



مطالعه و بررسی رفتار غلظت‌دهنده‌های همگرای پلی‌یورتانی با طول قسمت آبدوست مناسب

محمد بَرَمَر^{۱*}، مهدی باریکانی^۲

۱- استادیار، گروه پلی‌یورتان، الیاف و نانوپلیمرها، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۲- استاد، گروه پلی‌یورتان، الیاف و نانوپلیمرها، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۱۱/۵ تاریخ پذیرش: ۸۷/۱۲/۲۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۸۷/۱۲/۲۸

چکیده

یکی از اعضای مهم غلظت‌دهنده‌های همگرا، غلظت‌دهنده‌های پلی‌یورتانی می‌باشند. این مواد دارای یک بدنه آبدوست با دو سر آبگریز هستند. به منظور بررسی اثر طول قسمت آبدوست بر عملکرد غلظت‌دهنده‌های همگرای پلی‌یورتانی، ابتدا اثر وزن مولکولی پلی‌اتیلن گلیکول مورد بررسی قرار گرفت و مقدار بهینه مشخص شد. سپس با استفاده از این مقدار بهینه، مناسبترین نسبت مولی گروه‌های ایزوسیانات به گروه‌های هیدروکسیل در ساخت غلظت‌دهنده پلی‌یورتانی مشخص گردید. با استفاده از این نتایج، یک غلظت‌دهنده با ساختار بهینه سنتز گردید و عملکرد این غلظت‌دهنده مدل در آب و یک رزین پایه آبی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. غلظت‌دهنده ساخته شده بازده غلظت‌دهندگی بسیار خوبی از خود نشان داد. واژه‌های کلیدی: غلظت‌دهنده، همگرا، پلی‌یورتانی، آبدوست، رزین پایه آبی.

Study on the Behavior of Associative Polyurethane Thickener with Suitable Hydrophilic Segment Length

M. Barmar*, M. Barikani

Department of Polyurethane, Fibers & Nanopolymers, Faculty of Science Iran Polymers and Petrochemicals Institute,
P.O. Box 14965/115, Tehran, Iran

Abstract

Polyurethane thickeners are important member of associative thickeners group. The structures of these materials consist of a hydrophilic segment with hydrophobic end segments. Firstly, the effect of polyethylene glycol molecular weight was studied to investigate the influence of hydrophilic segment on performance of polyurethane thickeners. Then, the optimum molar ratio of OH/NCO was obtained for synthesizing of the thickeners. Finally the model thickener was prepared with the suitable structure. The performance of the synthesized associative thickener was studied in water and a water-based resin. The associative thickener model showed very good thickening efficiency. *J. Color Sci. Tech.* 2(2009), 249-255. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keywords: Thickener, Associative, Polyurethane, Hydrophile, Water-based resin.

۱- مقدمه

خواص رنگ از قبیل ته‌نشینی، تشکیل فیلم، هم‌ترازی^۱، شره کردن فیلم روی سطوح عمودی^۲ و جمع شدگی فیلم، roller pick up، تحت رفتار رئولوژیکی و چگونگی وابستگی گرانیوی به زمان و سرعت برشی رنگ می‌باشند. بنابراین تنظیم گرانیوی و رفتار رئولوژیکی پوشش‌های مختلف از نوع لاتکسی امر بسیار مهمی می‌باشد.

پوشش‌های بر پایه آب به علت سهولت استفاده، خطرات آتش سوزی کمتر و سهولت مصرف و نیز راحتی تمیز کردن تجهیزات از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشند. در پوشش‌های بر پایه حلالی به دلیل گرانیوی بودن رزین، با تغییرات غلظت رزین می‌توان به گرانیوی دلخواه رسید، ولی در سیستم‌های پوشش‌های بر پایه آبی، برای به دست آوردن گرانیوی بالا که اجزاء رنگ را در حالت همگن نگهدارد، نیاز به تغلیظ کننده می‌باشد [۱].

غلظت دهنده‌ها بر اساس مکانیسم غلظت‌دهندگی به دو گروه همگرا و غیرهمگرا تقسیم می‌گردند. ساختار غلظت‌دهنده‌های همگرا شامل یک بدنه آبدوست با سرهای آبگریز می‌باشد. زمانی که این مواد در داخل آب قرار می‌گیرند، قسمت‌های آبدوست تمایل به حل شدن در آب را دارند، در حالی که قسمت‌های آبگریز به سمت هم جذب می‌شوند. به دلیل این تفاوت رفتاری مایسل‌هایی در سیستم تشکیل می‌گردد. بعضی از زنجیره‌ها نیز مابین این مایسل‌ها قرار می‌گیرند و حالت یک پل را بازی می‌کنند. ابعاد این مایسل‌ها و نیز تعداد زنجیره‌هایی که ما بین آنها قرار می‌گیرد، بر روی بازده غلظت دهنندگی این مواد مؤثر می‌باشند. ولی مکانیسم اصلی غلظت‌دهندگی، در غلظت‌دهنده‌های غیرهمگرا، بر اساس تورم مولکول‌های پلیمری غلظت‌دهنده و گره‌های مولکولی بین زنجیره‌ها می‌باشد. بنابراین، در این مواد وزن مولکولی پلیمر نقش اساسی در بازده غلظت‌دهندگی دارد [۲].

غلظت‌دهنده‌های پلی‌یورتانی، جزء گروه غلظت‌دهنده‌های همگرا می‌باشند. ساختار این مواد، همچون سایر غلظت‌دهنده‌های همگرا از یک بدنه آبدوست و انتهای آبگریز تشکیل شده است. در ساخت غلظت‌دهنده‌های پلی‌یورتانی از پلی‌ال پلی‌اتیلن‌گلیکول استفاده می‌گردد. دلیل استفاده از این پلی‌ال ایجاد قسمت آبدوست در

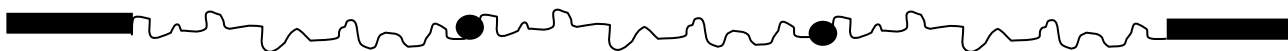
غلظت‌دهنده پلی‌یورتانی است. برای ساخت این مواد از دو روش استفاده می‌شود. در روش اول گروه آبگریز که شامل یک گروه عاملی هیدروکسیل است، طی واکنش با گروه‌های NCO انتهایی پیش پلیمر تشکیل شده در مرحله اول، به زنجیره آبدوست استخلاف می‌گردد. ولی در روش دوم گروه آبگریز که شامل یک گروه عاملی ایزوسیانات می‌باشد، طی واکنش با گروه‌های عاملی هیدروکسیل انتهایی پلی‌ال، به طور مستقیم به زنجیره آبدوست پلی‌ال استخلاف می‌گردد. غلظت‌دهنده‌هایی که با روش اول ساخته می‌شوند، غلظت‌دهنده رشد مرحله‌ای یافته (S-G HEUR) و غلظت‌دهنده‌هایی که با روش دوم تهیه می‌گردند، غلظت‌دهنده‌های با توزیع وزن مولکولی نسبتاً باریک (Uni-HEUR) نامیده می‌شوند [۳]. در شکل ۱ به طور شماتیک ساختار این مواد نشان داده شده است.

در دهه اخیر کارهای تحقیقاتی زیادی بر روی غلظت دهنده‌های پلی‌یورتانی صورت پذیرفته است [۱۰-۴]. این مطالعات شامل بررسی رفتارهای رئولوژیکی و مدل کردن آنها و نیز اثر مواد کاهش‌دهنده کشش سطحی مختلف بر بازده غلظت دهنندگی این مواد بوده است. یکی دیگر از موضوعات مورد علاقه بررسی اثر ساختار غلظت دهنده‌ها بر رفتار آنها می‌باشد [۱۱، ۱۲]. در یک کار تحقیقاتی [۱۳] اثر وزن مولکولی پیش پلیمر بر روی رفتار غلظت دهنده‌های پلی‌یورتانی رشد مرحله‌ای یافته مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین اثر وزن مولکولی پلی‌اتیلن‌گلیکول بر عملکرد غلظت‌دهنده با توزیع وزن مولکولی نسبتاً باریک [۱۴] بررسی گردیده و مشخص شده است که در یک نسبت طول قسمت آبدوست به طول قسمت آبگریز خواص غلظت‌دهنده بهینه می‌گردد.

در این تحقیق، با استفاده از پلی‌اتیلن‌گلیکول‌های با درجه صنعتی با اوزان مولکولی مختلف ساخت کشور، چندین غلظت‌دهنده مدل ساخته شد و اثر طول قسمت آبدوست بر عملکرد غلظت دهنده رشد مرحله‌ای یافته مورد مطالعه قرار گرفته است. پس از مشخص شدن ساختار بهینه، عملکرد غلظت دهنده مدل در یک رزین پایه آبی ساخت داخل ارزیابی شده است.

1- Leveling

2- Saging



شکل ۱: ساختمان مولکول‌های HEUR که در آن قسمت موجی شکل مربوط به زنجیره پلی‌اتیلن‌گلیکول و قسمت‌های دایره‌ای مربوط به اتصالات یورتانی و دمبل‌های انتهایی مربوط به گروه‌های آبگریز می‌باشد.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد شیمیایی و وسایل

برای ساخت نمونه‌های غلظت‌دهنده از پلی اتیلن گلیکول‌های با وزن مولکولی متفاوت ساخت شرکت کیمیاگران امروز استفاده شد. مشخصات این مواد در جدول ۱ آمده است. همچنین از دی ایزوسیانات دی سیکلو هگزیل متان دی ایزوسیانات ($H_{12}MDI$) ساخت شرکت مرک استفاده گردید. با توجه به کاربرد غلظت‌دهنده‌های یورتانی در سیستم‌های رنگ و رزین، استفاده از ترکیبات سیر شده به منظور اجتناب از هرگونه تغییر رنگ در حین سرویس، ضروری می‌باشد. الکل یک عاملی دودسیل الکل (مرک) نیز به عنوان عامل آبریز استفاده گردید. علاوه بر مواد اصلی فوق، از دی بوتیل تین دی لوریت (فلوکا) و حلال‌های صنعتی تترا هیدرو فوران، تولوئن و اتر نفتی شرکت پارس شیمی استفاده شد.

از دستگاه مادون قرمز تبدیل فوریه مدل Bruker-IFS 48 برای تایید ساختار غلظت‌دهنده استفاده شد. برای بررسی اولیه گرانیروی از ویسکومتر بروکفیلد مدل Pro RVDV-II+ استفاده گردید. همچنین مطالعات رئومتر توسط رئومتر مخروط صفحه مدل Paar MCR 300 Physica انجام پذیرفت. قطر صفحه و مخروط ۵۰ mm و زاویه آن 2° بود. همچنین فاصله نقطه هرم مخروط از صفحه پایینی آن ۰,۰۵۳ بود.

وزن مولکولی غلظت‌دهنده پلی‌یورتانی سنتز شده با روش GPC تعیین گردید. دستگاه مورد استفاده شامل پمپ مدل واترز C ۱۵۰ بود. فاز متحرک حلال تترا هیدروفوران (THF) بود که با سرعت ۱,۵ ml/min جریان داشت. ستون‌های مورد استفاده نیز از نوع استایراژل (Styragel) HR3 و HR4 بودند. همچنین از استانداردهای پلی استایرین برای تعیین وزن مولکولی استفاده شد. زمان اجرا ۲۰ دقیقه و حجم تزریق ۵۰۰ μL بود.

۲-۲- روش کار

ابتدا تمام مواد اولیه و نیز حلال‌های مورد استفاده آب زدایی شدند. سپس از واکنش پلی اتیلن گلیکول با مقادیر اضافی دی‌ایزوسیانات، یک پیش پلیمر با گروه‌های انتهایی ایزوسیانات تشکیل گردید. این واکنش در محیط حلال THF و در حضور کاتالیزور دی‌بوتیل تین دی لوریت تحت جو نیتروژن صورت پذیرفت. بعد از گذشت یک ساعت این واکنش تکمیل شد. میزان پیشرفت واکنش با کنترل در صد ایزوسیانات طبق استاندارد ASTM D257291 انجام شد. در مرحله آخر واکنش، الکل یک عاملی دو دسیل الکل به پیش پلیمر به دست آمده اضافه گردید تا ضمن واکنش گروه هیدروکسیل الکل با گروه ایزوسیاناتی پیش پلیمر، قسمت آبریز به بدنه آبدوست پیش پلیمر

جدول ۱: مشخصات پلی‌ال‌های مورد استفاده برای ساخت غلظت‌دهنده‌های پلی‌یورتانی

مشخصات	PEG Grade		
		۳۰۰۰	۴۰۰۰
میانگین وزن مولکولی	۲۷۰۰-۳۳۰۰	۳۷۰۰-۴۵۰۰	۵۶۰۰-۷۰۰۰

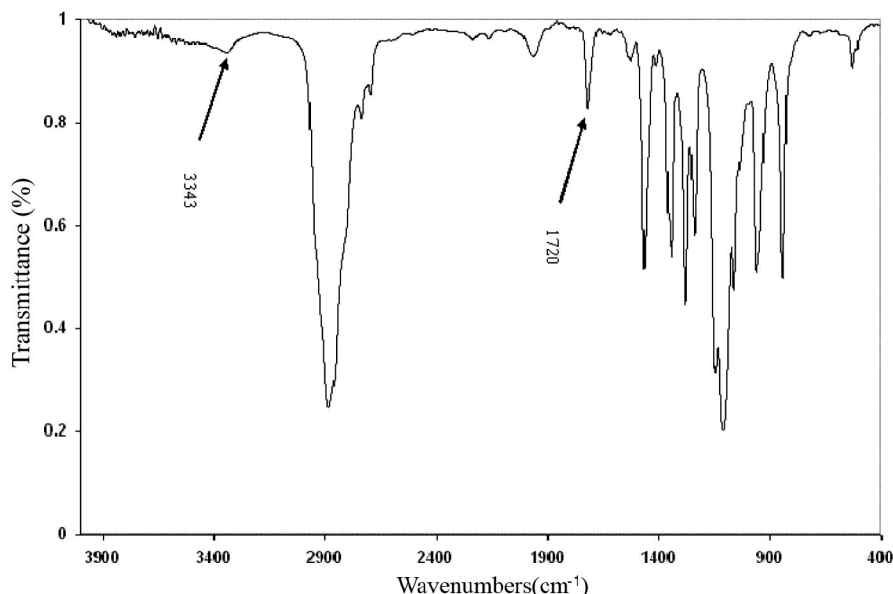
متصل و ساختار غلظت‌دهنده همگرا تشکیل شود. سپس با روش حلال و ضد حلال، غلظت‌دهنده سنتز شده به صورت خالص جداسازی شد. جزئیات بیشتر سنتز این مواد در کار قبلی گزارش شده است [۱۵].

۳- نتایج و بحث

برای اینکه اثر وزن مولکولی پلی اتیلن گلیکول بر رفتار غلظت‌دهنده‌ها مشخص گردد، ابتدا یک نسبت مولی ثابت ۰,۶۵ (OH/NCO) در نظر گرفته شد. سپس از هر یک از گریدهای پلی اتیلن گلیکول مندرج در جدول ۱، یک غلظت‌دهنده تهیه گردید. برای اطمینان از تشکیل غلظت‌دهنده از هر کدام از محصولات به دست آمده یک طیف مادون قرمز تبدیل فوریه تهیه شد. در شکل ۲ یک نمونه از این طیف‌ها مشاهده می‌گردد. عدم وجود پیک در طول موج 2270 cm^{-1} نشانگر مصرف شدن گروه‌های ایزوسیانات آزاد پیش پلیمر می‌باشد. همچنین دو پیک 1720 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل و 3343 cm^{-1} مربوط به پیوند NH پیوند یورتانی مشاهده می‌شود و این امر واکنش الکل با پیش پلیمر و تشکیل ساختار غلظت‌دهنده را تأیید می‌نماید.

پس از اطمینان از تشکیل غلظت‌دهنده، این مواد مورد بررسی کیفی قرار گرفتند. روش کار به این صورت بود که از هر کدام از غلظت‌دهنده‌های مدل یک محلول آبی شامل ۳ در صد وزنی غلظت‌دهنده پلی‌یورتانی تهیه گردید و گرانیروی آن توسط ویسکومتر به صورت کیفی تعیین گردید.

حلالیت نمونه حاوی پلی اتیلن گلیکول ۳۰۰۰ بد بود. حلالیت نمونه مربوط به پلی اتیلن ۴۰۰۰ با وجود اینکه بهتر از نمونه قبل بود، ولی به طور کلی مناسب نبود. در این میان نمونه تهیه شده از پلی اتیلن گلیکول ۶۰۰۰ کاملاً در آب حل گردید. دلیل این رفتار را می‌توان اینطور توجیه کرد که، با کم شدن وزن مولکولی پلی اتیلن گلیکول در واقع طول قسمت آبدوست کاهش می‌یابد و همین امر بر میزان کاهش حلالیت آن مؤثر است.



شکل ۲: پیک طیف‌سنجی غلظت‌دهنده پلی‌یورتانی.

حاصله، ساختار غلظت‌دهنده تهیه شده از پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰۰ و با نسبت مولی ۰,۷۲ به عنوان ساختار بهینه در نظر گرفته شد و ادامه مطالعات بر روی آن صورت پذیرفت. تمام نمونه‌ها با همین مشخصات، سنتز و مورد مطالعه قرار گرفتند.

برای اندازه‌گیری مشخصات مولکولی غلظت‌دهنده مدل بهینه، از آزمون اندازه‌گیری گرانروی آبلهود استفاده شد. در این آزمون، زمان سقوط حلال خالص و محلول‌های بسیار رقیق پلیمری در ویسکومتر آبلهود تعیین گردید و با استفاده از معادلات موجود [۱۶] گرانروی ذاتی به دست آمد. نتایج حاصل از این آزمون در جدول ۳ آمده است. همچنین وزن مولکولی این غلظت‌دهنده مدل توسط روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) اندازه‌گیری شد. بر اساس این آزمون وزن مولکولی متوسط عددی ۱۶۷۰۰ و اندیس توزیع پراکندگی ۱,۵ حاصل شد.

جدول ۳: اطلاعات مربوط به اندازه‌گیری گرانروی آبلهود غلظت‌دهنده پلی‌یورتانی.

HEUR Sample	$[\eta]_a$	$[\eta]_b$	$[\eta]_c$	$[\eta]_d$	$[\eta]$
	۰,۲۸۱	۰,۲۸۶	۰,۲۹۴	۰,۳۱۲	۰,۲۷۱

$[\eta]_a$, $[\eta]_b$, $[\eta]_c$, $[\eta]_d$, $[\eta]$ مقادیر η_{sp}/C در غلظت‌های ۰,۱، ۰,۲، ۰,۳ و ۰,۵ (g/dL) بوده و $[\eta]$ مقدار بیرون‌یابی شده η_{sp}/C در غلظت صفر می‌باشد (واحد تمامی مقادیر برحسب dL/g است).

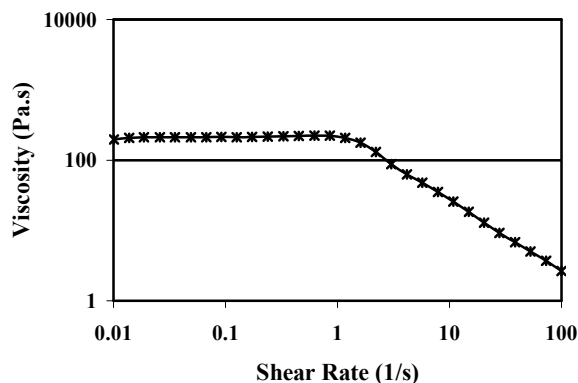
با توجه به نتایج حاصله، پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰۰ برای ساخت غلظت‌دهنده در نظر گرفته شد.

متغیر مهم دیگری که می‌تواند بر ساختار غلظت‌دهنده تأثیر بگذارد نسبت مولی پلی‌اتیلن گلیکول به دی‌ایزوسیانات می‌باشد که تأثیر مستقیمی بر طول قسمت آبدوست دارد [۱۳]. برای تعیین نسبت مولی مناسب ۵ مقدار متفاوت در نظر گرفته شده، و با استفاده از پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰۰ و نسبت‌های مولی مذکور پنج غلظت‌دهنده سنتز گردید. مقادیر گرانروی محلول‌های آبی حاوی ۳٪ وزنی نمونه‌های تهیه شده در جدول ۲ ارائه شده است.

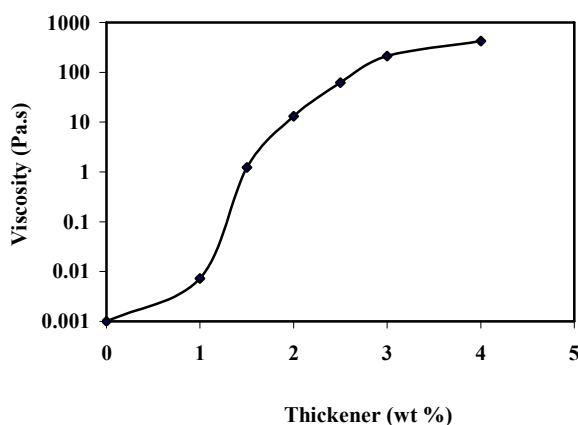
همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، نمونه سنتز شده با نسبت مولی ۰,۷۲ بیشترین مقدار گرانروی را دارد. با توجه به نتایج

جدول ۲: مقادیر گرانروی محلول‌های آبی حاوی ۳٪ وزنی غلظت‌دهنده‌های پلی‌یورتانی.

نسبت مولی (OH/NCO)	گرانروی (Pa.s)
۰,۶۴	۱۳
۰,۶۸	۱۶
۰,۷۲	۱۸
۰,۷۶	۱۷,۵
۰,۸	۱۷



شکل ۳: گرانروی برشی پایدار محلول آبی ۳٪ وزنی غلظت‌دهنده سنتزی.



شکل ۴: بازده غلظت‌دهنده مدل در آب به صورت گرانروی برشی پایدار در سرعت برشی 0.1 s^{-1} نسبت به میزان درصد وزنی غلظت‌دهنده.

برای بررسی عملکرد این غلظت‌دهنده از آزمون رئومتر استفاده گردید. در شکل ۳ نتایج مربوط به ویسکومتری برشی حالت پایدار محلول آبی ۳٪ غلظت‌دهنده پلی‌یورتانی نشان داده شده است. این نمودار دارای یک ناحیه نیوتنی نسبتاً وسیعی است، سپس با اعمال سرعت برشی رفتار کاهش گرانروی خوبی از خود نشان می‌دهد.

این رفتار برای سیستم‌های رنگ و رزین بسیار مناسب می‌باشد. این آزمون برای محلول‌های ۱، ۱.۵، ۲، ۲.۵ و ۴ درصد نیز انجام شد. برای مشخص شدن بازده غلظت‌دهندگی، در شکل ۴ گرانروی برشی در سرعت‌های برشی پایین (0.1 s^{-1}) این محلول‌ها نسبت به میزان درصد غلظت‌دهنده مقایسه گردید. با مشاهده شکل مشخص می‌گردد که بازده غلظت‌دهندگی این غلظت‌دهنده مدل از میزان بسیار خوبی برخوردار می‌باشد. به عنوان مثال تنها با میزان ۱.۵٪ غلظت‌دهنده گرانروی به بیش از ۱۰۰ برابر می‌رسد. همچنین از نقطه ۱.۵ درصد به بعد شیب منحنی تغییر محسوسی پیدا می‌کند، و از آن به بعد شدت افزایش گرانروی با زیاد شدن میزان غلظت‌دهنده، تغییر زیادی نمی‌کند. دلیل این رفتار افزایش قابل ملاحظه گرانروی است که به مولکول‌های غلظت‌دهنده اجازه حرکت، نوآرایی و توسعه بیشتر شبکه همگرایی را نمی‌دهد.

برای بررسی عملکرد غلظت‌دهنده پلی‌یورتانی در رزین‌ها، یک رزین پایه آبی ساخت داخل (Polyfam 735) انتخاب و عملکرد غلظت‌دهنده در آن مورد بررسی قرار گرفت. در جدول ۴ مشخصات رزین مذکور ارائه شده است.

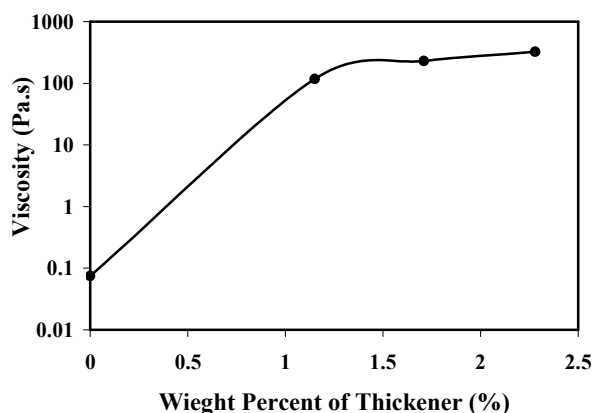
به منظور بررسی عملکرد غلظت‌دهنده در رزین پایه آبی، سه محلول با مقادیر متفاوت از غلظت‌دهنده تهیه گردید. مشخصات نمونه‌های تهیه شده در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۴: مشخصات رزین پایه Polyfam ۷۳۵ (رزین‌فام).

خواص	استاندارد	واحد	مقدار
مقدار جامد	ISO ۱۶۲۵	%	50 ± 1
گرانروی	ISO ۲۵۵۵	mPa s	3500 ± 1500
pH	ISO ۹۷۶		8 ± 0.5
چگالی	ISO ۲۸۱۱	g/cm^3	۱.۰۲
حداقل دمای تشکیل فیلم	ISO ۲۱۱۵	$^{\circ}\text{C}$	۱۵
سختی	ISO ۱۵۲۲	S	۱۷

جدول ۵: مشخصات نمونه‌های رزین پایه آبی حاوی غلظت‌دهنده پلی‌یورتانی.

نمونه	درصد وزنی غلظت‌دهنده به (آب و رزین) (%)	آب دو بار تقطیر (mL)	غلظت‌دهنده (g)	پلی‌فام ۷۳۵ (g)
R2HEUR	۱,۱۵	۷۰	۲	۱۰۵ (۱۰۰ mL)
R3HEUR	۱,۷۱	۷۰	۳	۱۰۵ (۱۰۰ mL)
R4HEUR	۲,۲۸	۷۰	۴	۱۰۵ (۱۰۰ mL)



شکل ۶: بازده غلظت‌دهنده پلی‌یورتانی سنتز شده در رزین پایه آبی.

۲,۲۸٪ تأثیر بسزایی در افزایش گرانیوی مشاهده نمی‌گردد، بنابراین در اینجا استفاده از مقادیر بالاتر غلظت‌دهنده، نمی‌تواند توجیه اقتصادی داشته باشد. در حالی که استفاده از مقادیر کمتر غلظت‌دهنده با توجه به بازده بسیار خوب غلظت‌دهندگی، بخوبی می‌تواند جوابگو باشد.

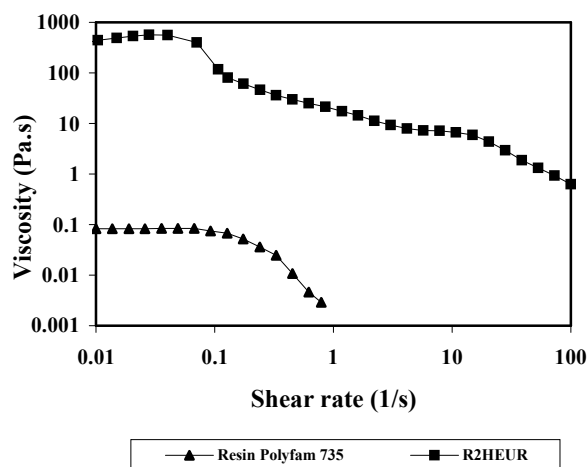
۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از پلی‌اتیلن گلیکول‌های با وزن‌های مولکولی متفاوت چند غلظت‌دهنده پلی‌یورتانی طراحی و سنتز گردید. در بررسی‌های اولیه، غلظت‌دهنده ساخته شده با پلی‌اتیلن گلیکول وزن مولکولی ۶۰۰۰ بهترین عملکرد را از خود نشان داد. با استفاده از این پلی‌اتیلن گلیکول، چند غلظت‌دهنده با نسبت مولی متفاوت از OH/NCO مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت‌دهنده ساخته شده با پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰۰ و با نسبت مولی ۰,۷۲ رفتار مناسب‌تری را ارائه نمود. سپس رفتار این غلظت‌دهنده بهینه در آب و یک رزین پایه آبی مورد بررسی قرار گرفت. این غلظت‌دهنده رفتار غلظت‌دهندگی بسیار خوبی را از خود نشان داد، به طوری که با استفاده از ۱,۱۵٪ در صد وزنی از این ماده در رزین پایه آبی، گرانیوی به میزان بیش از ۱۰۰۰ برابر افزایش پیدا کرد.

در شکل ۵ رفتار گرانیوی نسبت به اعمال سرعت برشی رزین پایه آبی و رزین حاوی ۱,۱۵٪ غلظت‌دهنده مشاهده می‌گردد. برای این که امکان مقایسه فراهم شود مقدار ۷۰ گرم آب به ۱۰۵ گرم رزین اضافه شد و سپس آزمون مربوطه انجام گردید. همان‌طور که در شکل مشخص است، این رزین به تنهایی دارای گرانیوی اولیه بسیار پایینی است و پس از اعمال سرعت برشی بیشتر از $0,1 \text{ s}^{-1}$ ، مقدار آن به شدت افت می‌نماید. درحالی که با افزودن غلظت‌دهنده مدل به میزان ۱,۱۵٪ رفتار آن بهبود قابل ملاحظه‌ای می‌یابد.

معمولاً بازده غلظت‌دهندگی بصورت گرانیوی در سرعت برشی پایین گزارش می‌گردد [۱۷]. در شکل ۶ گرانیوی در سرعت‌های برشی پایین برای رزین و نمونه‌های حاوی ۱,۱۵، ۱,۷۱ و ۲,۲۸ درصد وزنی غلظت‌دهنده نشان داده شده است. در نمودارهای مربوط به بازده غلظت‌دهنده‌های پلی‌یورتانی همواره یک نقطه بحرانی مربوط به یک درصد وزنی خاص می‌باشد که در آن تعداد مایسل‌های گل مانند غلظت‌دهنده به حدی می‌رسد که پس از آن افزایش شیب منحنی بازده غلظت‌دهندگی محسوس می‌باشد [۱۲].

در نمودار شکل ۵ این نقطه بحرانی کمتر از ۱,۱۵٪ می‌باشد. از طرف دیگر این بازده غلظت‌دهندگی و افزایش گرانیوی دارای یک حد بهینه می‌باشد، مثلاً با افزایش میزان غلظت‌دهنده از ۱,۷۱٪ به میزان



شکل ۵: مقایسه رفتار گرانیوی بر علیه سرعت برشی رزین پلی‌فام ۷۳۵ و نمونه R2HEUR (رزین حاوی ۱,۱۵٪ غلظت‌دهنده).

۵- مراجع

1. M. Barmar, M. Barikani, B. Kaffashi, Effect of OH/NCO ratio Variation on Polyurethane Thickener's properties, First National Conference of Science and Technology of Color', Tehran-Iran, 20-21 May, 2001.
2. C. Maechling-Strasser, F. Clouet, J. Francois, Hydrophobically end-capped polyethylene-oxide urethanes: 2. modelling their association in water. *Polym.* 33(1992), 1021-1025.
3. J. E. Glass, Hydrophilic Polymers: Performance with Environmental Acceptance (Advances in Chemistry Series 248); ACS: Washington, DC, (1996) Chapter 10.
4. D. J. Lundberg, R. G. Brown, J. E. Glass, R. R. Eley, Synthesis, Characterization, and Solution Rheology of Model Hydrophobically-Modified, water-soluble Ethoxylated urethanes. *Langmuir.* 10(1994), 3027-3034.
5. W. Wetzel, J. E. Glass, Block HEUR Associative Thickeners in Coatings. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 73(1995), 329-330.
6. C. Chassenieux, T. Nicolai, D. Durand, Association of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide) *Macromolecules.* 30(1997), 4952-4958.
7. K. C. Tam, R. D. Jenkins, M. A. Winnik, D. R. Bassel, A structural Model of Hydrophobically Modified Urethane-Ethoxylated (HEUR) Associative Polymers in shear Flows; *Macromolecules.* 31(1998), 4149-4159.
8. C. Chassenieux, T. Nicolai, D. Durand, ¹H NMR Study of the Association of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide). *Macromolecules.* 31(1998), 4035-4037.
9. N. Cathebras, A. Collet, M. Viguier, Synthesis and Linear Viscoelasticity of Fluorinated Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes (F-HEUR). *Macromolecules.* 31(1998), 1305-1311.
10. J. G. Edwards, Adsorption of hydrophobically-modified, ethoxylated Urethane thickeners on latex titanium dioxide disperse phases. *Adv. Colloid Interfac.* 79(1999), 123-148.
11. M. Barmar, M. Barikani, B. Kaffashi, The Effect of Molecular weight on the Behavior of Step-Growth Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (S-G HEUR) End-Capped with Dodecyl Alcohol. *Iran. Polym. J.* 13(2004), 365-369.
12. M. Barmar, M. Barikani, B. Kaffashi, Steady shear viscosity study of various HEUR models with different hydrophilic and hydrophobic sizes. *Colloid. Surface. A.* 253(2004), 77-82.
13. M. Barmar, V. Ribittsch, B. Kaffashi, M. Barikani, Z. Sarreshtehdari, J. Pfragner, Investigation of the Prepolymer's Molecular Weight Influence on Derived HEUR Models Aqueous Solutions Rheology. *Colloid Polym. Sci.* 282(2004), 454-460.
14. M. Barmar, Study of the effect of PEG length in Uni-HEUR thickener behavior' *J. Appl. Polym. Sci.* 111(2009), 1751-1754.
15. M. Barmar, M. Barikani, B. Kaffashi, Synthesis of Ethoxylated Urethane and Modification with Cetyl Alcohol as Thickener. *Iran. Polym. J.* 10(2001), 331-335.
16. P. Malcolm, Stevens, Polymer Chemistry, Second Edition, Oxford University Press, (1990).
17. R. May, J. P. Kaczmarzski, J. E. Glass, Influence of molecular weight distributions on HEUR aqueous solution rheology. *Macromolecules.* 29(1996), 4745-4753.