

Crosslinkers of Different Types in Precipitation Polymerization of Acrylic Acid

H. Eshaghi¹, G. Bagheri Marandi*¹, H. Boohendi², M.J. Zohuriaan-Mehr², and
K. Kabiri²

1. Department of Chemistry, Islamic Azad University, Karaj Branch, P.O. Box: 31485-313, Karaj, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 8 December 2009, accepted 3 May 2010

ABSTRACT

Crosslinked poly(acrylic acid)s were prepared using two types of crosslinker by precipitation polymerization method in a binary organic solvent. *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) and polyethylene glycol dimethacrylate (PEGDMA-330) were used as low-molecular weight and long-chain crosslinkers, respectively. The effect of various types of crosslinkers on polymer characteristics (i.e., gel content, equilibrium swelling, glass transition temperature, and rheological properties) was investigated. Maximum amount of viscosity was obtained by using long-chain crosslinker. The Flory-Rehner equation and rubber elasticity theory were used to discuss the network structure of polymer. It was observed that, the glass transition temperature (T_g) of the synthesized polymer containing PEGDMA-330 is higher than that of polymer containing MBA. Apparent and rotational viscosity were used to determine the optimal crosslinker type. In addition, the consistency coefficient (m) and flow behavior index (n) parameter of Ostwald equation were investigated as well.

Key Words:

precipitation
polymerization,
poly(acrylic acid),
polyethylene glycol
dimethacrylate,
methylenebisacrylamide,
rheology

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: marandi@kiau.ac.ir

بررسی اثر نوع شبکه ساز در پلیمر شدن رسوبی آکرلیک اسید

هاجر اسحاقی^۱، غلام باقری مرندی^{۱*}، حسین بوهندی^۲، محمد جلال ظهوریان مهر^۲، کوروش کبیری^۲

۱ - کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۱۳-۳۱۴۸۵

۲ - تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۸/۹/۱۷، پذیرش: ۸۹/۲/۱۳

چکیده

در این پژوهش، دو نوع پلی آکرلیک اسید شبکه ای شده با دو نوع شبکه ساز به روش پلیمر شدن رسوبی تهیه شد. برای تهیه پلیمر از یک شبکه ساز بلندرنجیر (پلی اتیلن گلیکول دی متاکریلات، PEGDMA-330) و یک شبکه ساز کوچک مولکول (متیلن بیس آکریل آمید، MBA) استفاده و مقایسه بین این دو شبکه ساز و اثر آنها روی خواص تورمی، مقدار غلظت دهندگی، رفتار گرمایی و رئولوژیکی بررسی شد. مقدار ژل به دست آمده برای پلیمر سنتز شده با شبکه ساز MBA بیشتر بود. نمونه سنتز شده با شبکه ساز بلندرنجیر افزایش ظرفیت جذب حلال را نشان می دهد. این مطالب بیشتر بودن مقدار گرانیوی را برای پلیمر سنتز شده با شبکه ساز PEGDMA-330 تأیید می کند. \bar{M}_c محاسبه شده با استفاده از معادله فلوری - رنر و نظریه کشسانی - کشسانی نشان می دهد که MBA واکنش پذیری بیشتری داشته است. دمای انتقال شیشه ای برای پلیمر تهیه شده با PEGDMA-330 بیشتر و بر خلاف انتظار T_g نمونه سنتز شده با شبکه ساز کوچک مولکول نسبت به پلیمر خطی کمتر است. بررسی های رئولوژیکی افزایش گرانیوی و افزایش نسبی مدول ذخیره بر حسب بسامد را برای پلیمر سنتز شده با شبکه ساز بلندرنجیر نشان می دهد. گرانیوی ظاهری و گرانیوی ناشی از رئولوژی نشان می دهد، شبکه ساز بلندرنجیر از نظر غلظت دهندگی بهتر است.

واژه های کلیدی

پلیمر شدن رسوبی،

پلی آکرلیک اسید،

پلی اتیلن گلیکول دی متاکریلات،

متیلن بیس آکریل آمید،

رئولوژی

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

مقدمه

فرایند پلیمر شدن رسوبی یکی از انواع پلیمر شدن نیمه همگن است که در آغاز تمام اجزای واکنش در حلال انحلال پذیر بوده و مخلوطی همگن و تک فاز مشاهده می شود، در حالی که پس از فرایند پلیمر شدن، پلیمر به دست آمده در حلال رسوب می کند و در انتهای واکنش مخلوط به حالت دو فاز وجود دارد [۱،۲]. پلیمرهای آکرلیکی رسوبی در زمینه های مختلف به عنوان لخته ساز، پایدارکننده امولسیون، چسب و غلظت دهنده ها کاربرد فراوانی دارند [۱]. در سال های اخیر، غلظت دهنده ها کاربردی ترین مواد در صنایع شیمیایی به ویژه صنایع آرایشی - بهداشتی و دارویی هستند. از این رو، تهیه و سنتز غلظت دهنده ها توجه روز افزونی را به خود جلب کرده اند.

پلیمر شدن رسوبی آکرلیک اسید، متاکریلیک اسید و کوپلیمرهای آکرلیکی در محیط های آلی مختلف از قبیل استونیتریل [۳،۴]، اتانول [۵]، تولوئن [۴] و اتیل استات [۶،۷] به طور گسترده ای انجام شده اند. هم چنین، شبکه سازهای مختلفی مانند اتیلن گلیکول دی متاکریلات [۳] دی وینیل بنزن [۴]، آلایل پنتا اریتریتول [۶،۷] و پنتا اریتریتول تری آکریلات [۶،۷] در تهیه غلظت دهنده ها استفاده شده اند. در بیشتر مطالعات پیشین مقدار وزن مولکولی و عوامل مؤثر بر روند افزایشی آن بررسی شده است [۲،۸].

مطالعاتی نیز روی بررسی رفتار گرمایی پلیمرهای آکرلیکی رسوبی انجام شده است که روندهای متفاوتی را گزارش کرده اند. Raberts و همکاران [۹] نشان دادند، در پلی آکرلیک اسید شبکه ای شده با تتر آلایل پنتا اریتریتول اتر (APE4)، با افزایش غلظت شبکه ساز، دمای انتقال شیشه ای پلیمر کاهش می یابد. از سوی دیگر، Pappas و همکاران [۶،۷] پلی آکرلیک شبکه ای شده با چند نوع شبکه ساز سنتز کرده و به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت شبکه ساز دمای انتقال شیشه ای پلیمر افزایش می یابد.

تاکنون کارهای پژوهشی محدودی در زمینه خواص مکانیکی و استحکام ژل پلیمرهای شبکه ای آکرلیکی انجام شده است. در بیشتر موارد، خواص مکانیکی کربوپیل ها بررسی شده و کمتر به پلی آکرلیک سنتز شده توجه شده است. کربوپیل ها در واقع پلی آکرلیک های شبکه ای شده با آلایل ساکاروز هستند که به روش پلیمر شدن رسوبی سنتز می شوند، دارای وزن مولکولی زیاد و به شکل ذرات سفید بسیار ریزاند و در صنعت از معروف ترین غلظت دهنده ها به شمار می روند [۱۰،۱۱].

Nae و Reichart [۱۲] اثر غلظت شبکه ساز را روی گرانیوی، مدول ذخیره و مدول اتلاف از کوپلیمر رسوبی پلی آکرلیک اسید - وینیل استات مطالعه کردند.

قابل ذکر است، استفاده از شبکه ساز بلندزنجیر در پلیمر شدن رسوبی تقریباً نادر است. در ضمن، بررسی خواص (رئولوژی و غلظت دهندگی) و مقایسه بین دو نوع شبکه ساز بلندزنجیر با کوچک مولکول انجام نشده است. بنابراین در این پژوهش خواص تورمی، غلظت دهندگی، رفتار گرمایی و رئولوژیکی پلیمر آکرلیک اسید رسوبی سنتز شده با دو نوع شبکه ساز بلندزنجیر (پلی اتیلن گلیکول دی متیل متاکریلات، PEGDMA-330) و کوچک مولکول (متیلن بیس آکریل آمید، MBA) مطالعه شده است.

تجربی

مواد

مونومر آکرلیک اسید (AA، محصول شرکت Sasol) به روش تقطیر در خلاء خالص سازی شد. متیلن بیس آکریل آمید (MBA، Aldrich) و پلی اتیلن گلیکول دی متیل متاکریلات با وزن مولکولی ۳۳۰ (PEGDMA-330، Aldrich) بدون خالص سازی استفاده شدند. ۲،۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN، Aldrich) به عنوان آغازگر پس از خالص سازی با روش تبلور در اتانول مورد استفاده قرار گرفت. اتیل استات و هگزان نرمال (Merck) به عنوان حلال و سدیم هیدروکسید (Merck) برای خنثی سازی استفاده شدند.

دستگاه ها

در این طرح، دستگاه گرانیوی سنج مدل Visco Star R از شرکت Selecta اسپانیا، گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل 200-F3 Maia ساخت شرکت Netzsch آلمان و رئومتر مدل MCR300 ساخت شرکت RMS آلمان برای انجام آزمون های دستگاهی به کار گرفته شد.

روش ها

در این پژوهش، پلی آکرلیک شبکه ای شده (PAA) طی دو واکنش پلیمر شدن رسوبی مجزا سنتز شد. در تهیه این پلیمر از دو نوع شبکه ساز متیلن بیس آکریل آمید و پلی اتیلن گلیکول دی متیل متاکریلات استفاده شد.

مخلوط ۱۰ g آکرلیک اسید و نسبت های مولی مختلف از دو شبکه ساز MBA و PEGDMA به ۱۰۰ mL اتیل استات - نرمال هگزان (به نسبت ۱:۱) در راکتور شیشه ای افزوده شد. پس از این که مخلوط

(the closely packed hard sphere mode) پیروی می کند [۱۲].

تعیین محتوای ژل

برای به دست آوردن محتوای ژل ابتدا ۱ g نمونه توزین شده در ۵۰ mL اتانول به مدت ۴۸ h قرار داده شد. سپس، نمونه صاف شده در گرم‌خانه در دمای ۵۰°C به مدت ۴ h قرار گرفته و به طور مجدد توزین شد. مقدار ژل از نسبت وزن باقی مانده به وزن اولیه به کمک معادله (۱) به دست آمد:

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

که در این معادله W_1 وزن نمونه خشک اولیه و W_2 وزن نمونه خشک نهایی است.

اندازه‌گیری تورم

از روش مرکزگریز برای سنجش ظرفیت تورم پلیمرهای سنتز شده استفاده شد. ۰/۲ g از نمونه در ۳۰ mL اتانول به مدت ۱ h قرار داده شد. سپس، به مدت ۳۰ min با دور ۵۰۰۰ rpm حلال از نمونه متورم شده جداسازی شد. پس از صاف کردن نمونه از نسبت وزن باقی مانده به وزن اولیه مقدار تورم به کمک معادله (۲) به دست آمد:

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

که در این معادله، W_1 وزن نمونه خشک اولیه و W_2 وزن نمونه پس از تورم است.

آزمون گرانروی سنجی

برای اندازه‌گیری مقدار گرانروی نمونه‌ها، ۱ g پلیمر تهیه شده در mL ۱۰۰ آب مقطر ریخته شد و سپس محلول سود ۱۰٪ به تدریج تا pH برابر ۷ به محلول اضافه شد. pH محلول مورد نظر به وسیله کاغذ pH سنجیده شد. گرانروی ظاهری محلول حاصل به وسیله گرانروی سنج و با انتخاب اسپیندل مناسب در دمای محیط اندازه‌گیری شد.

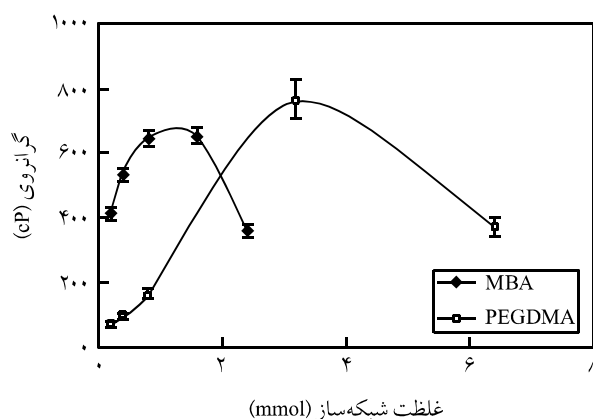
آزمون رئولوژیکی

از رئومتر دارای صفحات موازی برای تعیین خواص گرانروکشسانی استفاده شد. بدین منظور نمونه‌های متورم با غلظت ۱۰٪ تهیه شد. در محدوده برش کششی ۱-۲۰۰٪ و بسامد ۱-۱۰۰ Hz در دمای ۲۵°C مقادیر مدول ذخیره (G') و اتلاف (G'') نمونه‌ها گزارش شد.

واکنش به دمای ۶۵°C رسید، محلول آغازگر (۰/۱ g) AIBN در ۲ mL اتیل استات) به سامانه اضافه شد. مدت زمان واکنش ۳ h بود. در پایان واکنش مخلوط دوفازی و ناهمگنی از پلیمر سنتز شده و مخلوط حلال‌ها مشاهده شد. پلیمر با کاغذ صافی و قیف جداکننده از مخلوط جدا شده و رسوب حاصل به مدت ۴ h به منظور خشک شدن و رساندن آن به وزن ثابت در گرم‌خانه خلاء در دمای محیط قرار داده شد.

مطابق با نتایج به دست آمده از بهینه‌سازی فرایند دو پلیمر، مقدار ۷۶ mmol از شبکه‌ساز برای پلی آکرلیک اسید شبکه‌ای شده با متیلن بیس آکریل آمید و مقدار ۳/۲ mmol از شبکه‌ساز برای پلی آکرلیک اسید شبکه‌ای شده با پلی اتیلن گلیکول دی متیل متاکریلات انتخاب شد تا بررسی‌های لازم روی آنها انجام شود.

شکل ۱ منحنی گرانروی بر حسب غلظت شبکه‌ساز برای هر دو پلیمر سنتز شده است. این منحنی، غلظت بهینه هر یک از شبکه‌سازها را برای پلیمرهای حاصل نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت شبکه‌ساز، گرانروی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. افزایش غلظت شبکه‌ساز سبب افزایش محتوای ژل و کاهش تورم می‌شود. افزایش محتوای ژل در جهت افزایش گرانروی است و ذرات پلیمر هنوز قابلیت جذب حلال و افزایش حجم هیدرودینامیکی را دارند. بنابراین، ذرات در محیط حلال به طور کامل پخش می‌شوند و در نهایت گرانروی محلول افزایش می‌یابد [۱۳]. افزایش بیش از یک حد معین از شبکه‌ساز سبب ازدیاد چگالی اتصال‌های عرضی و کاهش \overline{M}_c می‌شود (کاهش حفره‌های نفوذ آب) و سبب کاهش قابل توجه در مقدار جذب حلال می‌شود. در واقع شبکه پلیمر بسیار متراکم است و ذرات نمی‌توانند در حلال به طور کامل باز شوند. بنابراین، گرانروی محلول کاهش می‌یابد. در این حالت پلیمر از مدل ذرات کروی سخت



شکل ۱ - اثر غلظت شبکه‌ساز روی گرانروی ظاهری برای مشخص کردن مقدار بهینه پلی آکرلیک تهیه شده با PEGDMA-330 و MBA.

گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC)

برای بررسی رفتار گرمایی (دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و مقاومت گرمایی) پلیمرها، نمونه‌هایی که جزء انحلال پذیر آنها خارج شد، به کار برده شد. این آزمون به کمک گرماسنج در دمای بین ۲۵ تا ۱۵۰°C و با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min زیر جو نیتروژن انجام شد.

نتایج و بحث

شکل ۲ نشان می‌دهد، مقدار ژل نمونه PEGDMA-330 کمتر از مقدار ژل نمونه MBA است. افزایش مقدار ژل به چگالی اتصال عرضی نسبت داده شده است. پلیمر با مقدار اتصال بیشتر دارای مقدار ژل بیشتر و سل کمتر است [۱۴]. این شکل گویای این واقعیت است که پلیمر سنتز شده با شبکه‌ساز کوچک مولکول دارای اتصال عرضی بیشتری از پلیمر سنتز شده با شبکه‌ساز بلند زنجیر است. مقایسه نسبت واکنش پذیری بین این دو نوع شبکه‌ساز نشان می‌دهد، نسبت واکنش پذیری MBA بیشتر از PEGDMA-330 است. هر چه عدد مربوط به نسبت واکنش پذیری بزرگ‌تر باشد، تمایل مونومر برای واکنش‌های هموپلیمر شدن بیشتر است. در جدول ۱ نسبت واکنش پذیری مونومرهای آکرلیک امید و متاکریلیک اسید به دست آمده در سایر مقالات، نشان داده شده است [۱۵،۱۶]. از طرف دیگر، PEGDMA-330 به عنوان یک بلندزنجیر احتمال نفوذ کمتر در بین زنجیرهای پلیمری دارد. بنابراین، دو عامل یاد شده سبب می‌شوند، پلیمر سنتز شده با شبکه‌ساز کوچک مولکول دارای ساختار پلیمری با چگالی اتصال عرضی بیشتر باشد. در واقع این شبکه‌ساز بیشتر به عنوان اتصال‌دهنده عرضی عمل کرده و بنابراین

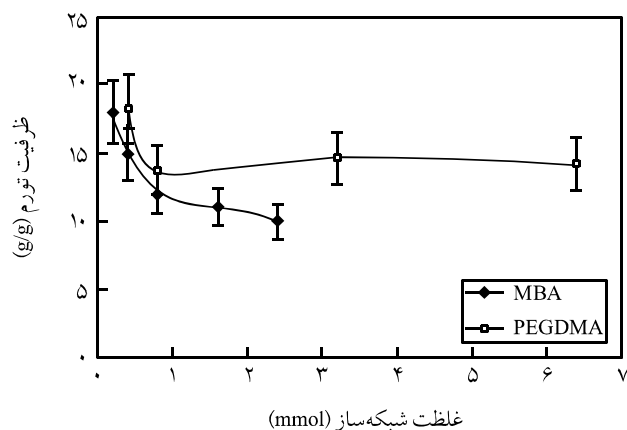
جدول ۱ - نسبت واکنش پذیری مونومرها.

r_2 (AA)	r_1		مونومر
	AM	MAA	
۰/۲۸	۰/۰۴	-	AA
۰/۷۳	-	۰/۵	

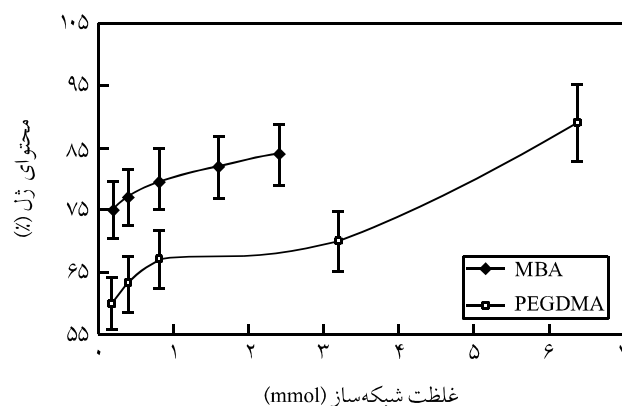
دارای مقدار ژل بیشتری خواهد بود.

شکل ۳ تورم هر دو نوع پلیمر رسوبی سنتز شده را بر حسب مقدار شبکه‌سازها نشان می‌دهد. تورم با افزایش غلظت شبکه‌ساز به طور نمایی کاهش می‌یابد که رفتار قابل انتظاری است. حساسیت تورم به مقادیر کم شبکه‌ساز زیاد است. بنابراین، در غلظت‌های کم تغییرات تورم واضح‌تر است. اما، با ازدیاد غلظت شبکه‌ساز وابستگی تورم به آن کاهش می‌یابد و به یک حالت خطی افقی نزدیک می‌شود. کاهش تورم به ازای افزایش غلظت شبکه‌ساز ناشی از افزایش چگالی شبکه (کاهش \bar{M}_c) و افزایش نیروی کشسان است [۱۷،۱۸]. بنابراین، قابلیت نفوذ حلال کاهش می‌یابد. اما همواره افزون بر نیروی کشسان عوامل دیگر حین نفوذ اثر می‌گذارند (عواملی هم چون برهم‌کنش پلیمر - حلال و وجود گروه‌های عاملی حلال دوست در پلیمر) که این عوامل هنوز تمایل جذب حلال و تورم در پلیمر را پدید می‌آورند و اجازه نمی‌دهند قابلیت نفوذ بیش از یک حدی کاهش یابد. بنابراین در غلظت‌های زیاد شبکه‌ساز منحنی به شکل خط افقی در می‌آید [۱۸].

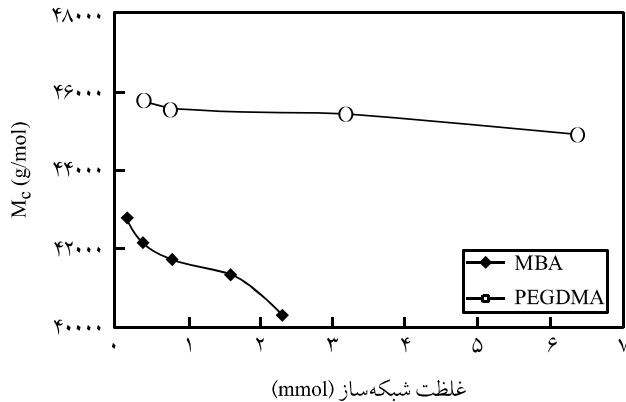
نکته قابل ملاحظه دیگر، درباره این شکل بیشتر بودن مقدار تورم نمونه سنتز شده با PEGDMA-330 است. این رفتار به دلایل مختلف زیر قابل توجیه است:



شکل ۳ - اثر غلظت شبکه‌ساز روی ظرفیت تورم برای پلی آکرلیک سنتز شده با PEGDMA-330 و MBA.

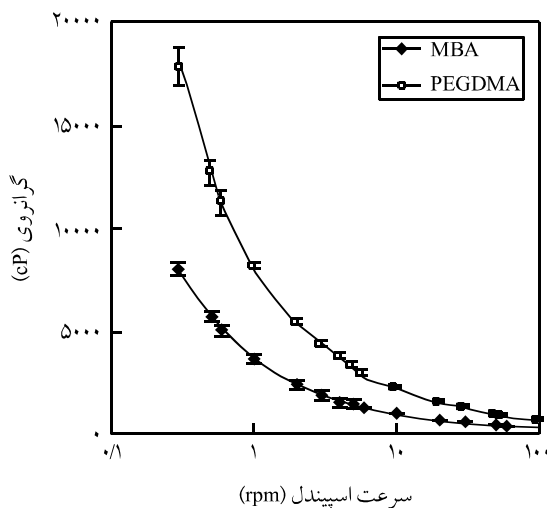


شکل ۲ - اثر غلظت شبکه‌ساز روی محتوای ژل برای پلی آکرلیک تهیه شده با PEGDMA-330 و MBA.



شکل ۴ - تغییرات بر حسب غلظت شبکه‌ساز.

بودن \overline{M}_c مربوط به شبکه‌ساز بلندزنجیر است که با دلایل گفته شده (افزایش نسبت واکنش پذیری و کاهش احتمال نفوذ) قابل توجیه است. گرانروی ظاهری اندازه‌گیری شده از هر دو نمونه در شکل ۵ نشان داده شده است. هر دو منحنی به شکل واضحی نشان می‌دهند که پلیمر سنتز شده دارای خاصیت شبه پلاستیک است [۱۹]. نکته دیگر در این شکل بیشتر بودن گرانروی مربوط به پلیمر سنتز شده با شبکه‌ساز بلندزنجیر است. این مشاهده را می‌توان این طور توجیه کرد که به دلیل کاهش چگالی شبکه‌ای شدن و افزایش \overline{M}_c در نتیجه امکان برهم کنش حلال - پلیمر بیشتر فراهم می‌شود که این امر باعث افزایش نفوذ آب در پلیمر و در نتیجه افزایش حجم هیدرودینامیکی پلیمر می‌شود. واضح است که افزایش حجم هیدرودینامیکی سبب افزایش گرانروی نمونه مورد نظر می‌شود [۱۳]. جدول ۲ مربوط به خواص گرمایی پلیمرهای سنتز شده است. دمای



شکل ۵ - اثر انواع شبکه‌ساز روی گرانروی ظاهری از پلیمر سنتز شده با PEGDMA و MBA

کم بودن نسبت واکنش پذیری شبکه‌ساز بلندزنجیر که سبب کاهش چگالی اتصالات عرضی می‌شود.

- بلند بودن طول زنجیر PEGDMA-330، که سبب کاهش احتمال نفوذ این شبکه‌ساز بین زنجیرهای پلیمری و در نتیجه کاهش واکنش با زنجیرهای پلیمری می‌شود. این مجموعه عوامل سبب ایجاد حفره‌های بزرگ تر در بین ساختار شبکه‌پلیمری شده است. در واقع پلیمر شبکه‌ای شده با شبکه‌ساز بلندزنجیر دارای چگالی شبکه‌ای کمتری است که این موضوع سبب افزایش تورم است (این مطلب به وسیله شکل ۲ نیز تأیید شده است).

- هم‌چنین، وجود گروه‌های کربوکسیلیک اسید در ساختار شبکه‌ساز PEGDMA-330 باعث افزایش پیوند هیدروژنی نسبت به گروه‌های آمیدی نوع دوم نسبت به ساختار شبکه‌ساز MBA می‌شود. بنابراین، امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین حلال (الکل) و پلیمر افزایش یافته که این مسئله سبب افزایش تورم می‌شود. با استفاده از معادله فلوری - رنر وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی (\overline{M}_c) محاسبه می‌شود [۷]:

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

که در این \overline{M}_n معادله متوسط وزن مولکولی پلیمر خطی (محاسبه شده به وسیله گرانروی سنج آبلهود (95000 g/mol)، \overline{V} حجم مخصوص پلیمر (0.71 g/cm³), V_1 حجم مولی اتانول (583 mol/cm³), \overline{V} پارامتر برهم کنش پلیمر - حلال فلوری (0.5) و v_{2S} کسر حجمی پلیمر پس از تورم معرفی می‌شود. برای محاسبه v_{2S} از معادله (۴) استفاده می‌شود [۷]:

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

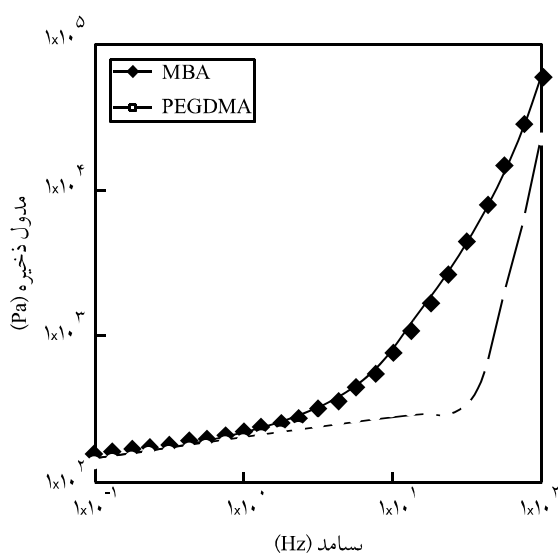
که در این معادله $W_d, W_s, \rho_d, \rho_{EtOH}$ به ترتیب وزن پلیمر متورم، وزن پلیمر خشک، چگالی پلیمر (0.71 g/cm³) و چگالی اتانول (0.789 g/cm³) است. مقدار \overline{M}_c محاسبه شده برای همه نمونه‌ها در شکل ۴ آورده شده است [۷].

با توجه به شکل ۴ همان طور که انتظار می‌رفت، با افزایش غلظت شبکه‌ساز، مقدار \overline{M}_c کاهش و مقدار چگالی اتصال عرضی ($v\overline{M}_c$) افزایش یافته است و کاهش \overline{M}_c در تطابق با روند کاهشی تورم و بیان گر مقدار واکنش پذیری است. نکته قابل توجه دیگر در این جدول بیشتر

شده است. مدول ذخیره پلیمر شبکه‌ای که در آن از شبکه‌ساز PEGDMA-330 استفاده شده بیشتر از نمونه سنتز شده با کوچک مولکول MBA است. این رفتار بدین ترتیب توجیه می‌شود که چون پلیمر سنتز شده با شبکه‌ساز MBA به دلیل داشتن شاخه جانبی، پلیمر انعطاف پذیرتری است، در نتیجه مدول ذخیره بر حسب کرنش مربوط به این نمونه نسبت به نمونه سنتز شده با PEGDMA-330 کاهش می‌یابد [۲۱]. در این شکل با افزایش کرنش ابتدا G' ثابت و سپس افت پیدا می‌کند، علت این است که در کرنش کم ساختار فیزیکی در اثر تغییر شکل کم پایدار است، اما از یک حد بیشتر نمی‌تواند تحمل کند و ساختار آن تغییر شکل داده و مقدار مدول ذخیره کاهش می‌یابد [۱۲].

مدول ذخیره بر حسب بسامد زاویه‌ای برای دو نمونه در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش مقدار بسامد مدول ذخیره افزایش می‌یابد. در بسامدهای کم، نمونه زمان کافی برای آسایش دارد و زنجیرهای پلیمر قابلیت را دارند که در مقابل نیروی وارد شده تغییر شکل بدهند. اما در بسامدهای بیشتر، پلیمر زمان کافی برای آسودگی را ندارد، بنابراین انعطاف پذیری زنجیر کاهش می‌یابد و مدول ذخیره (G') افزایش می‌یابد. افزایش مدول ذخیره نشان دهنده سخت تر شدن پلیمر است. در پلیمر سنتز شده افزایش مقدار مدول از حدود ۱۰ Hz است [۲۲، ۲۳]. رفتار دیگری که در شکل قابل مشاهده است، بیشتر بودن مدول ذخیره برای نمونه سنتز شده با شبکه‌ساز کوچک مولکول است. ارتباط مدول ذخیره با وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی به شکل غیرمستقیم به کمک نظریه کشسانی لاستیک (معادله ۵) معرفی می‌شود [۲۲]:

$$G_R = \rho RT / M_c \quad (5)$$



شکل ۷ - تغییرات مدول ذخیره بر حسب تغییرات بسامد در کرنش ۲٪.

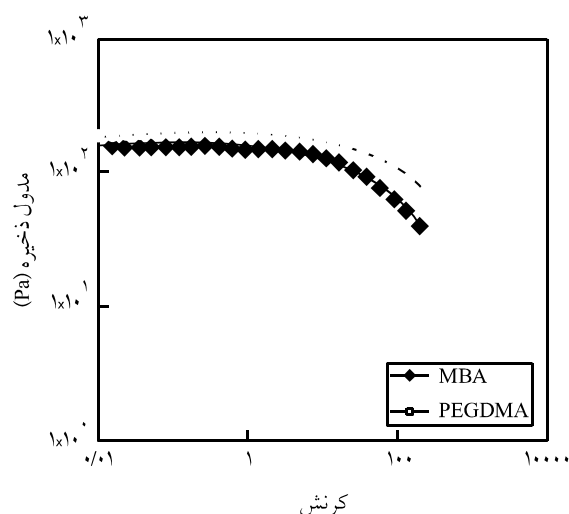
جدول ۲ - تغییرات گرمایی بر حسب نوع شبکه‌ساز در پلیمرهای سنتز شده.

نوع شبکه‌ساز	غلظت شبکه‌ساز (mmol)	T_g (°C)
MBA	۷۶	۱۲۹
PEGDMA-330	۳/۲	۱۴۶
Liner PAA	-	۱۳۲

انتقال شیشه‌ای پلی آکریلیک سنتز شده با MBA حدود 129°C است که نسبت پلیمر خطی سنتز شده (132°C) کمتر است. دمای انتقال شیشه‌ای پلی آکریلیک سنتز شده با PEGDMA-330 حدود 146°C است. قابل انتظار است که با افزایش غلظت شبکه‌ساز به دلیل افزایش استحکام ساختار پلیمر، T_g افزایش یابد. این مطلب درباره نمونه سنتز شده با شبکه‌ساز بلندزنجیر نیز صادق است. PEGDMA-330 با ایجاد اتصالات عرضی سبب افزایش استحکام پلیمر شده است و از طرف دیگر به دلیل داشتن پیوند هیدروژنی بیشتر، مقاومت گرمایی بیشتری دارد [۶، ۷، ۲۰].

اما، در نمونه تهیه شده با MBA دمای انتقال شیشه‌ای بر خلاف انتظار نشان داده شده است. کاهش T_g مربوط به این نمونه را بدین ترتیب می‌توان توجیه کرد که MBA به دلیل داشتن واکنش پذیری بیشتر افزون بر این که به عنوان اتصال دهنده عرضی عمل می‌کند تا حدی نیز شاخه جانبی ایجاد کرده است که وجود شاخه جانبی نیز باعث انعطاف پذیری پلیمر شده و عامل کاهش T_g محسوب می‌شود [۹].

مدول ذخیره بر حسب کرنش برای دو نوع پلیمر در شکل ۶ نشان داده



شکل ۶ - تغییرات مدول ذخیره بر حسب تغییرات کرنش در بسامد ۱ Hz.

جدول ۴ - ضریب گرانروی (m) و شاخص رفتار جریان (n) بر حسب شبکه‌سازهای مختلف.

نوع شبکه‌ساز	m (Pa.s ⁻¹)	n	R ²
MBA	۸۷۵۲۴	۰/۲۹۹۷	۰/۹۹۴۷
PEGDMA-330	۱۰۵/۳۳	۰/۳۶۶۴	۰/۹۹۷۵

می‌کند، پلیمرهای شبه پلاستیک دارای n < ۱ هستند [۱۹، ۲۴] و محاسبات انجام شده، n < ۱ را برای هر دو پلیمر نشان می‌دهد. هم‌چنین مقادیر m و n محاسبه شده، نشان می‌دهد که پلیمر سنتز شده با PEGDMA-330 دارای مقدار m و n بیشتر نسبت به پلیمر سنتز شده با MBA است. نکته قابل بحث دیگر در شکل ۸، گرانروی بیشتر پلیمر سنتز شده با شبکه‌ساز بلندزنجیر است. همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد (شکل ۵)، افزایش طول زنجیر، کاهش نسبت واکنش‌پذیری، کاهش چگالی شبکه، افزایش \bar{M}_c و هم‌چنین وجود پیوند هیدروژنی سبب افزایش گرانروی نمونه مورد نظر می‌شود.

نتیجه‌گیری

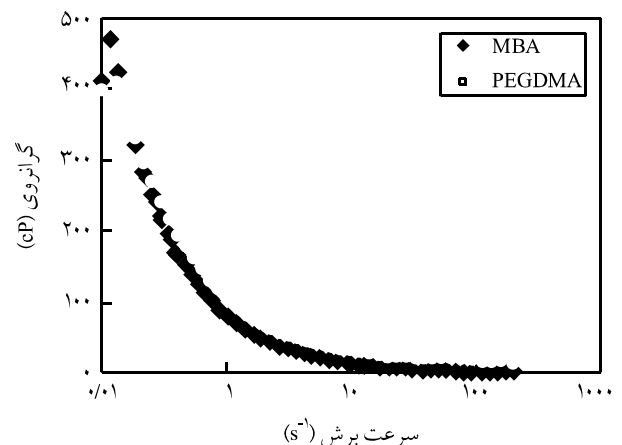
در این پژوهش، بررسی خواص مختلفی از پلیمر شبکه‌ای شده آکریلیکی به روش رسوبی مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه‌گیری مقدار ژل و بررسی خواص تورمی نشان می‌دهد، شبکه‌ساز MBA، پلیمر شبکه‌ای چگال‌تری را موجب می‌شود. پلیمر سنتز شده با PEGDMA-330 مطابق با انتظار، گرانروی بیشتری را در مقایسه با نمونه سنتز شده با MBA نشان می‌دهد. این افزایش گرانروی به بلند بودن طول زنجیر شبکه‌ساز، کاهش چگالی اتصالات عرضی، افزایش پیوند هیدروژنی در شبکه پلیمری و در نهایت بیشتر بودن مقدار تورم نسبت داده شده است. مقادیر محاسبه شده m و n نیز بیان‌گر این موضوع است. تغییر شبکه‌ساز کوچک مولکول با بلندزنجیر مقاومت گرمایی بیشتری را برای پلیمر نشان می‌دهد. بررسی تغییرات مدول ذخیره در محدوده تغییر شکل (کرنش)، مقدار مدول ذخیره بیشتری را برای شبکه‌ساز PEGDMA-330 نشان می‌دهد که بیان‌گر انعطاف‌پذیری بیشتر پلیمر سنتز شده با شبکه‌ساز کوچک مولکول است. از طرف دیگر، مقدار مدول ذخیره در محدوده تغییرات بسامد برای شبکه‌ساز MBA بیشتر است. با توجه به نظریه کشسانی لاستیک این خاصیت توجیه می‌شود که با کاهش \bar{M}_c افزایش می‌یابد.

جدول ۳ - وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی (\bar{M}_c) بر حسب مدول ذخیره (G').

نوع شبکه‌ساز	G' (Pa)	\bar{M}_c
MBA	۱۵۰	۲۳/۲۹۹۳
PEGDMA-330	۱۳۷	۲۵/۵۰۰۳۳

در این معادله، G' بیان‌گر مدول کشسانی ناحیه سطح، چگالی پلیمر، R ثابت گاز، T دمای مطلق و \bar{M}_c وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی است. افزایش مقدار شبکه‌ساز باعث کاهش وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی و در نتیجه افزایش مدول ذخیره می‌شود. با توجه به مطالبی که تا کنون ذکر شده مقدار \bar{M}_c محاسبه شده مربوط به پلی آکریلیک سنتز شده با MBA کمتر است. کاهش \bar{M}_c به معنی چگالی بیشتر اتصالات عرضی و افزایش مدول ذخیره است. بنابراین، مقدار G' مربوط به آن بیشتر است (همان‌طور که در شکل ۶ نیز نشان داده شده است). البته مقدار \bar{M}_c برای هر دو پلیمر از روی مقدار G' مربوط به آنها در جدول ۳ محاسبه شده است. مقدار \bar{M}_c محاسبه شده برای پلیمر سنتز شده با MBA کمتر است. این مقدار مؤید مطالب ذکر شده است و در تطابق با نتایج حاصل از شکل‌های ۲ و ۳ نیز است [۲۲].

تغییرات گرانروی با سرعت برش در شکل ۸ نشان داده شده است. گرانروی با افزایش سرعت برش کاهش می‌یابد، این امر بیان‌گر خاصیت شبه پلاستیک برای هر دو پلیمر است. طبق معادله نمایی $\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$ گرانروی پلیمرهای شبه پلاستیک، با افزایش سرعت برش کاهش می‌یابد. ضریب گرانروی (m) و شاخص رفتار جریان (n) برای نمونه‌ها محاسبه شده است (جدول ۴). همان‌طور که قوانین نمایی بیان



شکل ۸ - تغییرات گرانروی چرخشی بر حسب تغییرات سرعت برش.

مراجع

1. 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.
2. Kawaguchi H., Yamada Y., Kataoka S., 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.
3. 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.
4. Wang 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.
5. 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.
6. Thomas J.B., Creedy 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.
7. Thomas J.B., Tingsanchali J.H., Rosales A.M., Creedy C.M., McGinity J.W., and Peppas N.A., Dynamics of Poly(ethylene glycol)-Tethered, pH Responsive Networks, *Polymer*, **48**, 5042-5048, 2007.
8. Bunyakan C. and Hunkeler D., Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Toluene II: Mechanism and Kinetic Modeling, *Polymer*, **40**, 6213-6224, 1999.
9. Liu T., DeSimone J.M., and Roberts G.W., Cross-linking Polymerization of Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide, *Polymer*, **47**, 4276-4281, 2006.
10. 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.
11. 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.
12. Nae H.N. and Reichert W.W., Rheological Properties of Lightly Crosslinked Carboxy Copolymers in Aqueous Solution, *Rheologica Acta*, **31**, 351-360, 1992
13. Bouhendi H., The First Technical-Training Course of Resins in Aqueous Media, March, 2002.
14. Zohuriaan-Mehr M.J., Motazedi Z., Kabiri K., and Ershad-Langroudi A., New Super-Absorbing Hydrogel Hybrids from Gum Arabic and Acrylic Monomers, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **42**, 1655-1666, 2005.
15. Nazarypour S., Rafizade M., and Bouhendi H., *Copolymerization Acrylic amide-Acrylic Acide by Precipitation Polymerization*, MSc Thesis, Amirkabir University, 2009.
16. Paxton T.R., Copolymerization Reactivity Ratios Acrylic and Methacrylic Acids with Butyl Acrylate and Butyl Methacrylate, *Polym. Lett.*, **1**, 73-76, 1963.
17. Li A. and Wang A., Synthesis and Properties of Clay-based Superabsorbent Composite, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1630-1637, 2005.
18. Kabiri K., Nafisi S., Zohuriaan-Mehr M.J., and Yousefi A.A., Long-Chain Diacrylate Crosslinkers and Use of PEG Crosslinks in Poly(potassium acrylate-acrylic acid)/Kaolin Composite Superabsorbents, *J. Macromol. Sci.*, **22**, 107-106, 2009.
19. 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.
20. Barreiro-Iglesias R., Alvarez-Lorenzo C., and Concheiro A., Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Analysis of Neutralizer-Carbomer and Surfactant-Carbomer Interactions in Aqueous, Hydroalcoholic, and Anhydrous Gel Formulations., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **68**, 479-488, 2002.
21. 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
22. Ramazani-Harandi M.J., Zohuriaan-Mehr M.J., Yousefi A.A., Ershad-Langroudi A., and Kabiri K., Effects of Structureal variables on AUL and Rheological Behavior of SAP Gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3676-3686, 2009.
23. 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.*, **25**, 470-474, 2006.

24. 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.