سنتز این کوپلیمر در سه مرحله انجام شد. در مرحله اول، توسیل پلی‌اتیلن گلیکول و در مرحله دوم در اثر واکنش جانشینی، پلی‌اتیلن گلیکول دی‌آمین به‌دست آمد [۵،۹]. در مرحله آخر نیز محصول اصلی پلی(نونادکانامید - کو- اتیلن گلیکول)، POER، از واکنش محصول مرحله دوم یعنی پلی(اتیلن اکسید دی‌آمین)، POEA، با نونادکانوبیل کلرید سنتز شد. گروه آمیدی نسبت به آبکافت مقاوم است و به افزایش پایداری زنجیر پلی‌اتیلن اکسید می‌افزاید. با توجه به این مزیت و حذف گروه اتصال‌دهنده یورتانی، نزدیک شدن زنجیرهای درشت مولکولی امکان‌پذیر است و وزن مولکولی تغلیظ‌کننده تجمعی در محلول، افزایش می‌یابد. بنابراین انتظار می‌رود، تغلیظ‌کننده تجمعی با گروه‌های آمیدی، مدل خوبی برای مطالعه اثر گروه‌های آب‌گریز در تغلیظ‌کنندگی و خواص مطلوب و بهینه رئولوژیکی رنگ لاتکس و سایر کاربردهای صنعتی آن باشد [۱]. با توجه به مزایای ذکر شده و نیز از آنجا که تغلیظ‌کننده تجمعی با گروه آمیدی با ۱۹ کربن در زنجیر اصلی، تاکنون سنتز نشده است، این پژوهش برای بررسی خواص رئولوژی پلیمر مدنظر انجام شد.

## تجربی

## مواد

پلی‌اتیلن گلیکول با وزن مولکولی  $g/mol$  ۲۰۰۰۰ و نونادکانوبیلک اسید از شرکت Fluka و تولون، دی‌اتیل اتر، سدیم هیدروکسید، پیریدین، بنزن و کلسیم کلرید از شرکت Merck تهیه شد. گاز آمونیاک با خلوص ۹۰٪ به شکل سیلندر تهیه شد.

## دستگاه‌ها

دستگاه GC-Mass مدل Star 3400 CX برای اطمینان از خلوص مواد

پاراتولوئن سولفونیل کلرید و پلی اتیلن گلیکول نشان می دهد.

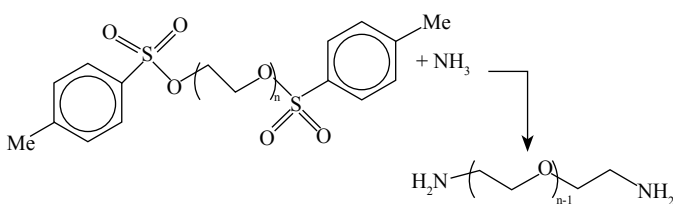
### تهیه پلی اتیلن گلیکول دی آمین (POEA)

بالن دودخانه مجهز به همزن و یک صفحه اسفنجی انتخاب شد. صفحه اسفنجی برای پخش گاز آمونیاک ورودی از پایین بالن و افزایش سطح تماس مواد است. بالن داخل حمام یخ و آب برای کنترل دمای مخلوط واکنش در  $0^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. سپس،  $4\text{ g}$  توسیل پلی اتیلن گلیکول حل شده در  $100\text{ mL}$  مخلوط تولوئن - پیریدین (۱:۱) به بالن اضافه شد. پس از رسیدن دمای محتویات بالن به دمای حمام ( $0^{\circ}\text{C}$ )، گاز آمونیاک به وسیله لوله جانبی از کف بالن وارد شد تا در حباب ساز پخش شود. پخش گاز در تمام مدت واکنش ( $105\text{ min}$ ) ادامه یافت.

مخلوط واکنش پس از این مدت به درون ظرف تبخیرکن چرخان منتقل شد. ابتدا گاز آمونیاک محلول در آن به وسیله این تبخیرکن در خلأ ملایم و دمای  $0^{\circ}\text{C}$  تصعید شد. سپس، دمای حمام تبخیرکن تا  $25^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت. تبخیر حلال مخلوط واکنش در این دما تحت خلأ ( $30\text{ mmHg}$ ) تا دست یابی به یک مایع گرانو غلیظ در ته ظرف ادامه یافت. به مایع گرانو، مقدار  $100\text{ mL}$  دی اتیل اتر اضافه شد. رسوب حاصل چند مرتبه در مقدار جزئی مخلوط تولوئن و پیریدین (۱:۱) حل و عمل رسوب گیری تکرار شد. در نهایت، رسوب حاصل با استفاده از یک اتوکلاو در خلأ و در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  خشک شد (بازده  $90\%$ ). طرح ۲ واکنش سنتز پلی اتیلن گلیکول دی آمین را از توسیل پلی اتیلن گلیکول نشان می دهد.

### سنتز نوناد کائونیک کلرید از نوناد کائونیک اسید (واکنش جانبی)

عدم دست یابی به نوناد کائونیک کلرید و قیمت بسیار زیاد آن، محرک سنتز این ماده از اسید مربوط آن بود. بر این اساس از یک بالن  $50\text{ mL}$  کاملاً خشک، مجهز به چگالنده استفاده شد. بخش بالای چگالنده با تله جاذب گاز مسدود شد.  $1\text{ g}$  از نوناد کائونیک اسید داخل بالن ریخته شد. سپس،  $0.41\text{ g}$  از تیونیل کلرید به آرامی به اسید اضافه شد. این واکنش بسیار حساس است و کمترین مقدار رطوبت باعث از بین رفتن تیونیل کلرید می شود. بالن در یک حمام آب گرم ( $70^{\circ}\text{C}$ )



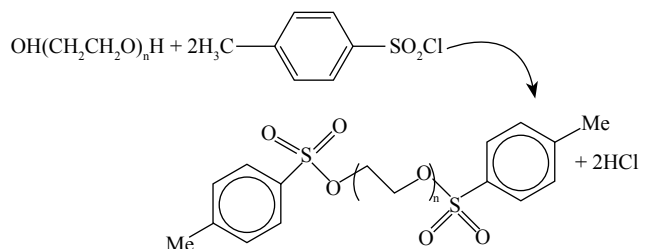
طرح ۲- واکنش سنتز POEA از Ts-POE.

اولیه و اطمینان از دست یابی به خلوص محصولات نوناد کائونیک کلرید و تعداد اجزای تشکیل دهنده ماده اولیه و دستگاه رئومتر Physica برای اندازه گیری خواص گرانو و کشسانی پلی اتیلن گلیکول، (PEO) و محصول POER استفاده شد. دستگاه GPC مدل Agilent GPC - addon برای تعیین میانگین وزن مولکولی کوپلیمر سنتز شده در مرحله نهایی به کار گرفته شد. برای تعیین وزن مولکولی مواد اولیه و محصول هر مرحله نیز از گرانروی سنج استوالد استفاده شد.

### روش ها

#### سنتز توسیل پلی اتیلن گلیکول (Ts-PEO)

برای سنتز محصول مرحله اول از بالن دو دهانه مجهز به چگالنده و همزن شیشه ای با تیغه پلیمری در حمام آب  $45^{\circ}\text{C}$  استفاده شد.  $100\text{ mL}$  محلول  $2/5 \times 10^{-2}\text{ g/mL}$  پلی اتیلن گلیکول ( $M_w = 20000\text{ g/mol}$ ) در حلال تولوئن به بالن اضافه شد. گاز نیتروژن از دهانه دیگر بالن با لوله شیشه ای وارد محلول شد. ورود و خروج گاز باید با مشاهده حباب درون مخلوط واکنش همراه باشد. گاز هیدروژن کلرید به عنوان محصول فرعی آزاد شده، با شیلنگ از انتهای چگالنده به درون ظرف حاوی گلیسرین هدایت شد تا در آنجا جذب شود. مقدار  $40$  برابر مولی اضافی از پاراتولوئن سولفونیل کلرید در  $10\text{ mL}$  تولوئن خشک حل شد. محلول حاصل به محتویات در حال هم خوردن بالن اضافه شد. مدت زمان انجام این واکنش برای حصول ماده مدنظر  $4\text{ h}$  است. پس از آن ظرف واکنش از حمام خارج و با تبخیرکن چرخان در دمای  $45^{\circ}\text{C}$ ، حلال اضافی آن تا تبدیل محصول به مایع ژل مانند ادامه یافت. به این مایع بسیار غلیظ یا محصول مرحله اول، دی اتیل اتر اضافه شد تا مقدار اضافی پاراتولوئن سولفونیل کلرید و باقی مانده حلال خارج شود. پس از رسوب دهی و صاف کردن آن، محصول در دمای  $45^{\circ}\text{C}$  در خلأ خشک شد. محصول به دست آمده (Ts-PEO) به حالت پودر سفید رنگ جدا شد. گرانروی محتویات بالن در طول انجام واکنش ثابت باقی ماند. اندازه گیری گرانروی طی واکنش برای اطمینان از عدم تخریب زنجیر، طی شرایط انتخابی واکنش است. طرح ۱ واکنش سنتز توسیل پلی اتیلن گلیکول را از



طرح ۱- واکنش سنتز توسیل پلی اتیلن گلیکول (Ts-PEO).

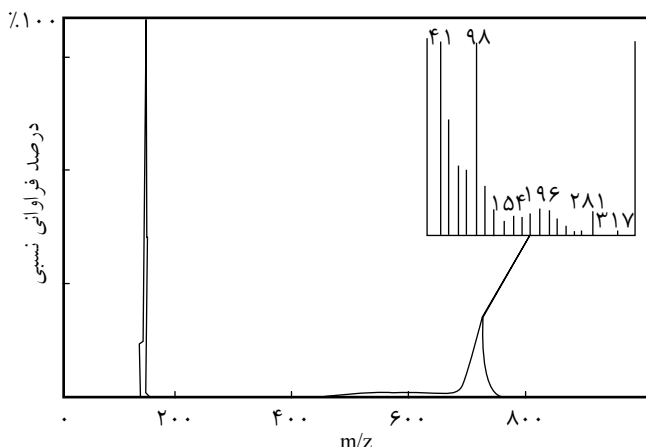
گرانروی سنج استوالد به دست آمد [۱۴].

## نتایج و بحث

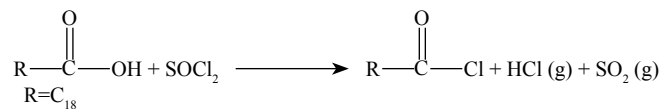
تغلیظ‌کننده پلی(نونادکانامید-کو-اتیلن گلیکول) در سه مرحله سنتز شد و نتایج آن از نظر روند و مقدار انجام مراحل، با روش‌های گرانروی سنجی، رنگ‌نگاری ژل تراوایی و مطالعات رئولوژیکی بررسی شد. در واکنش جانبی تولید نونادکانوئیل کلرید (یکی از واکنش‌دهنده‌ها) از نونادکانوئیک اسید، از محصول، طیف GC-Mass گرفته شد (شکل ۱). شرایط مؤید انجام واکنش کلی ماده اولیه نونادکانوئیک اسید در واکنش جانبی الکترون‌دوستی است. قله‌های این طیف نشان‌دهنده ساختار محصول بود. در ناحیه  $m/z$  ۳۱۷ یک قله بسیار ضعیف ظاهر شده است که مربوط به یون مولکولی مادر است. پیک در ناحیه  $m/z$  ۲۸۱ جدا شدن یک اتم کلر را از مولکول مادر نشان می‌دهد. دمای ذوب  $28^{\circ}\text{C}$  برای محصول به دست آمد.

از آنجا که پایداری زنجیر اصلی اهمیت بسیاری دارد و با توجه به شرایط دمایی موجود در مرحله دوم این آزمایش، احتمال شکست در این مرحله بیشینه است. برای جلوگیری از تخریب زنجیر اصلی طی سنتز POER (مرحله دوم سنتز POEA) واکنش در دمای  $0^{\circ}\text{C}$  انجام شد. کنترل احتمال شکست و تخریب زنجیر به کمک گرانروی سنج استوالد انجام شد. با برون‌یابی مقادیر گرانروی کاهش‌یافته دو ماده POEA و PEO در غلظت صفر، افزایش گرانروی ذاتی ماده POEA نسبت به PEO اثبات شد (شکل ۲) که با آنچه در مرجع ۱ ارائه شده است، مطابقت دارد.

با توجه به مرجع [۵]، از جمله راه‌های کنترل شکست زنجیر پلی(اتیلن گلیکول) گرانروی سنجی محلول در هر مرحله و سپس



شکل ۱- طیف GC-MS نونادکانوئیل کلرید.



طرح ۳- واکنش شیمیایی سنتز نونا دکانوئیل کلرید از نونادکانوئیک اسید.

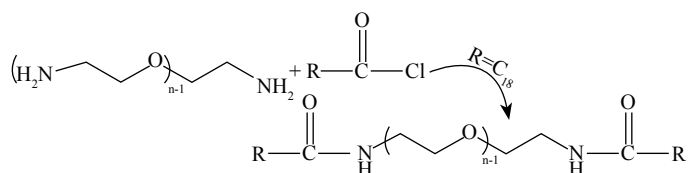
قرار داده شد. واکنش در مدت ۱۵۰ min کامل شد. پس از این مدت، محصول به وسیله ستون تقطیر تحت خلأ در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  خالص‌سازی شد. محصول به دست آمده بلافاصله برای مرحله بعد استفاده شد. طرح ۳ روش سنتز این ماده را نشان می‌دهد.

## سنتز نونادکانامید پلی اتیلن گلیکول (POER)

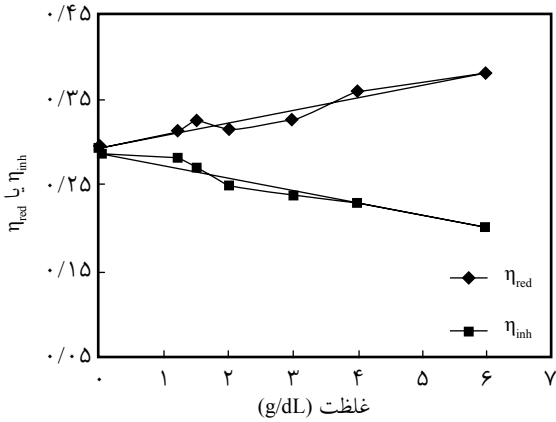
درون یک بالن دودهانه، مجهز به یک چگالنده که در دهانه انتهایی آن یک لوله کلسیم کلرید جاسازی شده است، مقدار  $0.2\text{ g}$  نونادکانوئیل کلرید در  $30\text{ mL}$  مخلوط حلال بنزن - پیریدین (۱:۱) ریخته شد. سپس، محصول مرحله دوم در  $100\text{ mL}$  مخلوط حلال بنزن - پیریدین (۱:۱) حل و به تدریج (مدت ۱۰ min) به بالن اضافه شد. محتویات بالن پس از افزایش کامل محلول، در دمای ( $60^{\circ}\text{C}$ ) به مدت ۳ h هم‌زده شد. پس از آن محتویات بالن، به بالن دستگاه تبخیرکن چرخان منتقل و حلال در خلأ تبخیر شد. تبخیر تا دستیابی به مایع گرانرو در ته بالن ادامه یافت. محصول POER مانند روش پیشین رسوب‌گیری و خشک شد (بازده ۹۰٪). دستگاه رنگ‌نگار ژل تراوایی کالیبره شده با پلی‌استیرن استاندارد برای اندازه‌گیری پلی‌مولکولاریته محصول مرحله دوم در حلال کلروفرم استفاده شد. طرح ۴ واکنش سنتز محصول نهایی را از پلی اتیلن اکسید دی‌آمین نشان می‌دهد.

## تهیه محلول‌های مورد نیاز برای اندازه‌گیری گرانروی دو ماده POEA و PEO

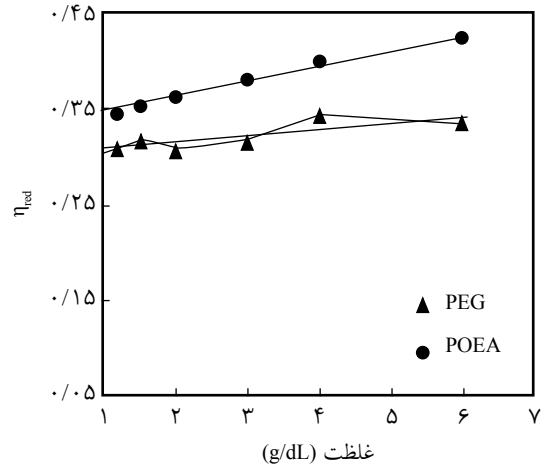
در این آزمایش برای حصول اطمینان از عدم تخریب در طول زنجیر اصلی، طی انجام آزمایش محصول در هر مرحله کنترل شد. بر این اساس نمونه‌هایی از مواد POEA و PEO در غلظت‌های متفاوت تهیه شد. بدین ترتیب که مقدار  $6\text{ g}$  پلی اتیلن اکسید در  $100\text{ mL}$  آب حل شد. سپس،  $10\text{ mL}$  از محلول داخل پنج ارلن ریخته و به هر یک به ترتیب ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و  $40\text{ mL}$  از حلال اضافه شد. همین عمل برای POEA نیز انجام شد. گرانروی این محلول‌ها، با استفاده از



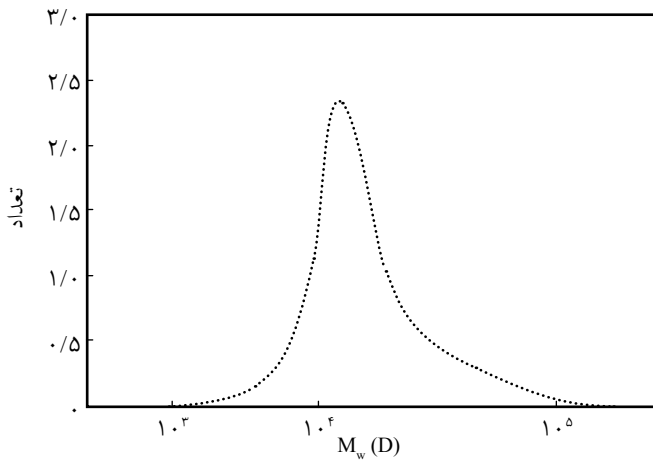
طرح ۴- واکنش شیمیایی سنتزی POER از POEA.



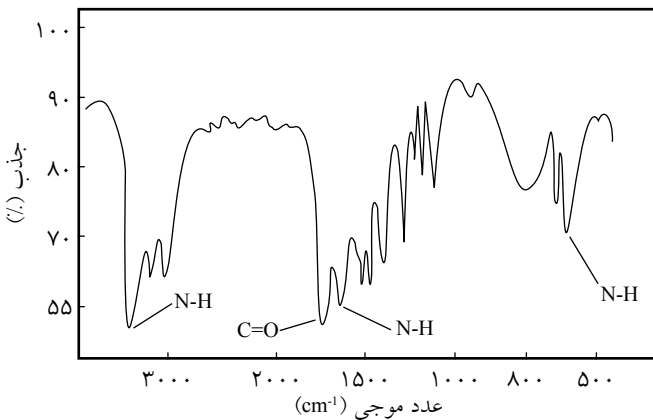
شکل ۴- تغییرات گرانروی کاهش یافته و گرانروی درونی PEO بر حسب غلظت محلول.



شکل ۵- مقایسه منحنی گرانروی کاهش یافته PEOA و PEO.



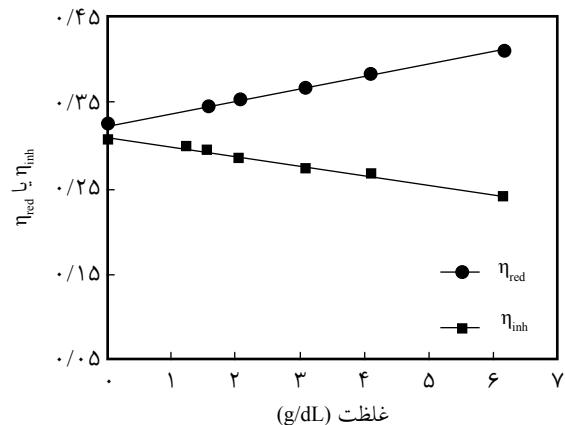
شکل ۶- رنگ نگار ژل تراوی POER.



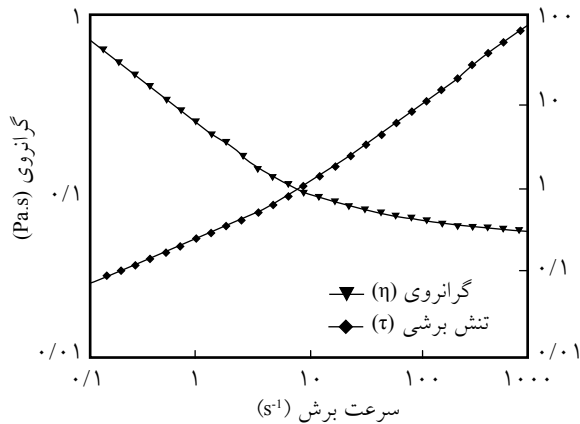
شکل ۷- طیف FTIR محصول نهایی (POER).

با توجه به داده های به دست آمده از روش مشابه برای پلیمر با انتهای یورتانی (HEUR) مشخص شد، شکست و تخریب زنجیر در طول آزمون تحت کنترل بوده است. برای نشان دادن تبدیل گروه آمینی

اندازه گیری وزن مولکولی است. با اندازه گیری گرانروی کاهش یافته ( $\eta_{red}$ ) و گرانروی درونی ( $\eta_{inh}$ )، گرانروی ذاتی  $[\eta]$  برای دو ماده PEO و POEA معین شد (شکل های ۳ و ۴). پس از تعیین گرانروی ذاتی  $[\eta]$ ، به کمک رابطه مارک-هوینگ-ساکورادا ( $\eta = KMv^a$ ) مقادیر  $K$  و  $a$  ( $K=12/5 \times 10^{-5}$  و  $a=0.78$ )، مقدار  $M_v$  برای POEA، ۲۱۶۵۰ دالتون و برای PEO، ۱۹۹۷۲ دالتون محاسبه شد. همان طور که مشاهده می شود، وزن مولکولی برای POEA و PEO تقریباً نزدیک به یکدیگر است. این موضوع نشان می دهد، در طول واکنش وزن مولکولی ثابت باقی مانده و تخریبی در اندازه زنجیر پلیمر رخ نداده است. وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی POER سنتزی به کمک رنگ نگار GPC، ۲۰۳۲۰ دالتون گزارش شد (شکل ۵). در ضمن به کمک این دستگاه، ضریب توزیع وزن مولکولی ۱/۰۶ به دست آمد. با توجه به وزن مولکولی به دست آمده و مقایسه آن با وزن مولکولی و چندتوزیعی ماده اولیه PEO و



شکل ۸- تغییرات گرانروی کاهش یافته و گرانروی درونی POEA بر حسب غلظت محلول.



شکل ۸- منحنی جریان و گرانیوی محلول ۱۰٪ POER.

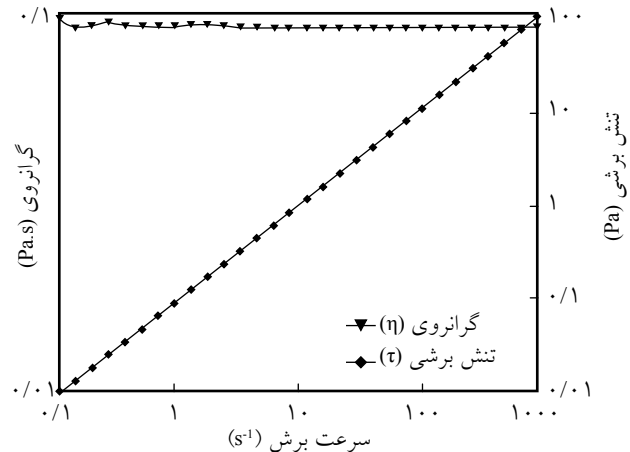
طبق مرجع ۵، روی ماده سنتزی POER انجام شد. نتایج در شکل ۸ نشان می‌دهد، تنش تسلیم محلول POER نسبت به تغلیظ‌کننده یورتانی کمتر است.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، روشی سه مرحله‌ای برای سنتز کوپلیمر جدید پلی(نونادکانامید-کو-اتیلن گلیکول) با میانگین وزن مولکولی ۲۰۰۰۰ دالتون ارائه شد. سنتز این ماده از دو دیدگاه تخریب زنجیر و تبدیل دو گروه هیدروکسیل انتهایی به دو گروه آمیدی با اتصال گروه آبگریز RNHCO و  $R=C_{18}$ ، مطالعه شد. مشاهده شد که روش به کار گرفته شده راهی جدید برای تولید تغلیظ‌کننده تجمعی با گروه‌های اتصال‌دهنده آمیدی در وزن مولکولی مدنظر است. از این تغلیظ‌کننده می‌توان به جای تغلیظ‌کننده‌های یورتانی استفاده کرد با این تفاوت که تنش تسلیم محلول این تغلیظ‌کننده در آب بسیار کمتر از تنش تسلیم تغلیظ‌کننده یورتانی است. کاربرد این ترکیب در گراند کردن رنگ‌های لاتکس، تشکیل فیلم پایدار و براق و مقاوم کردن آن در برابر برش است تا از ریزش سریع و جمع شدن رنگ بر سطح مدنظر جلوگیری شود. همچنین، از سایر کاربردهای این نوع تغلیظ‌کننده می‌توان به استفاده از آن در صنایع داروسازی، کرم‌های آرایشی بهداشتی و در صنایع غذایی اشاره کرد.

### مراجع

1. Bazaz A.R., *Syntheses and Rheological Properties of Heptadecanamide*, PhD Thesis, University of Bristol, Joanne, 1994.
2. Yekta A., Duhamel J., Adiwidjaja H., Brochard P., and Winnik M. A., Association Structure of Telechelic Associative Thicken-



شکل ۷- منحنی جریان و گرانیوی محلول ۱۰٪ PEO.

به گروه آمیدی از طیف‌سنجی FTIR کمک گرفته شد (شکل ۶). در طیف FTIR، جذب در ناحیه  $3250 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسانات کششی گروه N-H،  $1680-1640 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه کربونیل،  $1640-1620 \text{ cm}^{-1}$  نوسانات خمشی گروه N-H و  $750-650 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به خمش خارج از صفحه N-H است. این طیف مؤید تشکیل محصول مدنظر است.

### مشخصات رئولوژیکی

با توجه به مرجع ۶، منحنی جریان محلول PEO نشان داد که این محلول در آب تشکیل سیالی نیوتونی می‌دهد (شکل ۷). در این سیالات با گذشت زمان و تغییر جریان برش، تغییری در مقدار گرانیوی مشاهده نمی‌شود، ولی تنش برشی آن به شکل خطی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، منحنی جریان POER تشکیل سیال غیرنیوتونی را نشان می‌دهد. تشکیل محلول غیرنیوتونی تأکیدکننده انجام واکنش مرحله سوم و تشکیل محصول نهایی، POER است. همچنین، با افزایش سرعت برش در محلول POER، گرانیوی سامانه کاهش یافت (شکل ۸). به عبارت دیگر، مطابق با مراجع [۵،۱۲] سامانه ژل‌گرا به دست آمده است. تنش برشی این تغلیظ‌کننده پلیمری در جریان برش افزایش می‌یابد، در حالی که مقدار گرانیوی آن کاهش می‌یابد. این ویژگی پلیمر سنتزی کاملاً شبیه تغلیظ‌کننده‌های یورتانی است، با این تفاوت که در تغلیظ‌کننده‌های یورتانی مقدار تنش برشی و نیز گرانیوی، بیشتر از تغلیظ‌کننده‌های آمیدی است. مطالعات رئولوژیکی

- ers in Water, *Langmuir*, **9**, 881-883, 1993.
3. Feng Y., Billon L., Grassl B., Bastiat G., Borisov O., and Francois J., Hydrophobically Associating Polyacrylamides and their Partially Hydrolyzed Derivatives Prepared by Post-modification, *Polym. Sci.*, **46**, 9283-9295, 2005.
  4. Safa F., *Micelles in Chemistry*, Islamic Azad University of Rasht, Rasht, 58-94, 2006.
  5. Jenkins R.D., *The Fundamental Thickening Mechanism of Associative Polymers in Latex Systems*, PhD Thesis, University of Leigh, 1990.
  6. Zhang L.M., Cellulosic Associative Thickeners, *Carbohydr. Polym. Sci.*, **45**, 1-10, 2001.
  7. Birlly W., Haworth B., and Batchelor J., *Physics of Plastics Processing Properties and Materials Engineering*, Hanser, New York, Barcelona, 16-18, 65-67, 1991.
  8. Karlson L., Joabsson F., and Thuresson K., Phase Behavior and Rheology in Water and in Model Paint Formulations Thickened with HM-EHEC: Influence of the Chemical Structure and the Distribution of Hydrophobic Tails, *Carbohydr. Polym.*, **41**, 25-35, 2000
  9. Barmar M., Kaffashi B., and Barikani M., Investigating the Uni-HEUR Thickener Performance Considering Hydrophilic Segment Length, *Colloid Polym. Sci.*, **364**, 105-108, 2010.
  10. Emmons W.E. and Stevens T.E., Polyurethane Thickeners in Latex Composition, *US Pat. 4079028*, 1978.
  11. Flory P.G., *Principle of Polymer Chemistry*, Cornel University, Oxford, 3rd ed., 30-62, 1975.
  12. Kastner U., The Impact of Rheological Modifiers on Water-Borne Coatings, *Colloid. Surfac. Polym. Sci.*, **183-185**, 805-821, 2001.
  13. Annable T., Buscall R., Etteae R., and Whittlestone D., *The Rheology of Solution of Associating Polymers: Comparison of Experimental Behavior with Transient Network Theory*, Society of Rheology, 695-726, 1993.
  14. Furukawa J.I., *Physical Chemistry of Polymer Rheology*, Kyoto, Japan, 2nd ed., 606-8501, 2002.