



# سنتز کوپلیمر غیر یونی سه قطعه ای پلی (ریسینوئیک اسید - b - اتیلن گلیکول - b - ریسینوئیک اسید) و بررسی پایداریکنندگی آن در امولسیون آب در روغن

عبدالرحیم بزاز<sup>۱\*</sup>، ستار محمودی اصل<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: ۸۶/۹/۳، پذیرش: ۸۷/۱۰/۲۹

در این مقاله، روش سنتزی دو مرحله ای برای تهیه یک پایدارکننده امولسیونی جدید با نام پلی (ریسینوئیک اسید -b- اتیلن گلیکول -b- ریسینوئیک اسید) با وزن مولکولی ۷۰۰۰ ارائه شده است. در مرحله اول، اولیگو ریسینوئیک اسید با میانگین وزن مولکولی ۱۸۰۰ g/mol با بازده ۷۰ درصد سنتز شد. در مرحله دوم، کوپلیمر مورد نظر از واکنش ۲ mol اولیگومر با ۱ mol پلی اتیلن گلیکول به دست آمد. افزون بر سنتز کوپلیمر، قدرت پایدارکنندگی آن در امولسیونی از آب در روغن مطالعه شد. برای تهیه امولسیون، ابتدا کوپلیمر در دمای ۴۵°C در روغن حل و سپس به تدریج محلول نمک در آب (۱ M) به آن اضافه شد. قطره های روغن در این مخلوط شیری رنگ با استفاده از دستگاه فراصوت به مدت ۵س به قطره های ریزتری تبدیل شدند. در این شرایط فرمول بندی پایدار به دست آمد. با مطالعه فیلم نازکی از امولسیون پایدار (حاصل از تزریق ۰/۱ μL امولسیون) و شمارش ذرات به وسیله میکروسکوپ نوری (۸۰قطره) تخمینی از قطر متوسط ذرات (۱/۸ μm) و کسر حجمی آنها (φ = ۰/۳۲) به دست آمد. از این کوپلیمر می توان در صنایع حفاری نفت به عنوان پایدارکننده گل امولسیونی برگشتی و در صنایع غذایی یا صنایع آرایشی به عنوان غلیظ کننده استفاده کرد.

## واژه های کلیدی

امولسیون، پلیمر، پایدار کننده، سنتز، سوارخ کاری،

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

abazaz@ihu.ac.ir

## Synthesis of a Triblock Nonionic Copolymer Poly(ricineoleic acid-b-ethyleneglycol-b-ricineoleic acid) and Investigation of the Stability of Its Associated Water/Oil Emulsion

A. Bazaz<sup>1\*</sup>, S. MahmoodiAsl<sup>1</sup>, H. Fakhraian<sup>1</sup>, and A. Pourjavadi<sup>2</sup>

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

(2) Polymer Research Laboratory, Department of Chemistry, Sharif University of Technology, P.O. Box:11365-9516, Tehran, Iran

Received 24 November 2007, accepted 18 January 2009

### Abstract

Two steps synthetic method for the preparation of a novel emulsion stabilizer called poly(ricineoleic acid-b-ethyleneglycol-b-ricineoleic acid) with average mass molecular weight of 7000 Dalton is investigated. In the first step, oligoricineoleic acid with average mass molecular weight of 1800 Daltons is synthesized (yield 70%). In the second step, the desired copolymer is synthesized from the reaction of two moles of oligomer with one mole of polyethylene glycol and its stabilizing effect on an water/oil emulsion is investigated. For the formulation of the emulsion, the synthesized copolymer is first dissolved at 45°C in diesel oil while stirring, and then this solution is added dropwise to the solution of saline water (1M). Then the mixture is stressed under ultrasonic waves for 5 s to afford smaller drops, after which the emulsion shows good stability. A thin layer film of emulsion-produced from injection of emulsion (0.1 μL) is studied by light microscope equipment. In this study the number of oil droplets and the average diameter of droplets are determined. Also the mole fractions (φ = 0.32) are calculated. This copolymer can be used as a stabilizer in invert emulsion muls, which are used in perforating industry and as a thickener in food and cosmetic industries.

### Key Words

emulsion, polymer, stabilizer, synthesis, perforating

(\* ) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abazaz@ihu.ac.ir

## مقدمه

از بررسی منابع منتشر شده [۱۶-۵،۱۰] روشی برای سنتز این کوپلیمر استنباط شده است. از طرف دیگر، افزون بر سنتز این کوپلیمر، فرمول بندی جدیدی با توجه به غلظتی که در سامانه گل امولسیون بر گشتی شناخته شده است، ساخته شد.

## تجربی

## مواد

در این پژوهش، از ریسینولئیک اسید با خلوص ۸۰ درصد و پلی اتیلن گلیکول ۳۵۰۰ هر دو محصول شرکت Fluka، تیتانیم بوتوکسید، متازیلین، دی اتیل اتر و دودکان محصول شرکت Merck استفاده شده است.

## دستگاه‌ها

در این پژوهش، دستگاه GC-Mass مدل Star 3400 Cx به منظور تعیین خلوص مواد اولیه و تعداد اجزای تشکیل دهنده در ماده خریداری شده (ریسینولئیک اسید)، طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ۲۵۰ MHz ساخت Bruker، طیف سنج زیر قرمز مدل 783 ساخت Perkin-Elmer و طیف سنج زیر قرمز تبدیل فوریه مدل 8101-M برای تفسیر ساختار اولیگومر و شناسایی گروه‌های عاملی یا جابه جایی آنها، دستگاه فرا صوت Zentrifugen مدل EBA 20 برای کوچک کردن اندازه قطر ذرات آب در فاز پیوسته (روغن) و دستگاه GPC مدل Agilent GPC-Addon به منظور تعیین میانگین وزن مولکولی کوپلیمر و مقدار چند توزیعی آن به کار گرفته شدند.

## روش‌ها

## تهیه اولیگومر ریسینولئیک اسید

به بالن ۱۰۰ mL دو دهانه مجهز به قیف چگالنده و هم زن مغناطیسی، مقدار ۱۰ g ریسینولئیک اسید و ۰/۲ g تیتانیم بوتوکسید اضافه شد. محتویات بالن در دمای ۱۴۰°C به مدت ۶ h گرما داده شد. سپس، محتویات بالن به آرامی سرد و چند مرتبه با n-هگزان شسته شد. سپس، ماده شسته شده به مدت ۸ h در n-هگزان به منظور دست یابی به ماده ای خالص تر هم زده شد. پس از سرریز کردن n-هگزان، ماده باقی مانده زیر خلاء و در دمای محیط خشک شد. در نهایت ماده گرانبه قهوه ای رنگی با بازده ۸۵ درصد در ظرف باقی ماند. میانگین وزن مولکولی این ترکیب

پراکنش ذرات ریز مایعی در مایع دیگر به سامانه پراکنده کلوییدی یا سامانه امولسیون مشهور است. به عبارت دیگر، امولسیون ها گروهی از سامانه های پراکنده هستند که از دو فاز امتزاج ناپذیر (پراکنده و پیوسته) تشکیل شده اند. قطره های امولسیون معمولاً قطری بیش از ۰/۵ μm دارند. در بیشتر فرمول بندی های امولسیون تجاری، پلیمرهایی با وزن مولکولی زیاد به عنوان پایدارکننده امولسیون به کار می روند [۱]. این نوع پلیمرها علاوه بر این که اثر غلیظ کنندگی به سامانه می بخشد، خواص رئولوژیکی فاز پیوسته را نیز بهبود می دهند. در سامانه های امولسیونی، پایدارکننده در کنار دو فاز دیگر (آب و روغن) فاز سوم را تشکیل می دهد. اثر غلیظ کنندگی سبب می شود، تا قطره های پراکنده در فاز پیوسته حالت تعلیق خود را حفظ کنند و مانع از رسوب دهی و تجمع قطره های پراکنش شوند [۱]. Hughes [۲] در ۱۹۹۰، کوپلیمری با نام تجاری B246 را از شرکت شیمیایی BDH تهیه و خواص رئولوژیکی آن را در سامانه امولسیونی که به گل امولسیونی برگشتی (invert emulsion mud) مشهور است، بررسی کرد [۲]. گل امولسیونی برگشتی در حقیقت سامانه امولسیونی است که اجزای اصلی آن شامل ۳۰ درصد محلول آب نمک (saline drops) در فاز روغن و ۳۰ درصد کوپلیمر است. این سامانه امولسیونی در صنایع حفاری میدان های نفتی نیز به منظور کمک به انتقال گل و لای از مته حفاری به سطح، مورد توجه قرار گرفته است. Hughes نقش پایدارکننده امولسیونی کوپلیمر را علاوه بر ساختار شیمیایی زنجیر آن به وجود گروه آب گریز آلکیل (R=C<sub>16</sub>) نیز مربوط دانسته است. هم چنین، وی ساختار کوپلیمر مورد بررسی را به شکل عمومی A-B-A ارائه داد، که در آن A، پلی (۱۲-هیدروکسی استتاریک اسید) با وزن مولکولی ۱۷۰۰ دالتون و B، پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۳۵۰۰ دالتون است. Hughes هیچ اشاره ای به روش سنتز این ترکیب نکرده است.

در این پژوهش، کوپلیمر جدیدی مشابه کوپلیمری گفته شده با میانگین وزن مولکولی ۷۰۰۰ دالتون سنتز شد که در آن به جای ۱۲-هیدروکسی استتاریک اسید از ۱۲-هیدروکسی اولئیک اسید (ریسینولئیک اسید) استفاده شد و کاربرد آن به عنوان پایدارکننده امولسیون بررسی شد. با توجه به ساختار کوپلیمر به نظر می رسد، سنتز آن باید در دو مرحله انجام شود. در مرحله اول اولیگومر ریسینولئیک اسید با وزن مولکولی ۱۷۰۰ دالتون سنتز شد. روش سنتز اولیگومر در گستره ای از وزن مولکولی گزارش شده است [۹-۳]. اما، [۷] Domb سنتز همین اولیگومر را با وزن مولکولی ۱۸۰۰ دالتون گزارش کرده است. در مرحله دوم، واکنش تراکمی اولیگومر با پلی اتیلن گلیکول انجام شد. در این مرحله،

گرانرو حاصل مقداری دی اتیل اتر اضافه شد، تا رسوب به دست آمد. دی اتیل اتر که همراه خود مقداری متازایلن جذب کرده است، سرریز شد. این عمل چند مرتبه تکرار شد، تا تمام متازایلن از رسوب به کمک اتر استخراج و جداسازی شود. در نهایت رسوب صاف شد و محصول با بازده ۷۰ درصد به دست آمد. شکل ۲ روش سنتز این کوپلیمر را از اولیگو ریسینولئیک اسید نشان می دهد.

### آزمون انحلال پذیری

آزمون انحلال پذیری شاخص خوبی برای اطمینان از تشکیل محصول است، زیرا اولیگو ریسینولئیک اسید به خوبی در آب حل شده و قطبیت قابل توجهی دارد، ولی کوپلیمر حاصل از واکنش اولیگوریسینولئیک اسید با پلی اتیلن گلیکول در آب انحلال ناپذیر است. شایان ذکر است، اگر نمونه‌ای از کوپلیمر در آب فرو برده شود، این نمونه آب را به خوبی جذب کرده و متورم می شود. این آزمایش هم چنین نشان داد که مقدار بسیار جزئی از کوپلیمر پس از چند روز در آب حل شده است.

### اندازه گیری میانگین وزن مولکولی

میانگین وزن مولکولی کوپلیمر به کمک دستگاه GPC اندازه گیری شد.

### تعیین دمای ذوب

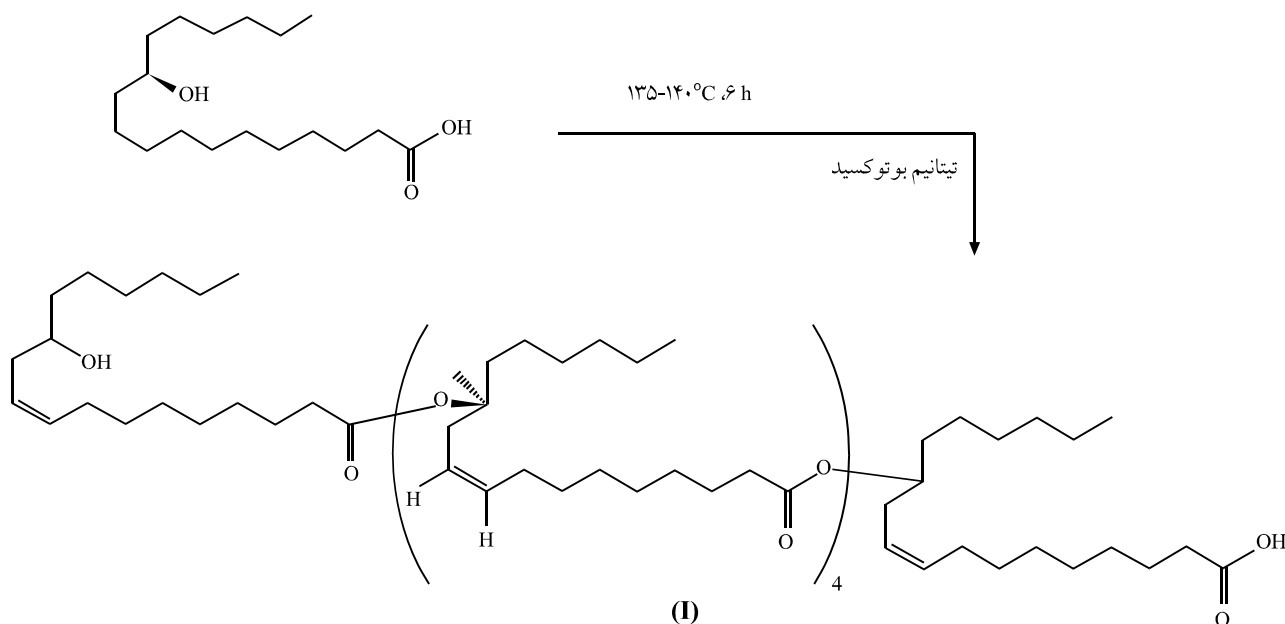
میانگین دمای نرم شدن کوپلیمر  $58^{\circ}\text{C}$  اندازه گیری شد. همان طور که ملاحظه می شود، این مقدار بیشتر از دمای ذوب کوپلیمر پلی (۱۲-

به دلیل داشتن گروه‌های کربوکسیلیک انتهایی با استفاده از روش تیتراژ در مجاورت معرف فنول فتالین [۱۶]،  $1700$  دالتون و با استفاده از دستگاه GPC،  $1800$  دالتون اندازه گیری شد. شکل ۱ واکنش سنتزی اولیگو ریسینولئیک اسید را از ماده اولیه ریسینولئیک اسید نشان می دهد. مشخصات طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون برای اولیگوریسینولئیک اسید به شرح زیر است:

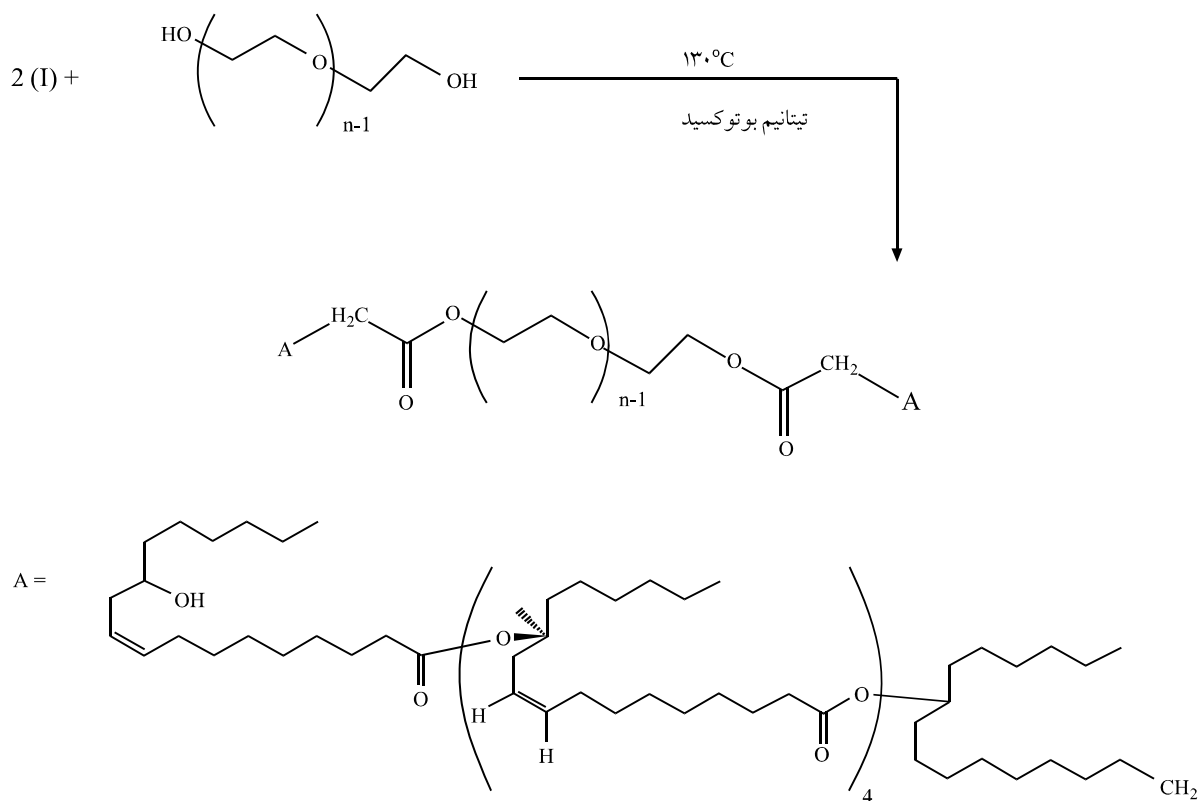
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.441-5.34 (2H, m, C9-C10,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 4.884 (1H, m,  $\text{C}_{12}\text{C}(\text{H})(\text{O}-)$ ), 2.271 (2H, t,  $\text{C}_2-\text{CH}_2$ ), 2.027 (2H, t,  $\text{C}_{11}-\text{CH}_2$ ), 2.009 (2H, m,  $\text{C}_8-\text{CH}_2$ ), 1.609 (2H, m,  $\text{C}_3-\text{CH}_2$ ), 1.544 (2H, m,  $\text{C}_{13}-\text{CH}_2$ ), 1.303 (8H, m,  $\text{C}_{4-7}-\text{CH}_2$ ), 1.271 (8H, m,  $\text{C}_{14}-\text{C}_{17}-\text{CH}_2$ ), and 0.881 (3H, t,  $\text{C}_{18}-\text{CH}_3$ ) ppm

### تهیه کوپلیمر پلی (ریسینولئیک اسید-b-اتیلن گلیکول-b-ریسینولئیک اسید)

در بالن سه دهانه  $250$  mL مجهز به هم‌زن مغناطیسی، چگالنده دین استارک و لوله ورودی گاز نیتروژن، مقدار  $20$  g اولیگو ریسینولئیک اسید ریخته شد، سپس مقدار  $12$  g پلی اتیلن گلیکول حل شده در  $10$  mL متازایلن و  $0.2\%$  تیتانیم بوتوکسید به عنوان کاتالیزور به آن اضافه شد. محتویات بالن در دمای  $130^{\circ}\text{C}$  گرما داده شد. در هر  $30$  min از مخلوط واکنش نمونه برداری شد تا زمان لازم برای رسیدن به میانگین وزن مولکولی مورد نظر ( $6$  h) به دست آید. سپس، بالن تا دمای محیط سرد شد و حلال آن (متازایلن) تا تشکیل مایعی گرانرو تبخیر شد. به مایع



شکل ۱- واکنش سنتز اولیگو ریسینولئیک اسید.



شکل ۲- واکنش سنتز کوپلیمر پلی (ریسینولئیک اسید - b - اتیلن گلیکول - b - ریسینولئیک اسید).

کار، ابتدا ۱۰ mL محلول سدیم کلرید ۳۳ درصد تا  $50^\circ\text{C}$  گرم شد. سپس ۳/۳ g کوپلیمر سنتز شده درون بالن ۵۰ mL محتوی ۱۰ mL دودکان (در نقش روغن دیزل) ریخته شد و در دمای  $50^\circ\text{C}$  حل شد. محلول کوپلیمر در دمای  $50^\circ\text{C}$  طی چند مرحله با سرعت ۱ mL/min و به وسیله سرنگ به محلول سدیم کلرید ( $50^\circ\text{C}$ ) ضمن هم زدن شدید محلول (با سرعت ۱۵۰ rpm) اضافه شد. پس از افزایش تمام محلول کوپلیمر هم زدن امولسیون به مدت ۲۰ min در دمای  $40^\circ\text{C}$  ادامه یافت.

#### تهیه سه فرمول بندی امولسیونی با اندازه قطر متفاوت ذرات آب

پس از این که امولسیونی نسبتاً پایدار تشکیل شد (امولسیون مادر)، امولسیون به دست آمده به سه بخش تقسیم شد. با استفاده از دستگاه همگن ساز فراصوت با سرعت  $6 \times 10^4$  rpm و اعمال نیرو ۲۰ تا ۷۵ درصد در زمان های ۲، ۳ و ۵ s سه فرمول بندی امولسیونی با اندازه قطر متفاوت ذرات آب تهیه شد.

#### تعیین اندازه ذره کوپلیمر

در این پژوهش، برای اندازه گیری قطر ذرات کوپلیمر در فرمول بندی

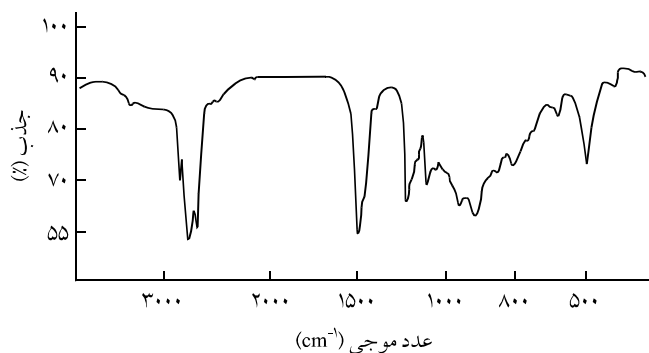
هیدروکسی استتاریک اسید - b - اتیلن گلیکول - b - ۱۲-هیدروکسی استتاریک اسید) است ( $34^\circ\text{C}$ ) که Hughes آن را گزارش کرده است [۲].

#### اندازه گیری چگالی کوپلیمر

چگالی کوپلیمر به روش استاندارد اندازه گیری شد [۲]. ابتدا مقدار ۱ g کوپلیمر تا دمای ذوب گرم و سپس سرد شد و به درون استوانه ای مدرج با دقت ۰/۰۱ mL ریخته شد. در این شرایط به کمک یک پیمت، مقدار ۵ mL آب به درون استوانه مدرج اضافه و افزایش حجم یادداشت شد. با توجه به جرم و حجم افزایشی، چگالی نمونه  $0.97 \text{ g/cm}^3$  معین شد. این مقدار کمی بیشتر از چگالی کوپلیمری است ( $0.976 \text{ g/cm}^3$ ) که Hughes آن را گزارش کرده است [۲].

#### ساخت فرمول بندی امولسیونی

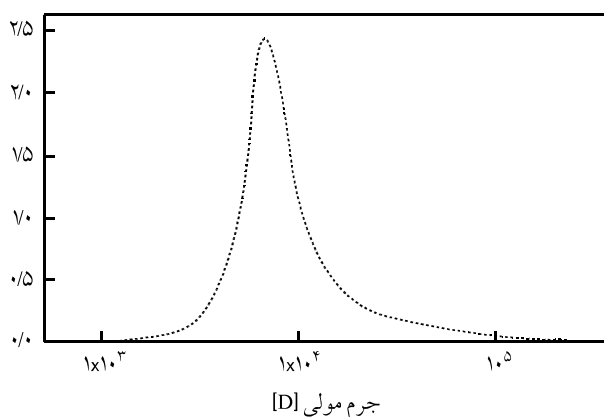
برای این که اهمیت کوپلیمر سنتز شده روشن شود، سعی شد با توجه به دستور کار Hughes و تعریف امولسیون گل برگشتی (امولسیونی متشکل از ۳۰ درصد حجمی محلول نمک سدیم کلرید در روغن و ۳۰ درصد کوپلیمر) فرمول بندی امولسیونی پایدار ساخته شود. برای این



شکل ۴ - طیف IR اولیگوریسینولئیک اسید.

سنتر شد. برای این منظور ۲ mol از اولیگوریسینولئیک اسید با ۱ mol از پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۳۵۰۰ دالتون متراکم شد و در نهایت کوپلیمر مورد نظر با بازده ۷۵ درصد تهیه شد. رنگ نگار GPC میانگین وزن مولکولی کوپلیمر سنتر شده را ۷۰۰۰ دالتون نشان داد (شکل ۵). در ضمن با توجه به این رنگ نگار، ضریب چندتوزیعی ( $M_w/M_n$ ) کوپلیمر ۱/۶۶ محاسبه شد.

با توجه به این که ترکیب یاد شده در حلال‌های دوتریم دارآلی به راحتی و در غلظت کافی حل نمی‌شود، تلاش برای به دست آوردن طیف  $^1H$  NMR بی نتیجه ماند و فقط طیف FTIR (شکل ۶) آن مطالعه شد. در این طیف، ارتعاشات کششی C-O-C به شکل نوار پهنی در  $1124\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاشات کششی C-H واحدهای متیلنی در ناحیه  $2889\text{ cm}^{-1}$ ، جذب‌های کششی C=O به شکل دوتایی در  $1734\text{ cm}^{-1}$  و  $1722\text{ cm}^{-1}$  و خمش خارج از صفحه C-H اولفینی در  $727\text{ cm}^{-1}$  و  $669\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. در طیف FTIR این ترکیب می‌توان به راحتی جذب ناحیه  $1124\text{ cm}^{-1}$



شکل ۵ - رنگ نگار GPC کوپلیمر پلی (ریسینولئیک اسید - b - اتیلن گلیکول - b - ریسینولئیک اسید).

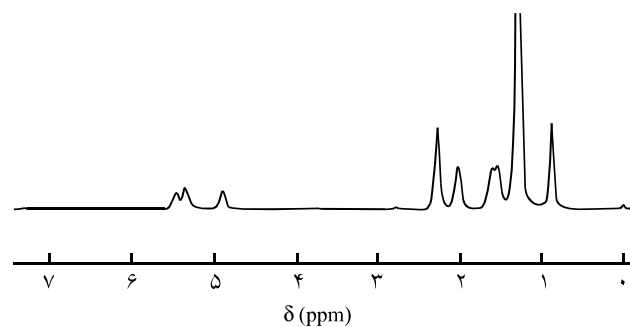
امولسیون از روش مشاهده مستقیم به کمک میکروسکوپ نوری استفاده شد. با قابلیت‌هایی که این دستگاه دارد، امکان تخمین اندازه قطر ذرات و توزیع آنها فراهم شد. هم چنین، میکروسکوپ مزبور امکان تصویربرداری از لایه امولسیون روی لام را نیز داراست.

## نتایج و بحث

در این پژوهش، امکان سنتر آزمایشگاهی کوپلیمر پلی (ریسینولئیک اسید - b - اتیلن گلیکول - b - ریسینولئیک اسید) در دو مرحله مطالعه شد. با توجه به مرجع [۱۰] اگر در مرحله اول از مونومر خالص ریسینولئیک اسید برای سنتر اولیگوریسینولئیک اسید استفاده شود، کنترل میانگین وزن مولکولی در کمتر از ۲۰۰۰ دالتون میسر نمی‌شود. با توجه به مرجع [۷] اگر از ماده اولیه ریسینولئیک اسید تجاری با خلوص ۸۵ درصد استفاده شود، میانگین وزن مولکولی مورد نظر در حدود  $1700\text{ g/mol}$  به دست می‌آید. بنابراین، از ماده اولیه به همان شکل خریداری شده و با همان خلوص (۸۵ درصد) استفاده شد. روش سنتر اولیگوریسینولئیک اسید با توجه به این مرجع دنبال شد و محصولی با مشخصات زیر به دست آمد. طیف  $^1H$  NMR اولیگوریسینولئیک اسید (شکل ۳) با آن چه در مرجع [۷] ارائه شده است، مطابقت دارد.

در طیف IR اولیگوریسینولئیک اسید (شکل ۴) جذب در نواحی  $1743\text{ cm}^{-1}$  -  $1722\text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسانات ارتعاشی گروه استری،  $1165\text{ cm}^{-1}$  -  $1178\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه کربنیل،  $2900\text{ cm}^{-1}$  -  $2850\text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسان هیدروژن اولفینی،  $727\text{ cm}^{-1}$  -  $669\text{ cm}^{-1}$  مربوط به خمش خارج از صفحه C-H اولفینی و جذب در ناحیه  $1475\text{ cm}^{-1}$  -  $1450\text{ cm}^{-1}$  مربوط به خمش قیچی وار متیلن ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ) است.

پس از سنتر اولیگوریسینولئیک اسید با وزن مولکولی ۱۷۰۰ دالتون، کوپلیمر پلی (ریسینولئیک اسید - b - اتیلن گلیکول - b - ریسینولئیک اسید)

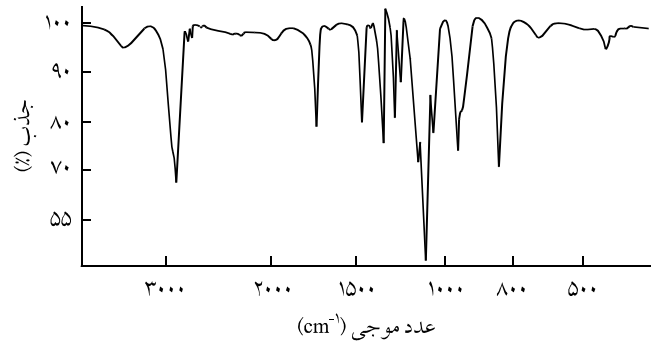


شکل ۳ - طیف  $^1H$  NMR اولیگو ریسینولئیک اسید در حلال کلروفرم دوتریم دار.

جدول ۱- مقایسه انحلال پذیری اولیگو ریسینولئیک اسید با پلی (ریسینولئیک اسید - b - اتیلن گلیکول - b - ریسینولئیک اسید).

ردیف	نام حلال	اولیگوریسینولئیک اسید	کوپلیمر
۱	کلروفرم	+	-
۲	تولوئن	+	+
۳	متانول	-	-
۴	هگزان نرمال	-	-
۵	دی اتیل اتر	+	+
۶	پیریدین	+	+
۷	استون	+	-
۸	بنزن	+	-
۹	آب	+	-
۱۰	دودکان	-	+

نمکی در روغن و ۳۰ درصد حجمی کوپلیمر گزارش شده بود، از این رو نمونه ای مشابه با همین درصدها تهیه شد. سامانه امولسیون تهیه شده دارای پایداری قابل توجهی بود و هفته ها پایداری خود را حفظ کرد. این سامانه با استفاده از دستگاه همگن ساز فراصوت تهیه شد. شکل ۷ تصویر میکروسکوپی سامانه امولسیون پیش از اعمال آن و شکل ۸ تصویر سامانه امولسیون پس از اعمال فراصوت را در زمان های ۵-۲ نشان می دهد.

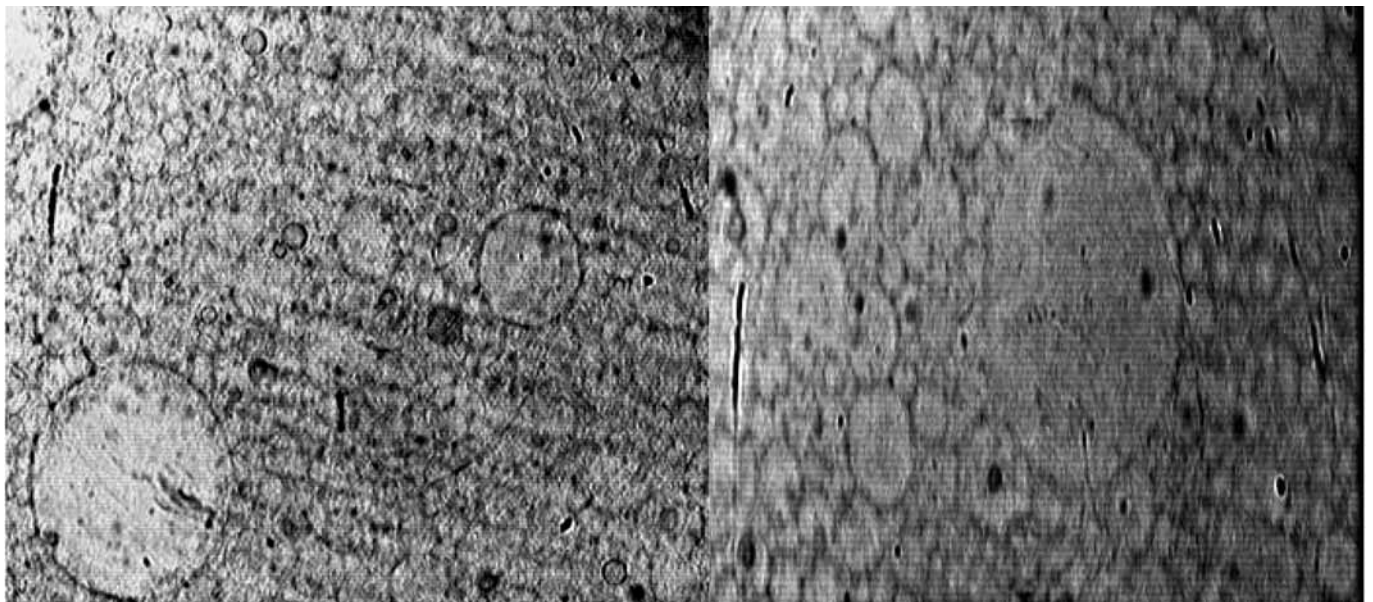


شکل ۶ - طیف FTIR کوپلیمر پلی (ریسینولئیک اسید - b - اتیلن گلیکول - b - ریسینولئیک اسید).

را که دلالت بر پیوند اتری دارد، ملاک سنتز ماده مورد نظر دانست. شایان ذکر است، در طیف IR اولیگوریسینولئیک اسید این جذب ظاهر نشده است.

اختلاف انحلال پذیری اولیگومر و کوپلیمر در حلال های مختلف (آب، کلروفرم، استون و بنزن) امکان خالص سازی کوپلیمر را به راحتی فراهم ساخت. جدول ۱ مقایسه ای از انحلال پذیری اولیگومر و کوپلیمر را ارائه می دهد.

پس از سنتز کوپلیمر، قدرت پایدارکنندگی آن در امولسیون آب در روغن بررسی شد. این بررسی روی کوپلیمر مشابه، پلی (۱۲-هیدروکسی استئاریک اسید - b - اتیلن گلیکول - b - ۱۲-هیدروکسی استئاریک اسید) توسط Hughes [۲] برای سامانه امولسیونی ۳۰ درصد حجمی محلول



شکل ۷ - تصویر سامانه امولسیون پیش از اعمال فراصوت.

شایان ذکر است، در زمان‌های بیش از ۵ s اندازه ذرات بسیار ریزتر می‌شود. اما، برای دست‌یابی به امولسیون پایدار، ۵ s اعمال نیرو کافی بود.

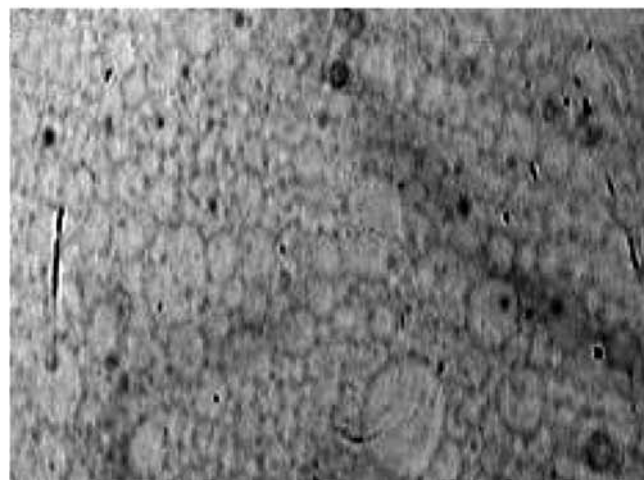
با استفاده از تصاویر میکروسکوپی نوری می‌توان کسر حجمی ذرات ( $\phi$ ) کوپلیمر در امولسیون را معین کرد. برای این کار، ابتدا تعداد ذرات ( $N=80$ ) روی لام شمرده شد. سپس، این تعداد بر حجم تزریقی نمونه ( $V=0.1 \mu\text{L}$ ) تقسیم شد. عدد حاصل ( $n = N/V = 100$ ) غلظت ذرات در واحد حجم نامیده می‌شود. با توجه به معادله  $\phi = nv_p$  و حجم یک ذره ( $v_p=0.0004$ ) کسر حجمی معادل ۰/۳۲ محاسبه شد. حجم یک ذره با اندازه‌گیری قطر متوسط ذرات، که با دستگاه میکروسکوپی نوری امکان‌پذیر است، محاسبه شد.

### نتیجه‌گیری

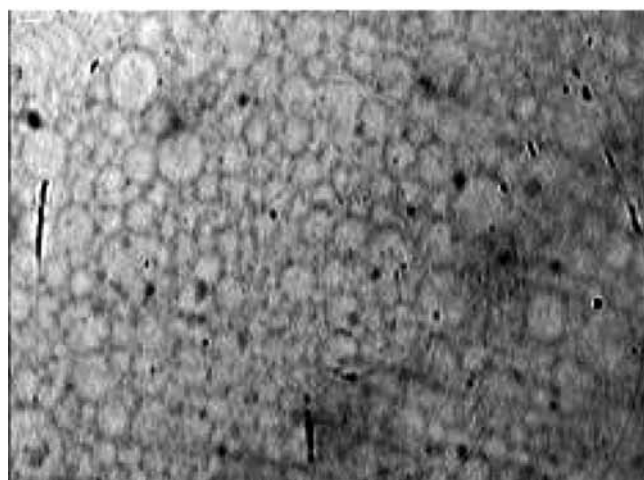
در این پژوهش، روشی دو مرحله‌ای برای سنتز کوپلیمر جدید، پلی(ریسینولئیک اسید -b- اتیلن گلیکول -b- ریسینولئیک اسید)، با میانگین وزن مولکولی ۷۰۰۰ دالتون ارائه شد. نقش پایدارکنندگی این کوپلیمر در سامانه امولسیونی آب در روغن نیز مورد مطالعه قرار گرفت. مشاهده شد که این کوپلیمر پایداری ویژه‌ای به سامانه امولسیونی آب در روغن در کسر حجمی ذرات ۰/۳۲ می‌بخشد. امولسیون تهیه شده چند هفته پایداری خود را حفظ کرد. بدین ترتیب امکان استفاده از این کوپلیمر به جای پلی (۱۲) - هیدروکسی استئاریک اسید -b- اتیلن گلیکول -b- ۱۲ - هیدروکسی استئاریک اسید) به عنوان پایدارکننده در گل امولسیون برگشتی وجود دارد.

### مراجع

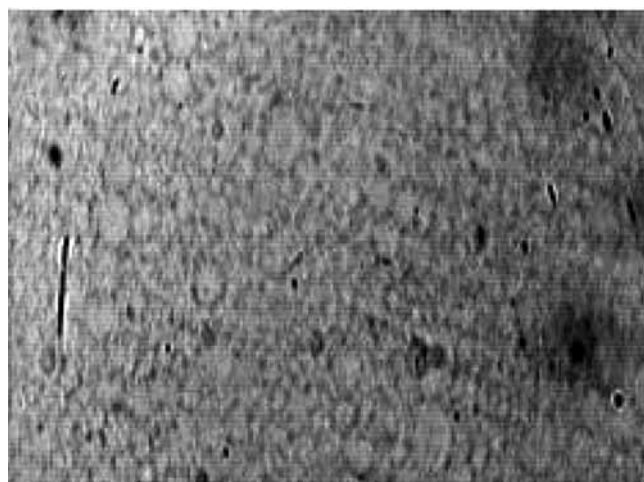
1. Pal R., New Methods for the Complex Shear Modulus of Nondilute Emulsions of two Immiscible Viscoelastic Liquids, *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 616-623, 2002.
2. Hughes R., *Characteristics and Flow Properties of an Emulsion System*, PhD Thesis, University of Bristol, 1980.
3. Wright A.J. and Marangoni A.G., Formation Structure and Rheological Properties of Vegetable Oil Organo Gels, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 6-10, 2006.
4. Slivniak R. and Domb A.J., Macrolactones and Polyester from Ricineoleic Acid, *Biomacromolecules*, **6**, 1679-1688, 2005.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۸ - تصویر سامانه امولسیونی پس از اعمال فراصوت در زمان‌های مختلف: (الف) ۲ s، (ب) ۳ s و (ج) ۵ s.

5. Pittsburgh T. and Baum M.E., Unsaturated Polyesters Prepared from Alkyl Alpha-Methylene-Beta-Hydroxy-Propionate, *US Pat. 3321552*, 1967.
6. Hayes K.S., Polymerization of Fatty Acid, *US Pat. 4776983*, 1988.
7. Domb A.J., Polymeric Formations for Drug Delivery, *US Pat. 161464*, 2004.
8. Taiyama E. and Hatano K.Y., High Molecular Unsaturated Polyester, *US Pat. 5198529*, 1993.
9. James A.T., Hadway H.C., and Webb J.P.W., The Biosynthesis of Ricinoleic Acid, *Biochem. J.*, **95**, 448-452, 1965.
10. Slivniak R. and Domb A.J., Based Copolymer Lactic Acid and Ricinoleic Acid, *Macromolecules*, **38**, 5545-5553, 2005.
11. Bhattacharyya D.N., Krishnan S., Kelkar R.Y., and Chikale S.V., Preparation and Emulsifying Properties of Polyethylene Glycol diesters of Fatty Acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 1925-1928, 1984.
12. Shikanov A. and Domb A.J., Poly(sebacic acid-co-ricinoleic acid) Biodegradable Injectable in Stiu Gelling Polymer, *Biomacromolecules*, **7**, 288-296, 2007.
13. Ansmann A., Polyglycerol Polyricinoleates, *US Pat. 5736581*, 1998.
14. Wilson R., Van Schie B.J., and Howes D., Overview of the Preparation, Use and Biological Studies on Polyglycerol Polyricinoleates (PGPR), *Food Chem. Tox.*, **36**, 711-718, 1998.
15. Roila R. and Salmiah K., Synthesis and Characterization of Ester from Dihydroxystearic Acid, *J. Oil Palm Res.*, **12**, 81-85, 2000.
16. Turyan Y.I., Determination of Acid Values in Oil Seeds, *US Pat. 5773295*, 1988.