

The Effect of Double Cross-linkers on New Polyacrylate Thickeners Prepared by Precipitation Polymerization

Hajar Es-haghi and Hossein Bouhendi*

Department of Colour, Resin and Surface Coating, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received 13 August 2013, accepted 8 March 2014

ABSTRACT

Cross-linked poly(acrylic acid)s were prepared by dual cross-linkers via precipitation polymerization method in a binary organic solvent. Polyethylene glycol diacrylate (PEGDA-400) as a long-chain cross-linker and di(trimethylol propane) tetraacrylate (DTMPTA) as multifunctional cross-linker were used. PEGDA-400 was utilized to increase thickening properties and DTMPTA was used to improve the gel strength. The dual cross-linkers effect on the sample features (i.e., equilibrium swelling, thickening properties and rheological properties) was investigated. Maximum amount of swelling was obtained by a high percentage of long-chain cross-linker. The apparent viscosity of the microgels was measured to determine their thickening properties for aqueous media. Maximum viscosity occurred at DT25-PE75 which was dependent on the type of cross-linkers in the polymer structure. The Flory-Rehner equation (from swelling ratio data) and rubber elasticity theory (from rheometry data) were used to discuss the network structure of the polymer. Increasing density of the network was shown by a sample containing high percentage of a four-functional cross-linker. The rheological properties of the cross-linked polymers were measured to determine storage modulus (strength network). The rheological behaviors demonstrated that the synthesized polymer containing a high amount of four-functional cross-linker had higher storage modulus (G') than other samples. In addition the consistency coefficient (m) and flow behavior index (n) parameters of Ostwald equation were investigated as well. As a result, n values in each sample were found to be smaller than 1 and these results were fitted clearly with the pseudoplastic model. Apparent and rotational viscosities were used to determine the optimal cross-linker type (synthesized sample contained a high percentage of long-chain cross-linker).

Keywords:

precipitation
polymerization,
poly(acrylic acid),
polyethylene glycol
diacrylate,
thickener, rheology

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: h.bouhendi@ippi.ac.ir

اثر شبکه‌سازهای دوگانه بر غلیظ‌کننده‌های پلی‌آکریلاتی جدید سنتز شده به روش پلیمر شدن رسوبی

هاجر اسحاقی، حسین بوهندی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه رنگ، رزین و پوشش‌های سطح، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۹۲/۵/۲۲، پذیرش: ۹۲/۱۲/۱۷

چکیده

در این پژوهش، پلی‌آکریلیک اسید شبکه‌ای شده با دو نوع شبکه‌ساز به‌طور هم‌زمان (شبکه‌ساز دوگانه) به روش پلیمر شدن رسوبی در حلال‌های آلی تهیه شد. بدین منظور، از شبکه‌ساز بلندزنجیر پلی‌اتیلن‌گلیکول دی‌آکریلات با وزن مولکولی ۴۰۰ (PEGDA-400) برای افزایش خاصیت غلیظ‌کنندگی و شبکه‌ساز چهارعاملی آکریلاتی دی‌تری‌متیلول پروپان) تتراآکریلات (DTMPTA) برای افزایش استحکام ژل استفاده شد. اثر مقادیر مختلف از این دو شبکه‌ساز بر خواص تورمی، مقدار غلیظ‌کنندگی و رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها بررسی شد. نمونه سنتز شده با درصد زیاد از شبکه‌ساز بلندزنجیر، افزایش ظرفیت جذب حلال را نشان داد. مطابق انتظار، مقدار گرانیوی بیشتر برای نمونه دارای درصد بیشتری از شبکه‌ساز بلندزنجیر DT25-PE75، مشاهده شد. مقدار چگالی اتصالات عرضی با استفاده از معادله Flory-Rehner (بر اساس مقدار تورم) و نظریه کشسانی - کشسانی (بر اساس مدول ذخیره) محاسبه شد. نمونه دارای درصد بیشتری از شبکه‌ساز چهارعاملی DT75-PE2، مقدار چگالی اتصالات عرضی بیشتری را نشان داد. بررسی‌های رئولوژیکی برای تعیین خواص استحکام و گرانیوی به‌کار گرفته شد. در این پژوهش، افزایش نسبی مدول ذخیره برای پلیمر سنتز شده با درصد بیشتری از شبکه‌ساز چهارعاملی به‌دست آمد. ضریب گرانیوی (m) و شاخص رفتار جریان (n) با استفاده از معادله نمایی $\eta = m\gamma^{n-1}$ محاسبه و برای هر سه نمونه، رفتار مشابه رفتار پلیمرهای شبه‌پلاستیک ($n < 1$) مشاهده شد. گرانیوی ظاهری (با گرانیوی سنچ) و گرانیوی ناشی از رئولوژی نشان داد، نمونه سنتز شده با شبکه‌ساز بلندزنجیر از نظر غلیظ‌کنندگی نمونه بهتری است.

واژه‌های کلیدی

پلیمر شدن رسوبی،
پلی‌آکریلیک‌اسید،
پلی‌اتیلن‌گلیکول دی‌آکریلات،
غلیظ‌کننده،
رئولوژی

مقدمه

غلیظ‌کننده‌ها، سهم عمده‌ای در ساخت کالاهای آرایشی و بهداشتی دارند. علت استفاده از آنها بهینه‌سازی درصد ویتامین‌ها، ایجاد رفتار رئولوژیکی مناسب برای محصولات و کاهش قیمت کالاست. غلیظ‌کننده‌ها به دو گروه طبیعی و سنتزی دسته‌بندی می‌شوند. از میان روش‌های سنتزی موجود برای این مواد، پلیمر شدن رسوبی روش بسیار کاربردی است.

فرایند پلیمر شدن رسوبی از انواع پلیمر شدن نیمه‌همگن است. در ابتدای انجام واکنش، مخلوطی همگن و تک‌فاز مشاهده می‌شود که تمام اجزای واکنش در حلال انحلال پذیرند. با شروع واکنش، به تدریج پلیمر حاصل در حلال رسوب می‌کند و در انتهای واکنش مخلوط به شکل ناهمگن مشاهده می‌شود [۱،۲]. در میان غلیظ‌کننده‌ها، پلیمرهای آکریلیکی از پرکاربردترین پلیمرهای مصرفی هستند [۱]. از این رو، پارامترهای مؤثر در تهیه و بهبود خواص غلیظ‌کننده‌های آکریلیکی توجه روزافزونی را به خود جلب کرده‌اند. یکی از این پارامترها، حلال یا محیط آلی است که در سال‌های گذشته، پژوهشگران اثر محیط‌های آلی مختلف از قبیل استونیتریل [۳،۴]، اتانول [۵]، تولوئن [۴] و اتیل استات [۶،۷] را بر خواص پلیمر آکریلیکی و کوپلیمرهای آن بررسی کردند [۲،۸]. از این میان، اتیل استات نتایج بهتری را نشان داده است. بررسی رفتار گرمایی غلیظ‌کننده‌ها پارامتر مطالعه شده دیگری است. Roberts و همکاران [۹]، پلی‌آکریلیک اسید را با تتراآلیل‌پنتاریتریول‌تر شبکه‌ای کردند. Peppas و همکاران [۶،۷] پلی‌آکریلیک شبکه‌ای شده را با چند نوع شبکه‌ساز متفاوت سنتز کرده‌اند. هر دو مطالعه نشان می‌دهد، با افزایش غلظت شبکه‌ساز دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر افزایش می‌یابد.

خواص مکانیکی و استحکام ژل پلیمرهای شبکه‌ای آکریلیکی پارامتر بسیار مهم دیگری است که تاکنون کارهای پژوهشی محدودی در این زمینه انجام شده است. در بیشتر موارد، خواص مکانیکی کربوپل‌ها (معروف‌ترین غلیظ‌کننده‌ها در صنعت) بررسی شده و کمتر به پلی‌آکریلیک سنتز شده توجه شده است [۱۰،۱۱].

در غلیظ‌کننده‌ها، شبکه‌سازها نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کنند. بنابراین، نوع و درصد شبکه‌ساز پارامتر مهم و مؤثر دیگری است. Nae و Reichert [۱۲] روی اثر غلظت شبکه‌ساز بر گرانشی، مدول ذخیره و مدول اتلاف از کوپلیمر رسوبی پلی‌آکریلیک اسید-وینیل استات مطالعات گسترده‌ای انجام داده‌اند. اسحاقی و همکاران در مجموعه مطالعات، اثر شبکه‌سازهای مختلف را بررسی کردند. آنها ابتدا اثر نوع و مقدار شبکه‌ساز متیلن‌بیس‌آکریل‌آمید (MBA) را روی خواص رئولوژیکی پلی‌آکریلیک اسید سنتز شده به روش رسوبی گزارش

کردند [۱۳]. در مطالعه بعدی، شبکه‌ساز بلندزنجیر و کوچک‌زنجیر و نیز شبکه‌ساز آکریلاتی و متاکریلاتی مقایسه شدند. در مطالعه مزبور، سه نوع شبکه‌ساز مختلف، پلی‌اتیلن‌گلیکول دی‌متیل‌متاکریلات (PEGDMA-330)، شبکه‌ساز بلندزنجیر متاکریلاتی، پلی‌اتیلن‌گلیکول دی‌آکریلات (PEGDA-400)، شبکه‌ساز بلندزنجیر آکریلاتی و متیلن‌بیس‌آکریل‌آمید (MBA، کوچک مولکول) در تهیه غلیظ‌کننده آکریلاتی استفاده شد. نتایج نشان داد، با افزایش طول زنجیر شبکه‌ساز گرانشی و در واقع غلیظ‌کنندگی افزایش می‌یابد. همچنین، افزایش طول زنجیر شبکه‌ساز بلندزنجیر آکریلاتی نتایج بهتری را در استحکام و غلیظ‌کنندگی نشان می‌دهد [۱۴]. تعداد و نوع گروه عاملی در شبکه‌سازها پارامتر بعدی بود که مورد توجه این گروه پژوهشی قرار گرفت [۱۵]. برای بررسی اثر نوع و تعداد گروه عاملی شبکه‌ساز بر خواص غلیظ‌کنندگی و خواص رئولوژیکی، شبکه‌سازهای آکریلاتی دو عاملی (HDDA)، سه عاملی (TMPTA) و چهار عاملی (DTMPTA) و شبکه‌ساز متاکریلاتی دو عاملی (DEGDMA) و سه عاملی (TMPTA) به کار گرفته شدند. نتایج این پژوهش نشان داد، با افزایش تعداد گروه‌های عاملی، غلیظ‌کننده سنتز شده استحکام بیشتری را نشان می‌دهد. همچنین، خواص غلیظ‌کنندگی برای شبکه‌ساز سه عاملی بهتر است و در همه نمونه‌های بررسی شده، مطابق با مطالعه پیشین، شبکه‌سازهای آکریلاتی نتایج بهتری نسبت به شبکه‌سازهای متاکریلاتی نشان می‌دهند.

بر اساس نتایج پیشین، در پژوهش حاضر استفاده از دو نوع شبکه‌ساز به‌طور هم‌زمان برای دستیابی به پلیمر آکریلاتی شبکه‌ای شده با خواص غلیظ‌کنندگی و دوام و پایداری بررسی شد. اثر استفاده از دو نوع شبکه‌ساز (بلندزنجیر و چهار عاملی) به‌طور هم‌زمان (شبکه‌ساز دوگانه) بر خواص تورمی، غلیظ‌کنندگی، رفتار گرمایی و رئولوژیکی پلیمر آکریلیک اسید رسوبی سنتز شده مطالعه شد. بدین منظور، شبکه‌ساز بلندزنجیر آکریلاتی (PEGDA-400) و شبکه‌ساز چهار عاملی آکریلاتی (DTMPTA) به‌طور هم‌زمان در تهیه پلی‌آکریلیک رسوبی به کار گرفته شد.

تجربی

مواد

مونومر آکریلیک اسید (AA) تهیه شده از Sasol پس از خالص‌سازی به روش تقطیر در خلأ استفاده شد. پلی‌اتیلن‌گلیکول دی‌آکریلات با وزن مولکولی ۴۰۰ (PEGDA-400) و دی‌تری‌متیلول پروپان تتراآکریلات (DTMPTA) هر دو از Sigma-Aldrich خریداری شد.

گرم‌خانه در دمای 50°C به مدت ۴ h قرار گرفته شد و مجدداً توزین شد. مقدار ژل از نسبت وزن باقی مانده (w_2) به وزن اولیه (w_1) از معادله (۱) به دست آمد [۱۳]:

$$\text{Gel (\%)} = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

اندازه‌گیری تورم

برای محاسبه مقدار جذب حلال از روش وزن‌سنجی استفاده شد. برای 0.2 g از نمونه در 30 mL اتانول به مدت ۱ h قرار داده شد. برای افزایش دقت در محاسبه ظرفیت تورم از روش مرکزگریزی استفاده شد. نمونه‌های آماده شده به ظروف مخصوص منتقل و به مدت 30 min با سرعت 5000 rpm در دستگاه مرکزگریز قرار داده شدند. حلال از نمونه متورم شده با این روش به راحتی قابل جداسازی است. پس از صاف کردن نمونه، مقدار تورم از معادله (۲) به دست آمد:

$$Q = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

که در این معادله، w_1 و w_2 به ترتیب وزن نمونه خشک اولیه و وزن آن پس از تورم است.

گرانروی سنجی

اندازه‌گیری گرانروی به وسیله گرانروی سنج مدل Visco Star R از شرکت Selecta اسپانیا، انجام شد. برای اندازه‌گیری مقدار گرانروی نمونه‌ها، 100 mL آب مقطر به 1 g پلیمر تهیه شده اضافه شد. سپس، محلول سدیم هیدروکسید 10% به تدریج تا pH برابر ۷ به محلول اضافه شد. pH محلول مدنظر با کاغذ pH سنج بررسی شد. گرانروی

۲،۲-آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) از Aldrich تأمین و به عنوان آغازگر پس از خالص‌سازی به روش تبلور در اتانول استفاده شد. اتیل استات و هگزان نرمال به عنوان حلال و سدیم هیدروکسید برای خنثی‌سازی از Merck تهیه شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

در راکتور شیشه‌ای 200 mL ، مخلوط 10 g آکریلیک اسید و 100 mL اتیل‌استات - نرمال هگزان (به نسبت ۱:۱) ریخته و نسبت‌های مولی مختلف از دو شبکه‌ساز PEGDMA و DTMPTA به آن اضافه شد. سپس، راکتور به سامانه مبرد مجهز شد و به مدت 30 min زیر گاز نیتروژن قرار گرفت. سامانه در حمام آب قرار داده شد و پس از رسیدن مخلوط واکنش به دمای 65°C ، محلول آغازگر (0.1 g) از AIBN در 2 mL اتیل‌استات) به سامانه اضافه شد. مدت زمان واکنش 3 h بود. در پایان واکنش، محصول با کاغذ صافی و قیف جداکننده از مخلوط جدا شده و رسوب حاصل به مدت 12 h برای خشک شدن و رساندن آن به وزن ثابت در گرم‌خانه خلأ در دمای محیط قرار داده شد. مطابق با نتایج به دست آمده از بهینه‌سازی فرایند غلیظ‌کننده‌ها در مقالات پیشین [۱۴، ۱۵] مقدار شبکه‌ساز استفاده شده $1/6 \text{ mmol}$ انتخاب و نسبت‌های مختلفی از هر یک از شبکه‌سازها مطابق جدول ۱ در هر نمونه استفاده شد. در این جدول ساختار شیمیایی آغازگر، مونومر و هر یک از شبکه‌سازها و نسبت استفاده شده در هر یک از نمونه‌های سنتز شده آمده است.

تعیین محتوای ژل

برای محاسبه مقدار محتوای ژل، ابتدا 1 g نمونه توزین شده در 50 mL اتانول به مدت 48 h قرار داده شد. سپس، نمونه صاف شده در

جدول ۱- نوع و نسبت‌های مواد استفاده شده در نمونه‌های سنتز شده.

نوع ماده	ساختار شیمیایی	نمونه اول DT25-PE75	نمونه دوم DT50-PE50	نمونه سوم DT75-PE25
AIBN، آغازگر (g)		۰/۱	۰/۱	۰/۱
AA، مونومر (g)		۱۰	۱۰	۱۰
DTMPTA، شبکه‌ساز چهارعاملی ($\%w/w_{\text{mon}}$)		۲۵	۵۰	۷۵
PEGDA-400، شبکه‌ساز بلندزنجیر ($\%w/w_{\text{mon}}$)		۷۵	۵۰	۲۵

[۱۲] که برای نمونه DT75-PE25 مصداق عینی پیدا می‌کند. با افزایش درصد PE مقدار تورم افزایش می‌یابد. وجود گروه‌های آبدوست و طول زنجیر شبکه‌ساز اثر مهم و اساسی روی تورم پلیمرها دارد، از این رو، با افزایش تعداد گروه‌های عاملی آبدوست روی شبکه‌ساز و ایجاد فضای بزرگ‌تر (افزایش طول شبکه‌ساز)، احتمال وجود حلال در شبکه‌های بین پلیمری زیاد می‌شود. بنابراین، بیشترین مقدار تورم به نمونه DT25-PE75 با بیشترین مقدار شبکه‌ساز بلندزنجیر تعلق می‌گیرد.

وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی (\bar{M}_c)، معیاری از چگالی اتصال عرضی در پلیمر شبکه‌ای شده است که از معادله Flory-Rehner (معادله ۳) محاسبه می‌شود [۷]:

$$\frac{1}{\bar{M}_c} = \frac{2}{\bar{M}_n} - \frac{\bar{v}}{V_1} \frac{[\ln(1 - v_{2S}) + v_{2S} + \chi \times v_{2S}^2]}{v_{2S}^{1/3} - \frac{v_{2S}}{2}} \quad (3)$$

در این معادله، \bar{M}_c متوسط وزن مولکولی پلیمر خطی محاسبه شده به وسیله گرانیروی سنج آبلهود (95000 g/mol)، \bar{v} حجم ویژه پلیمر ($0.71 \text{ cm}^3/\text{g}$)، V_1 حجم مولی اتانول ($58.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$)، χ پارامتر برهم‌کنش پلیمر - حلال Flory (0.5) و v_{2S} کسر حجمی پلیمر پس از تورم معرفی می‌شود. برای محاسبه v_{2S} از معادله (۴) استفاده می‌شود [۷]:

$$v_{2S} = \frac{W_d / \rho_d}{W_d / \rho_d + W_s / \rho_{\text{EtOH}}} \quad (4)$$

که در این معادله، W_s ، W_d ، ρ_d و ρ_{EtOH} به ترتیب وزن پلیمر متورم، وزن پلیمر خشک، چگالی پلیمر (1.41 g/cm^3) و چگالی اتانول (0.789 g/cm^3) است. مقدار \bar{M}_c محاسبه شده برای همه نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است [۷].

با توجه به جدول ۲، با افزایش غلظت شبکه‌ساز چهارعاملی به ۳ برابر، \bar{M}_c به مقدار ۱/۵ برابر کاهش یافته است. کاهش \bar{M}_c بیانگر مقدار تراکم در شبکه پلیمری است. شاید بتوان ۱/۵ برابر شدن \bar{M}_c در مقایسه با ۳ برابر شدن مقدار شبکه‌ساز را بدین ترتیب توجیه کرد که شبکه پلیمری متراکم شده و به‌طور کامل متورم نمی‌شود، در نتیجه مقدار \bar{M}_c واقعی را نشان نمی‌دهد، بنابراین خطای محاسبه به‌شمار می‌آید.

گرانیروی ظاهری نمایانگر خاصیت غلیظ‌کنندگی است که وابستگی بسیاری با ساختار پلیمر و قابلیت جذب حلال دارد. گرانیروی ظاهری برای هر سه نمونه در شکل ۱ نشان داده شده است. غلیظ‌کنندگی رابطه مستقیمی با حجم هیدرودینامیکی دارد. حجم هیدرودینامیکی زمانی افزایش می‌یابد که امکان برهم‌کنش بیشتر بین حلال و پلیمر فراهم شود. این موضوع هنگامی امکان‌پذیر است که چگالی

ظاهری محلول حاصل با گرانیروی سنج و با انتخاب اسپیندل مناسب در دمای محیط اندازه‌گیری شد.

آزمون رئولوژیکی

رئومتر مدل MCR300 ساخت شرکت RMS آلمان برای اندازه‌گیری رئولوژیکی به‌کار گرفته شد. در آزمون‌های رئومتری شیوه‌های عملیاتی متعدد وجود دارد. در پژوهش حاضر، از رئومتر با صفحات موازی برای تعیین خواص گرانیروکشسانی استفاده شد. برای اندازه‌گیری مدول ذخیره (G') و مدول اتلاف (G'') تمام نمونه‌ها، صفحات موازی با قطر ۲۵ mm و فاصله ۳ mm بین آنها به‌کار گرفته شد. تمام اندازه‌گیری‌ها در دمای 25°C و در محدوده برش کششی ۱-۲۰٪ و بسامد ۱-۱۰۰ Hz انجام شد. مقدار ۰/۱ g از هر نمونه در ۱۰ mL آب متورم می‌شوند تا نمونه‌ها برای آزمون رئولوژی آماده شوند.

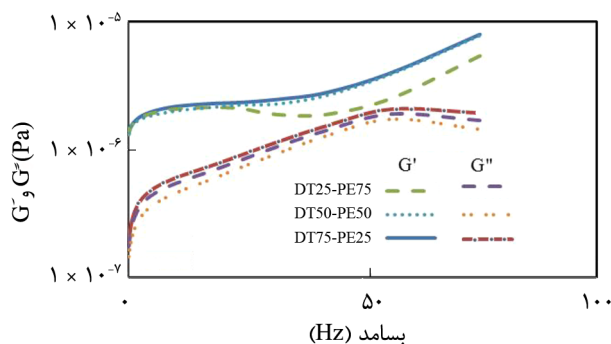
نتایج و بحث

جدول ۲ تغییرات ظرفیت تورم بر حسب نسبت‌های متفاوت از دو نوع شبکه‌ساز را نشان می‌دهد. طبق نتایج، نمونه DT25-PE75 بیشترین تورم و نمونه DT25-PE75 کمترین تورم را نشان می‌دهد. در مقالات پیشین، مقدار تورم برای DT به تنهایی حدود ۱۲٪ و برای PE به تنهایی حدود ۱۹٪ است. در پژوهش حاضر، بیشترین مقدار تورم ۲۲٪ است. با افزایش تعداد گروه‌های عاملی روی شبکه‌ساز مقدار تورم کاهش می‌یابد. بنابراین، افزایش درصد شبکه‌ساز چهارعاملی باعث افزایش تعداد گروه عاملی در شبکه‌ساز و در نتیجه ازدیاد چگالی اتصال‌های عرضی و کاهش \bar{M}_c شده (کاهش حفره‌های نفوذ آب) و کاهش قابل توجه مقدار جذب حلال می‌شود. در واقع، شبکه پلیمر بسیار متراکم شده و ذرات نمی‌توانند در حلال به‌طور کامل متورم شوند. در این حالت، پلیمر از مدل ذرات کروی سخت پیروی می‌کند

جدول ۲- مقدار تورم، مدول ذخیره (G') و وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی (\bar{M}_c) بر حسب نوع شبکه‌سازها.

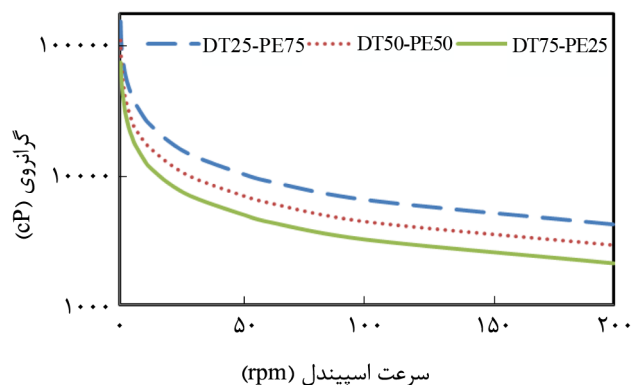
نمونه	تورم (%)	\bar{M}_c (الف)	G' (Pa)	\bar{M}_c (ب)
DT25-PE75	۲۲/۲	۴۷۳۵۹	۱۲۷۰	۲/۷۵۰
DT50-PE50	۱۸/۶	۴۶۹۶۲	۱۳۳۰	۲/۶۲۶
DT75-PE25	۱۴/۳	۴۶۰۱۵	۱۴۱۰	۲/۴۷۴

(الف) وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی بر حسب مقدار تورم و (ب) وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی بر حسب مدول ذخیره است.



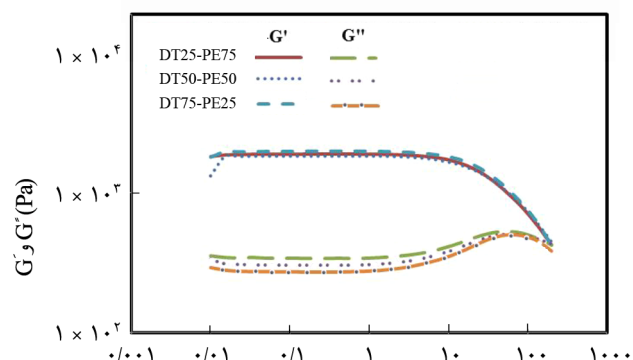
شکل ۳ - تغییرات مدول ذخیره بر حسب بسامد در کرنش ۲٪.

بیشتر شده و گرانروی افزایش می‌یابد. نکته قابل توجه دیگر در این شکل خاصیت شبه‌پلاستیک است که برای هر سه نمونه پلیمری سنتز شده قابل مشاهده است و با نتایج مقالات پیشین مطابقت دارد [۱۷]. در شکل ۲ مدول ذخیره بر حسب کرنش برای سه نوع پلیمر نشان داده شده است. مدول ذخیره پلیمر شبکه‌ای که در آن از نسبت بیشتری از شبکه‌ساز چهار عاملی (DT75-PE25) استفاده شده، بیشتر از سایر نمونه‌های سنتز شده است. افزایش تعداد گروه‌های عاملی به معنای افزایش غلظت شبکه‌ساز است که منجر به سنتز پلیمری متراکم‌تر و با استحکام بیشتر می‌شود. در نتیجه مدول ذخیره بر حسب کرنش مربوط به این نمونه نسبت به سایر نمونه‌های سنتز شده افزایش می‌یابد [۱۸]. در این شکل با افزایش کرنش، ابتدا G' ثابت است و سپس کاهش می‌یابد. زیرا، در کرنش کم ساختار فیزیکی تحت تغییر شکل کم پایدار است. اما این پایداری تا حدی است و پس از آن ساختار تغییر شکل داده و مقدار مدول ذخیره کاهش می‌یابد [۱۲]. مدول ذخیره بر حسب بسامد زاویه‌ای برای سه نمونه در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش مقدار بسامد مدول ذخیره افزایش می‌یابد. در بسامدهای کم، نمونه زمان کافی برای آسایش دارد و زنجیرهای پلیمر این قابلیت را دارند که در مقابل نیروی وارد شده تغییر شکل دهند. اما در بسامدهای بیشتر، پلیمر زمان کافی برای آسایش ندارد، بنابراین انعطاف‌پذیری زنجیر کاهش و مدول ذخیره (G') افزایش می‌یابد. افزایش مدول نمونه‌ها با افزایش بسامد به پدیده آسایش زنجیر پلیمری در اثر تنش وارد شده مربوط می‌شود [۱۹، ۲۰]. افزایش مدول ذخیره، نشان‌دهنده سخت‌تر شدن پلیمر و ازدیاد چگالی اتصالات عرضی ($1/\bar{M}_e$) است. افزایش تعداد گروه‌های عاملی در شبکه‌ساز رابطه مستقیم با چگالی اتصالات عرضی و در نتیجه مدول ذخیره دارد. بنابراین، در شکل ۳ بیشتر بودن مدول ذخیره برای نمونه DT25-PE75 با ذکر دلایل زیاد قابل توجه است. در پلیمر سنتز شده با DT، مدول ذخیره در بسامد ۱ Hz حدود ۱ Pa و ۵۰۰۰ Pa و برای نمونه سنتز شده با شبکه‌ساز PE، حدود ۷۵۰ Pa است. در حالی که برای نمونه حاوی



شکل ۱ - تغییرات گرانروی ظاهری نمونه‌های مختلف بر حسب سرعت اسپیندل.

شبکه‌ای شدن کاهش و \bar{M}_e افزایش یابد [۱۶]. مشاهده شد، با افزایش سه برابر درصد شبکه‌ساز بلندزنجیر، برهم‌کنش بین حلال و پلیمر (حجم هیدرودینامیکی) دو برابر افزایش می‌یابد. گرانروی در pH برابر ۷، اندازه‌گیری می‌شود، در حالی که تورم بدون تغییر pH اندازه‌گیری می‌شود. در محیط خنثی مقدار نفوذ حلال به داخل شبکه متراکم پلیمری بیشتر می‌شود. بنابراین طبق محاسبات، \bar{M}_e به مقدار ۱/۵ و حجم هیدرودینامیکی دو برابر افزایش می‌یابد که ناشی از رابطه مستقیم با مقدار نفوذ حلال به داخل پلیمر شبکه‌ای شده است. نمونه DT25-PE75 گرانروی ظاهری بیشتری را در میان نمونه‌ها نشان می‌دهد. همچنین در مقایسه با مقالات پیشین، گرانروی به مقدار چشمگیری افزایش یافته است. گرانروی نمونه حاوی DT در سرعت ۵۰ rpm حدود ۸۰۰ cP برای پلیمر سنتز شده با PE حدود ۴۴۰۰ cP و برای نمونه DT25-PE75 حدود ۱۰۳۰ cP است. با وجود شبکه‌ساز چهارعاملی احتمال ایجاد حفره‌ها در بین شبکه پلیمری و منافذ برای نگهداری حلال بیشتر شده و با وجود شبکه‌ساز بلندزنجیر احتمال ایجاد حفره‌های بزرگ‌تر بیشتر می‌شود. بنابراین، مقدار نفوذ حلال



شکل ۲ - تغییرات مدول ذخیره بر حسب کرنش در بسامد ۱ Hz.

جدول ۳- ضریب گرانروی (m) و شاخص رفتار جریان (n) بر حسب شبکه‌سازهای مختلف.

R ²	n	m (Pa.s ⁻¹)	نمونه
۰/۹۳۲	۰/۷	۱۵۱۲	DT25-PE75
۰/۹۶۲	۰/۵	۹۰۲	DT50-PE50
۰/۹۴۲	۰/۱	۵۶۵	DT75-PE25

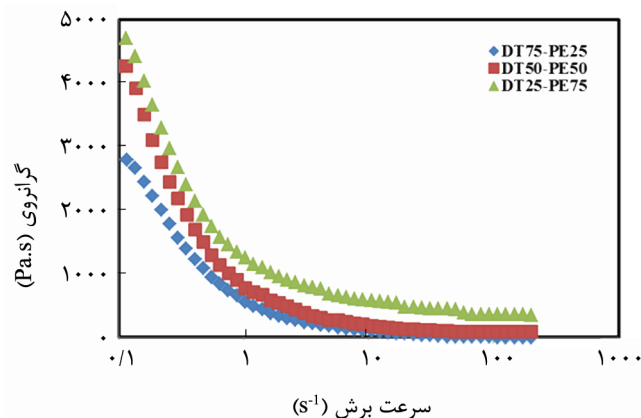
* درصد هریک از شبکه‌سازها نسبت به مقدار کل شبکه‌ساز (۰/۸ g) در نظر گرفته شد.

در نمونه DT25-PE75 دارای مقدار m و n بیشتر است.

نکته بحث‌برانگیز دیگر در شکل ۴ گرانروی بیشتر پلیمر سنتز شده با شبکه‌ساز بلندزنجیر است. همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد (شکل ۱)، افزایش طول زنجیر، کاهش نسبت فعالیت‌پذیری، کاهش چگالی شبکه، افزایش \bar{M}_c و نیز وجود پیوند هیدروژنی سبب افزایش تمایل شبکه پلیمری به حلال و در نهایت افزایش گرانروی نمونه مدنظر می‌شود.

نتیجه‌گیری

بررسی خواص مختلف از پلیمر شبکه‌ای شده آکریلیکی با دو شبکه‌ساز به‌طور هم‌زمان به روش رسوبی مطالعه شد. استفاده از شبکه‌ساز بلندزنجیر در کنار شبکه‌ساز چهارعاملی می‌تواند مزایایی را به‌طور هم‌زمان برای پلیمر مدنظر به‌وجود آورد. استفاده از شبکه‌ساز چهارعاملی از یک طرف موجب افزایش پایداری در شرایط گرمایی و تحت نیروهای برشی می‌شود. از طرف دیگر، حفره‌های بیشتر در داخل شبکه پلیمری ایجاد می‌کند که سبب می‌شود، منافذ بیشتری برای نگهداری حلال وجود داشته باشد. هم‌زمان با شبکه‌ساز چهارعاملی، استفاده از شبکه‌ساز بلندزنجیر حاوی گروه‌های آبدوست سبب از دیاد حجم منافذ و قابلیت بیشتر برای نگهداری حلال می‌شود که سبب افزایش غلیظ‌کنندگی در پلیمرهای آکریلیک اسید می‌شود. پژوهش‌ها روی خواص تورم و غلیظ‌کنندگی پلی‌آکریلیک اسید شبکه‌ای شده با استفاده از دو شبکه‌ساز نام‌برده افزایش قابل توجهی را در مقایسه با مطالعات پیشین نشان نمی‌دهد.



شکل ۴- تغییرات گرانروی بر حسب سرعت برش.

هر دو شبکه‌ساز به‌طور هم‌زمان حدود ۲۵۰۰ Pa است. ارتباط مدول ذخیره با وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی با به‌کارگیری نظریه کشسانی لاستیک (معادله ۵) قابل اثبات است [۱۹]:

$$G'_R = \rho RT / \bar{M}_c \quad (5)$$

در این معادله، G'_R مدول کشسانی ناحیه مسطح، ρ چگالی پلیمر، R ثابت گازها، T دمای مطلق و \bar{M}_c وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی است. مقدار \bar{M}_c محاسبه شده برای هر سه پلیمر با استفاده از نظریه کشسانی لاستیک در جدول ۲ آمده است. با توجه به مطالبی که تا کنون گفته شد، مقدار \bar{M}_c محاسبه شده مربوط به پلی‌آکریلیک سنتز شده با درصد بیشتری از شبکه‌ساز بلندزنجیر (DT25-PE75) کمتر است. این مقدار مؤید مطالب گفته شده است و با نتایج حاصل از شکل‌های ۲ و ۳ نیز مطابقت دارد [۱۹].

تغییرات گرانروی با سرعت برش در شکل ۴ نشان داده شده است. گرانروی با افزایش سرعت برش کاهش می‌یابد که نمایانگر خاصیت شبه‌پلاستیک برای هر دو پلیمر است. طبق معادله $\eta = m\gamma^{n-1}$ گرانروی پلیمرهای شبه‌پلاستیک، با افزایش سرعت برش کاهش می‌یابد. ضریب گرانروی (m) و شاخص رفتار جریان (n) برای نمونه‌ها محاسبه شده است (جدول ۳). همان‌طور که قوانین نمایی بیان می‌کند، پلیمرهای شبه‌پلاستیک دارای $n < 1$ هستند [۱۷، ۲۱] و محاسبات انجام شده، $n < 1$ را برای هر دو پلیمر نشان می‌دهد. همچنین مقادیر m و n محاسبه شده، نشان می‌دهد پلیمر سنتز شده

مراجع

- Bouhendi H., Haddadi-Asl V., and Rafizadeh M., Effect of Non-solvent Type and Purification Process on Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Organic Media, *Iran. Polym. J.*, **18**, 777-787, 2009.
- Kawaguchi H., Yamada Y., Kataoka Sh., Morita Y., and Ohtsuka Y., Hydrogel Microspheres II. Precipitation Copolymerization of Acrylamide with Comonomer to Prepare Monodisperse Hydrogel Microspheres, *Polym. J.*, **23**, 955-962, 1991.
- Dai Z., Yang X., and Huang W., Preparation of Narrow-disperse or Monodisperse Poly([poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate]-*co*-(acrylic acid)) Microspheres with Ethyleneglycol Dimethacrylate as Crosslinker by Distillation Precipitation Polymerization, *Polym. Int.*, **56**, 224-230, 2007.
- Wan G.J., Cormack P.A.G., Sherrington D.C., and Khoshdel E., Monodisperse, Molecularly Imprinted Polymer Microspheres Prepared by Precipitation Polymerization for Affinity Separation Applications, *Angew. Chem.*, **115**, 5494-5496, 2003.
- Ni H. and Kawaguchi H., Mechanism of Preparing Monodisperse Poly(acrylamide/methacrylic acid) Microspheres in Ethanol I., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2833-2844, 2004.
- Thomas J.B., Creecy C.M., McGinity J.W., and Peppas N.A., Synthesis and Properties of Lightly Crosslinked Poly((meth)acrylic acid) Microparticles Prepared by Free Radical Precipitation Polymerization, *Polym. Bull.*, **57**, 11-20, 2006.
- Thomas J.B., Tingsanchali J.H., Rosales A.M., Creecy C.M., McGinity J.W., and Peppas N.A., Dynamics of Poly(ethylene glycol)-tethered, pH Responsive Networks, *Polymer*, **48**, 5042-5048, 2007.
- Bunyakan C. and Hunkeler D., Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Toluene. II: Mechanism and Kinetic Modeling, *Polymer*, **40**, 6213-6224, 1999.
- Liu T., Desimone J.M., and Roberts G.W., Cross-linking Polymerization of Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide, *Polymer*, **47**, 4276-4281, 2006.
- Tamburic S. and Craig D.Q.M., An Investigation into the Rheological, Dielectric and Mucoadhesive Properties of Poly(acrylic acid) Gel Systems, *J. Control. Rel.*, **37**, 59-68, 1995.
- Barry B.W. and Meyer M.C., The Rheological Properties of Carbopol Gels II. Oscillatory Properties of Carbopol Gels, *Int. J. Pharm.*, **2**, 27-40, 1979.
- Nae H.N. and Reichert W.W, Rheological Properties of Lightly Crosslinked Carboxy Copolymers in Aqueous Solution, *Rheologica Acta*, **31**, 351-360, 1992.
- Es-haghi H., Bouhendi H., Bagheri-Marandi G., Zohurian-Mehr M.J., and Kabiri K., Cross-linked Poly(acrylic acid) Microgels from Precipitation Polymerization, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **49**, 1257-1264, 2010.
- Es-Haghi H., Bouhendi H., Marandi G.B., Zohurian-Mehr M.J., and Kabiri K., Rheological Properties of Microgel Prepared with Long-Chain Crosslinkers by a Precipitation Polymerization Method, *J. Macromol. Sci., Part B*, **51**, 880-896, 2012.
- Es-Haghi H., Bouhendi H., Marandi G.B., Zohurian-Mehr M.J., and Kabiri K., An Investigation into Novel Multifunctional Cross-linkers Effect on Microgel Prepared by Precipitation Polymerization, *React. Funct. Polym.*, **73**, 524-530, 2013.
- Bouhendi H., The First Technical-Training Course of Resins in Aqueous Media, March, 2002.
- Agarwal Y.K., Kaushik S.D., and Kumar P.C., Synthesis and Rheological Studies of Methacrylic Acid-Ethyl Acrylate-Allyl Methacrylate Terpolymers, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **44**, 877-880, 2007.
- Nikzare M., Zohuriaan-Mehr M.J., Ershad-Langroudi A., and Yousefi A.A., *Preparation and Characterization of Hybrid Thickeners based on Arabic Gum*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2007.
- Ramazani-Harandi M.J., Zohuriaan-Mehr M.J., Yousefi A.A., Ershad-Langroudi A., and Kabiri K., Effects of Structural Variables on AUL and Rheological Behavior of SAP Gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3676-3686, 2009.
- Ramazani-Harandi M.J., Zohuriaan-Mehr M.J., Yousefi A.A., Ershad-Langroudi A., and Kabiri K., Rheological Determination of the Swollen Gel Strength of Superabsorbent Polymer Hydrogels, *Polym. Test. G.*, **25**, 470-474, 2006.
- Bonacucina G., Martelli S., and Palmieri G.F., Rheological, Mucoadhesive and Release Properties of Carbopol Gels in Hydrophilic Cosolvents. *Int. J. Pharm.*, **282**, 115-130, 2004.