

# Optimized Synthesis and Enhancement of Properties of Acrylic -Based Microgel Thickener Copolymers via Inverse Emulsion Polymerization

Alireza Sabzevari<sup>a,b\*</sup>, Mohammadbagher Sobhanimatin<sup>b</sup>, Kourosh Kabiri<sup>c</sup>

- a) Assistant Professor of Polymer Engineering, Biomedical Engineering Department, Meybod University, Meybod, Iran
- b) Assistant Professor of Polymer Engineering, Chemical Engineering Department, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran
- c) Associate Professor of Polymer Engineering, Adhesive and Resin Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

Corresponding author, E-mail: a.sabzevari@meybod.ac.ir

## Abstract

This study focuses on the optimized synthesis of microgel thickeners derived from sodium acrylate-acrylic acid copolymers through inverse emulsion polymerization. The primary objective was to enhance polymerization efficiency and improve the thickening and rheological properties of these materials by employing optimized synthesis conditions, novel crosslinkers (diglycidyl ether derivatives), modified Cloisite plate-like nanoparticles, and acrylamide comonomers. At equivalent concentrations (0.3 g), the use of a long-chain crosslinker (poly(ethylene glycol) diglycidyl ether) compared to a short-chain counterpart (diethylene glycol diglycidyl ether) resulted in a ~13-fold increase in apparent viscosity (from 1.39 Pa·s to 20.2 Pa·s at a shear rate of 10 rpm). Incorporation of Cloisite nanoparticles as reinforcing agents, up to an optimal concentration of 5 wt%, led to a ~7-fold rise in storage modulus (from 0.65 kPa to 5.61 kPa at 10 Hz) and a significant improvement in copolymer thickening performance. The addition of acrylamide comonomer to the primary copolymer backbone, forming a terpolymer with 40 mol% acrylamide, increased the polymerization conversion yield from 62% to 93% and produced an approximately 4-fold improvement in direct latex viscosity. This study demonstrates that the strategic combination of advanced crosslinkers, nanoparticles, and comonomers represents an effective approach for developing high-performance polymeric thickeners.

Keywords: Microgel, Polymeric Thickener, Acrylate Copolymer, Composite Hydrogel, Inverse Emulsion Polymerization

# سنتز بهینه و بهبود خواص کوپلیمرهای غلظت دهنده میکروژلی پایه آکرلیکی به

## روش پلیمریزاسیون امولسیون و ارون

علیرضا سبزواری<sup>۱\*</sup>، محمد باقر سبحانی متین<sup>۲</sup>، کوروش کبیری<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> استادیار مهندسی پلیمر، گروه مهندسی پزشکی، دانشگاه میبد، میبد، ایران

<sup>۲</sup> استادیار مهندسی پلیمر، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار مهندسی پلیمر، گروه چسب و رزین، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

مؤلف مسئول: [a.sabzevari@meybod.ac.ir](mailto:a.sabzevari@meybod.ac.ir)

### چکیده

در این پژوهش به سنتز بهینه کوپلیمرهای غلظت دهنده هیدروژلی بر پایه سدیم آکریلات-آکرلیک اسید، به روش پلیمریزاسیون امولسیون و ارون پرداخته شد. هدف اصلی این مطالعه، افزایش بازده پلیمریزاسیون و بهبود خواص غلظت‌دهندگی و رئولوژیک این مواد از طریق شرایط سنتز بهینه، استفاده از شبکه‌سازهای نوین دی‌گلیسیدیل اتری، نانوذرات صفحه‌مانند کلوزیت اصلاح شده و کومونومر آکریل آمید است. در مقادیر برابر ۰/۳ گرم از دو شبکه‌ساز پلی اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر (بلند زنجیر) و دی اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر (کوتاه زنجیر)، استفاده از شبکه‌ساز بلند زنجیر نسبت به کوتاه زنجیر، افزایش ۱۳٪ برابری گرانیوی ظاهری (از ۱/۳۹ Pa.s به ۲۰/۲ Pa.s در سرعت برشی ۱۰ rpm) را به همراه داشت. استفاده از نانوذرات کلوزیت به عنوان تقویت‌کننده، تا مقدار بهینه ۵٪ وزنی-وزنی، منجر به افزایش ۷٪ برابری مدول ذخیره (از ۰/۶۵ KPa به ۵/۶۱ KPa در فرکانس ۱۰ Hz) و افزایش قابل توجه غلظت‌دهندگی کوپلیمرها شد. افزودن مونومر آکریل آمید به زنجیره اصلی کوپلیمر اولیه و تشکیل تریپلیمر با ۴۰٪ مولی آکریل آمید، افزایش درصد تبدیل پلیمریزاسیون از ۶۲٪ به ۹۳٪ و افزایش ۴٪ برابری در گرانیوی لاتکس مستقیم را موجب گردید. این مطالعه نشان داد که ترکیب عوامل شبکه‌ساز نوین، نانوذرات و کومونومرها می‌تواند راهکاری مؤثر برای تولید غلظت‌دهنده‌های پلیمری با کارایی بالا باشد.

---

کلمات کلیدی: میکروژل، غلظت دهنده پلیمری، کوپلیمر آکرلیکی، هیدروژل کامپوزیتی، پلیمریزاسیون امولسیون و ارون

## ۱- مقدمه

غلظت‌دهنده‌های پلیمری پایه آکریلیکی، موادی هستند که به منظور افزایش گرانروی و بهبود خواص رئولوژیک سامانه‌های مایع مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱-۳]. این هیدروژل‌ها با تشکیل شبکه‌های سه‌بعدی در محلول‌های آبی، توانایی جذب و نگهداری مقادیر زیادی آب را دارند که این ویژگی آن‌ها را به یک انتخاب ایده‌آل برای کاربردهای مختلف صنعتی و تجاری تبدیل کرده است [۴-۹]. در صنایع آرایشی و بهداشتی، این غلظت‌دهنده‌ها به عنوان عامل تثبیت‌کننده و تنظیم‌کننده قوام در فرمولاسیون کرم‌ها و لوسیون‌ها استفاده می‌شوند. در صنایع نفت و گاز، به عنوان افزودنی‌های حفاری و بهبود دهنده‌های بازیافت نفت کاربرد دارند. در زمینه کشاورزی، این پلیمرها به عنوان حامل‌های کنترل‌کننده آزادسازی آب و مواد مغذی در خاک عمل می‌کنند، که به بهبود کارایی مصرف آب و کودها منجر می‌شود. علاوه بر این، در حوزه پزشکی و داروسازی، غلظت‌دهنده‌های آکریلیکی به عنوان حامل‌های دارویی و عامل‌های کنترل‌کننده آزادسازی داروها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

سنتز این غلظت‌دهنده‌ها معمولاً از طریق روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی، مانند پلیمریزاسیون محلولی، پلیمریزاسیون تعلیقی و پلیمریزاسیون امولسیون و آرون انجام می‌شود. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که پلیمریزاسیون امولسیونی و آرون به دلیل امکان سنتز پلیمرهایی با جرم مولکولی بالا و در سرعت‌های بالای پلیمریزاسیون، امکان کنترل دمایی عالی در طول فرآیند پلیمریزاسیون با سرعت بالای پدیده انتقال گرما در گرانروی‌های پایین، امکان افزودن ترکیبات مختلف مانند نانو ذرات در هر مرحله از پلیمریزاسیون به منظور بهبود خواص نهایی، امکان کوپلیمر شدن مونومرهایی که با سایر روش‌ها به سختی پلیمره می‌شوند، قابلیت کنترل اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات، امکان تهیه لاتکس‌هایی با درصد جامد بالا و گرانروی پایین و مستقل بودن گرانروی لاتکس از جرم مولکولی و در نهایت امکان استفاده مستقیم محصول پلیمریزاسیون به صورت لاتکس، روشی مؤثر برای سنتز غلظت‌دهنده‌های آکریلیکی است [۲، ۱۳-۱۰]. برای مثال، وانگ و همکاران در سال ۲۰۲۴ با روش پلیمریزاسیون امولسیون و آرون به نتایج بسیار خوبی در سنتز یک غلظت‌دهنده پلی‌آکریلیک اسید با مقاومت الکترولیتی بالا برای استفاده در جوهر فرش‌های نایلون-پشمی دست یافتند [۲]. در تحقیقات دیگری در سال ۲۰۲۳ شن و همکاران به کمک پلیمریزاسیون امولسیونی و آرون موفق به سنتز یک غلظت‌دهنده پلی‌آکریلات آمونیوم با کارایی بالا شدند. هدف اصلی این پژوهش، بهبود خواص رئولوژیک غلظت‌دهنده برای استفاده در جوهر چاپ فرش‌های نایلونی بود. در هر دو این تحقیقات از آکرلیک اسید به عنوان مونومر محلول در آب و از متیلن بیس آکریل آمید (MBA) به عنوان شبکه ساز استفاده شد [۹].

مقایسه کوتاهی از نحوه عملکرد این روش در مقابل سایر روش‌های معمول سنتز غلظت‌دهنده‌های آکریلیکی به صورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده است. در این روش، فاز آبی (حاوی مونومرهای آبدوست) به صورت قطرات ریز در فاز روغنی (مانند پارافین) پراکنده می‌شود. پلیمریزاسیون درون این قطرات منجر به تشکیل ذرات میکروژل با توزیع اندازه باریک

می‌گردد. اهمیت اندازه ذرات ریزتر (زیر ۳۰۰ نانومتر) و توزیع باریکتر اندازه ذرات در سنتز غلظت دهنده های با کارایی بالا به سطح تماس بیشتر با محیط آبی و پایداری کلوئیدی بهتر در فرمولاسیون های نهایی (مانند رنگ ها یا لوازم آرایشی) بر می‌گردد.

جدول ۱. مقایسه عملکرد روش های پلیمریزاسیون امولسیون وارون، پلیمریزاسیون محلولی و پلیمریزاسیون تعلیقی در سنتز غلظت‌دهنده‌های پایه آکرلیکی

**Table 1. Comparison of the performance of inverse emulsion polymerization, solution polymerization, and suspension polymerization methods in the synthesis of acrylic-based thickeners.**

Method type	Particle size	Particle size distribution	Thermal control of the reaction	Process viscosity
Inverse emulsion polymerization	50–500 nm (Precise particle size control)	Narrow	Excellent	Low
Solution polymerization	µm to mm	Wide	Moderate	Very high
Suspension polymerization	1–100 µm	Narrow	Poor	Medium

در کنار این مزایا، اصلی ترین چالش در زمین سنتز همو پلیمرها و کوپلیمرهای غلظت دهنده به روش پلیمریزاسیون امولسیونی وارون حساسیت بسیار بالای این روش به شرایط واکنشی و امکان تولید محصولات جانبی لاستیکی شکل و چسبناک به صورت ضایعات ژل شده است که کاهش درصد تبدیل پلیمریزاسیون را موجب می‌شود [۱۳]. از این رو سنتز بهینه و استفاده از اجزای مناسب واکنش در مقادیر مهندسی شده یکی از اصلی ترین ملزومات سنتز پلیمرهای غلظت دهنده در این روش است.

هدف این مطالعه، بهینه‌سازی سنتز کوپلیمرهای غلظت‌دهنده هیدروژلی پایه سدیم آکریلات-آکرلیک اسید با استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیونی وارون و بهبود بازدهی پلیمریزاسیون، خواص غلظت‌دهندگی و رئولوژیک آن‌ها از طریق استفاده از شبکه‌سازهای دی‌گلیسیدیل اتری، نانوذرات کلوزیت اصلاح شده و کومونومر آکریل‌آمید است. این پژوهش با تمرکز بر شرایط بهینه سنتز و استفاده از ترکیبات نوین، راهکاری کارآمد برای تولید کوپلیمرهای هیدروژلی پایه آکرلیکی با کارایی بالا ارائه می‌دهد که می‌تواند در صنایع مختلف از جمله داروسازی، کشاورزی و محصولات بهداشتی کاربرد گسترده‌ای داشته باشد.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲ مواد

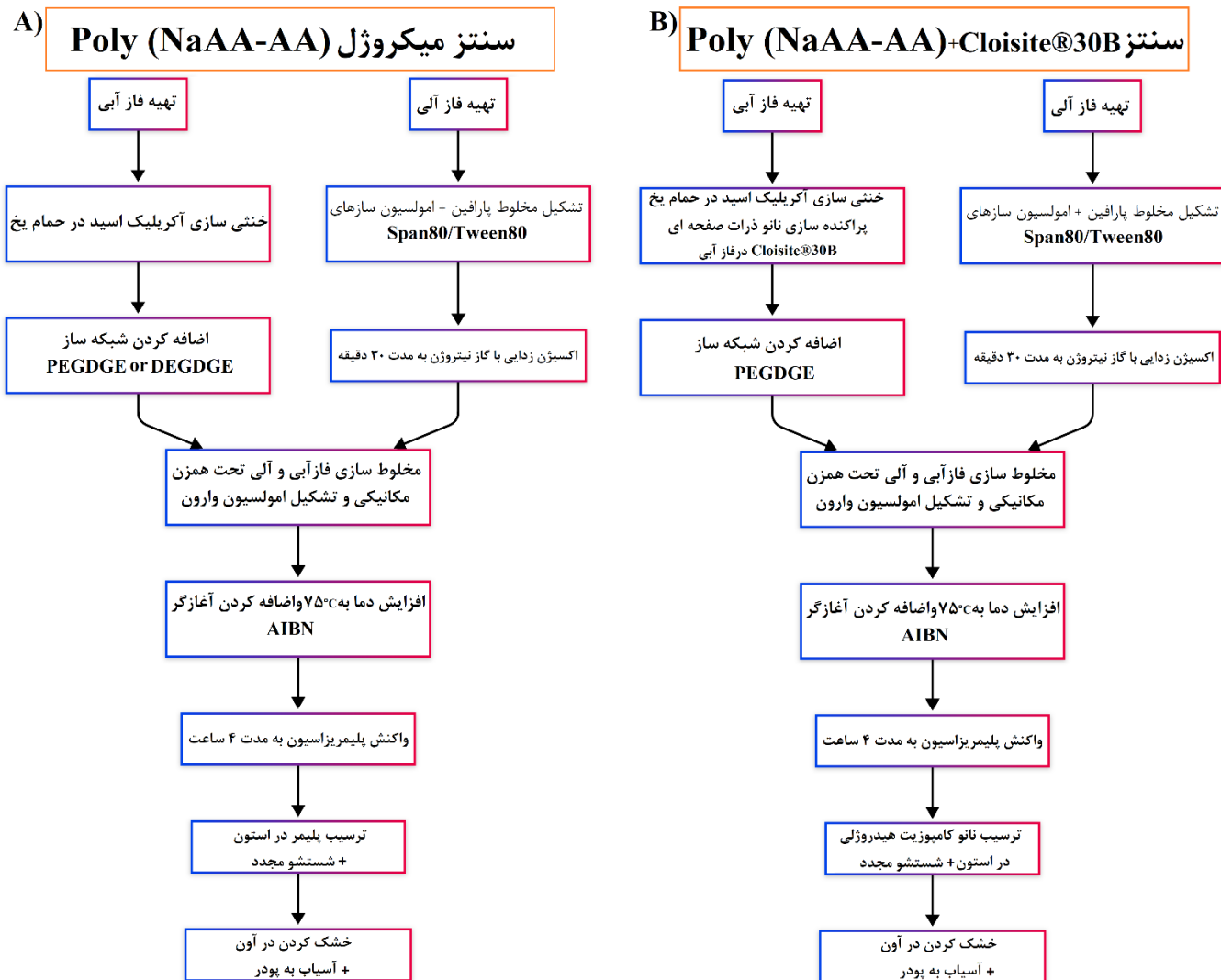
در این تحقیقات از آکرلیک اسید (AA) و آکریل آمید (AM) تهیه شده از شرکت Merck به عنوان مونومر، از آزو بیس ایزو بوتیرو نیتریل (AIBN) تهیه شده از شرکت Fluka بعد از عملیات تبلور مجدد در اتانول به عنوان آغازگر، از پلی اتیلن گلیکول دی گلیسیدیل اتر (PEGDGE) و دی اتیلن گلیکول دی گلیسیدیل اتر (DEGDGE) هر دو تهیه شده از تهیه شده از شرکت Sigma-Aldrich به عنوان شبکه ساز، از سوربیتان مونو اولئات (Span ۸۰) و پلی اتیلن گلیکول سوربیتان مونو اولئات (Tween ۸۰) تهیه شده از شرکت Merck به عنوان امولسیون ساز، نانو ذرات صفحه مانند رس اصلاح شده Cloisite® 30B) محصول شرکت Southern Clay Products – USA، پارافین مایع به عنوان فاز پیوسته (حلال آلی)، اتیل استات به عنوان حلال آغازگر و همچنین استون به عنوان ضدحلال پلیمر استفاده شد.

## ۲-۲ دستگاهها و روشها

### ۲-۲-۱ سنتز کopolymer پایه Poly (NaAA-AA) به روش پلیمریزاسیون امولسیون و ارون

برای انجام پلیمریزاسیون امولسیون و ارون و سنتز کopolymer سدیم آکريلات-آکرلیک اسید Poly (NaAA-AA) از یک راکتور شیشه ای چهار دهانه با حجم ۲۵۰ میلی لیتر استفاده شد که دارای همزن مکانیکی، پمپ تزریق (جهت ورود فاز آبی به سامانه)، چگالنده و ورودی گاز نیتروژن بود. به منظور تهیه فاز آبی ابتدا مخلوطی از آب و سدیم هیدروکسید با نسبت (۲۵ mL) تهیه شده و در ادامه از این مخلوط برای خنثی سازی آکرلیک اسید (نسبت مولی AA به NaOH برابر ۱/۱) استفاده شد. به علت گرمازا بودن واکنش خنثی سازی آکرلیک اسید، افزودن محلول سدیم هیدروکسید به آکرلیک اسید درون حمام آب یخ و به آهستگی انجام پذیرفت. تهیه فاز آبی با اضافه کردن شبکه ساز مورد نظر (در نمونه پایه نسبت جرمی AA به شبکه ساز برابر ۳/۳) به مخلوط حاصل از آب، آکرلیک اسید و سدیم آکريلات به پایان رسید. در ادامه، فاز آلی شامل پارافین مایع و دو امولسیون ساز Span ۸۰ و Tween ۸۰ (نسبت جرمی Span ۸۰ به Tween ۸۰ برابر ۳) به راکتور انتقال داده شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمش نیتروژن، اکسیژن زدایی شد. در نهایت با اضافه کردن فاز آبی به فاز آلی (نسبت فاز آبی به فاز آلی برابر ۰/۴۵) تحت همزن مکانیکی با دور ۳۵۰ rpm و رسیدن دما به ۷۵°C، آغازگر AIBN (نسبت مولی AA به AIBN برابر ۱۱۵) به سامانه اضافه شده و واکنش پلیمریزاسیون آغاز شد. در تمامی سنتزها به منظور ایجاد قابلیت مقایسه، درصد جامد با تغییر مقدار فاز آلی ثابت باقی ماند. پس از اتمام زمان واکنش (۴ ساعت)، به منظور ترسیب کامل پلیمرهای سنتز شده و همچنین خارج سازی روغن پارافین و امولسیون سازهای مازاد و سایر ناخالصی های ممکن از پلیمر، لاتکس بدست آمده به ظرف حاوی ضد حلال استون اضافه شد تا پس از زمان ماند ۲۴ ساعت در ضد حلال، مورد استفاده قرار گیرد (این مرحله ۳ مرتبه تکرار شد). پس از این مرحله، محصول نهایی ابتدا در آون خشک شده (به مدت یک ساعت) و سپس با آسیاب کردن به پودر غلظت دهنده مورد نظر تبدیل شد. به منظور سهولت بیشتر در نمایش مراحل سنتز، طرحواره کلی مراحل سنتز کopolymer پایه Poly (NaAA-AA) و همچنین سنتز نانو

کامپوزیت هیدروژلی Poly( NaAA-AA)+ Cloisite®30B به روش پلیمریزاسیون امولسیون واریون در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱. طرحواره کلی مراحل سنتز (A) کوپلیمر Poly (NaAA-AA) و (B) نانو کامپوزیت هیدروژلی Cloisite®30B + Poly( NaAA-AA) به روش پلیمریزاسیون امولسیون واریون

Figure 1. General schematic of the synthesis steps of (A) Poly(NaAA-AA) and (B) Poly(NaAA-AA) + Cloisite®30B nanocomposite by inverse emulsion polymerization.

## ۲-۲-۲ سنتز نانو کامپوزیت هیدروژلی Cloisite®30B+Poly(NaAA-AA) به روش پلیمریزاسیون امولسیون

### وارون

کلیه مراحل پلیمریزاسیون امولسیونی وارون مانند بخش ۱-۲-۲ به انجام رسید. با این تفاوت که به منظور سنتز نانو کامپوزیت هیدروژلی قبل از اضافه کردن فاز آبی به راکتور مقادیر مورد نظر از نانو ذرات صفحه مانند Cloisite®30B به فاز آبی اضافه شده و در سه دوره متناوب ۱۰ دقیقه ای توسط دستگاه فراصوت دارای پروپ کاملاً یکدست شد.

## ۳-۲-۲ سنتز تر پلیمر Poly(NaAA-AA-AM) به روش پلیمریزاسیون امولسیونی وارون

کلیه مراحل پلیمریزاسیون امولسیونی وارون مانند بخش ۱-۲-۲ به انجام رسید. با این تفاوت که به منظور سنتز تر پلیمر Poly(NaAA-AA-AM) در تهیه فاز آبی از کومونومر AM با نسبت های مولی گفته شده در جدول ۲ نیز استفاده شد.

## ۳-۲-۲ اندازه گیری ها و دستگاه های استفاده شده

### گرانروی سنجی

برای اندازه گیری گرانروی میکروژل های سنتز شده در محلول های آبی از دستگاه گرانروی سنج بروکفیلد<sup>۱</sup> (مدل Visco Star R / شرکت Selecta/ساخت اسپانیا) استفاده شد.

### رئومتری

اندازه گیری های رئولوژیک در محدوده بسامد ۰/۱ تا ۱۰۰ هرتز و کرنش ثابت ۰/۲٪ با استفاده از رئومتر نوسانی (مدل Paar-PhysicaMCR300 / ساخت آلمان) برای نمونه های ۰/۱٪ (حاوی ۰/۲ گرم نمونه پودر شده در ۲۰ میلی لیتر آب) در دمای محیط انجام گرفت [۱۴]. به این منظور قطر صفحات موازی ۲۵ میلی متر و فاصله بین آنها ۳ میلی متر در نظر گرفته شد.

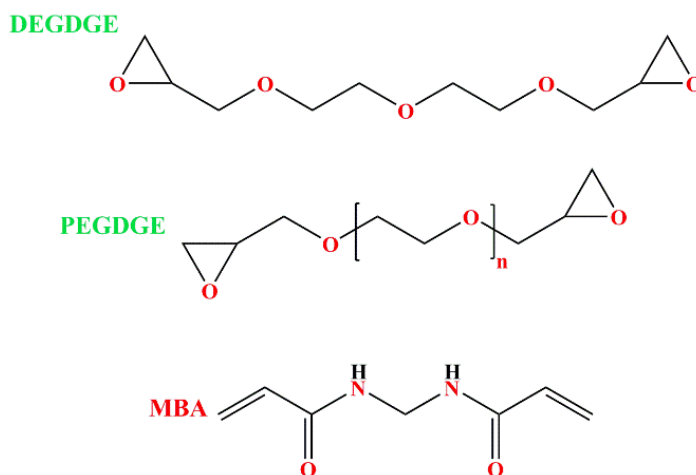
## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱ اثر عامل شبکه ای کننده دیگلیسیدیل اتری بر غلظت دهندگی کوپلیمر پایه Poly(NaAA-

AA)

<sup>۱</sup>Brookfield viscometer

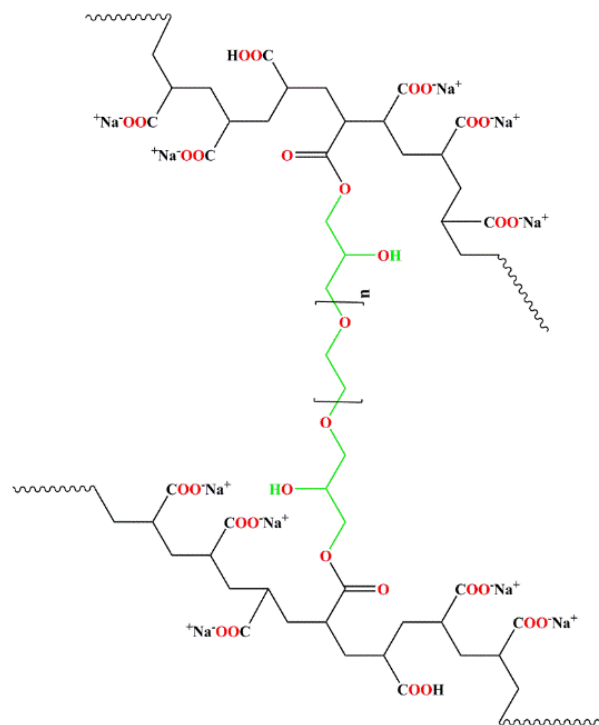
شبکه سازها موادی هستند که به لحاظ دارا بودن گروه های عاملی و ویژگی های ساختاری مناسب با ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیرهای پلیمری، شبکه هایی آبدوست با قابلیت متورم شدن ایجاد می گردد [۷، ۱۷-۱۵]. از این رو نوع عامل شبکه ساز یکی از مهم ترین عوامل در تعیین کارایی غلظت دهنده های آکرلیکی است. در این تحقیقات فرایند کوپلیمر شدن NaAA و AA در حضور دو عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی (شبکه ساز) دیگلیسیدیل اتری با طول زنجیر های متفاوت یعنی PEGDGE و DEGDGE به روش امولسیون و ارون انجام شد (شکل ۱). شبکه ساز های دیگلیسیدیل اتری نسل جدید شبکه سازهای هیدروژل های آکرلیکی هستند که می توانند به خوبی جایگزین شبکه سازهای قدیمی چند وینیلی مانند متیلن بیس آکریل آمید شوند. ساختار شیمیایی این شبکه سازها در شکل ۲ مقایسه شده است.



شکل ۲. مقایسه ساختار شیمیایی شبکه ساز های دیگلیسیدیل اتری نسل جدید با شبکه ساز متیلن بیس آکریل آمید

Figure 2. Comparison of the chemical structure of new generation diglycidyl ether crosslinkers with methylene bisacrylamide crosslinker

سازوکار عملکرد شبکه ساز های دیگلیسیدیل اتری با شبکه سازهای چند وینیلی نظیر MBA متفاوت است. این شبکه سازها با گروه های عاملی موجود بر روی مونومرها واکنش داده و با درگیر کردن این گروه ها اتصال عرضی ایجاد می کند (شکل ۳). تشکیل پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی ایجاد شده بین زنجیره های پلیمری به این ترتیب، امکان شبکه ای شدن بهتر هیدروژل ها را فراهم خواهد کرد. چگونگی تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیره های کوپلیمر پایه NaAA- Poly (AA) توسط این شبکه سازها در شکل ۳ آورده شده است.

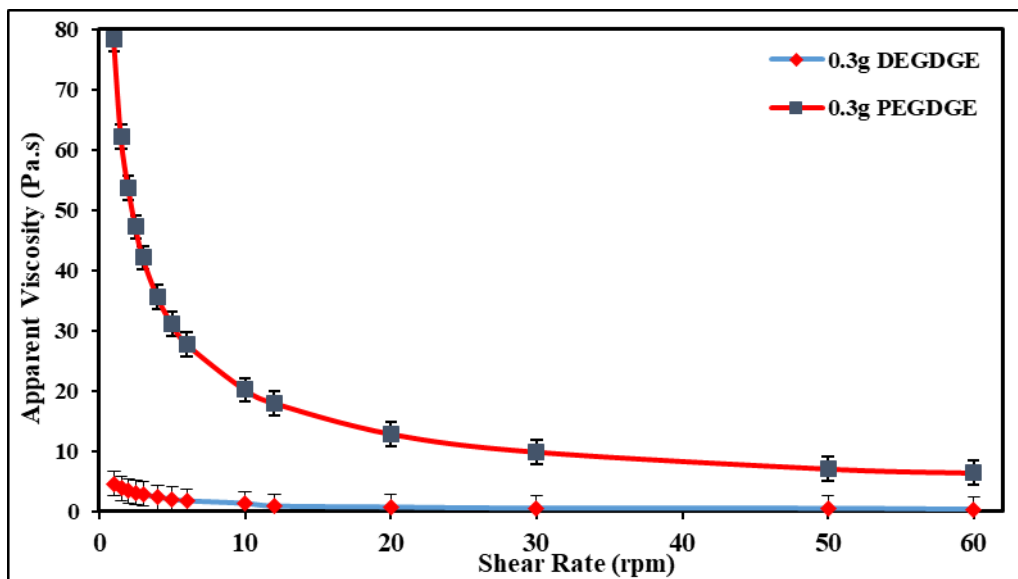


شکل ۳. تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیره های Poly (NaAA-AA) توسط شبکه ساز های دیگلیسیدیل اتری

Figure 3. Formation of crosslinks between poly(NaAA-AA) chains by diglycidyl ether crosslinkers

همان طور که در شکل مشاهده می شود، اتصالات عرضی با حمله گروه کربوکسیلات مونومر (گروه هسته دوست) به حلقه اپوکسی شبکه ساز و باز شدن این حلقه شکل می گیرند [۱۸, ۱۹]. تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیرها به ایجاد یک شبکه سه بعدی پلیمری مانند شکل ۳ می انجامد.

مطالعه گرانروی ظاهری یکی از اصلی ترین روش ها برای تعیین قابلیت غلظت دهندگی میکروژل های سنتز شده است و در ارزیابی و سنجش میزان غلظت دهندگی نمونه ها بسیار اهمیت دارد. در شکل ۴ تغییرات گرانروی ظاهری کوپلیمرهای شبکه ای پایه Poly( NaAA-AA) سنتز شده در حضور مقادیر برابر (۳/۰ g) دو عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی DEGDE و PEGDGE بر حسب سرعت برشی به صورت متورم در آب (محلول ۰.۱٪) آورده شده است.



شکل ۴. مقایسه تغییرات گرانروی ظاهری با سرعت برشی Poly (NaAA-AA) شبکه ای سنتز شده در حضور ۰/۳ g PEGDGE و ۰/۳ g DEGDGE (به صورت متورم در آب)

Figure 4. Comparison of apparent viscosity changes with shear rate of crosslinked poly (NaAA-AA) synthesized in the presence of 0.3 g PEGDGE and 0.3 g DEGDGE (swollen in water)

همان طور که در شکل ۴ دیده می‌شود رفتار شبه پلاستیک (غیر نیوتنی) و کاهش گرانروی ظاهری با افزایش سرعت برشی در تمام میکروژل‌های سنتز شده در این تحقیقات به صورت متورم در آب دیده شد [۷, ۱۵, ۲۰, ۲۱]. طولانی‌تر بودن زمان آسایش در سرعت‌های برشی پایین و در عین حال تغییر شکل راحت زنجیرهای پلیمری میکروژل‌ها در سرعت‌های برشی بالا، علت کاهش در گرانروی ظاهری با افزایش سرعت برشی را به خوبی بیان می‌کند [۲۲]. با توجه به نتایج آزمایش‌های انجام شده در مسیر بهینه سازی مقدار هر دو عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی PEGDGE و DEGDGE و بررسی اثر مقادیر مختلف عامل شبکه ای کننده بر گرانروی ظاهری میکروژل‌ها مشخص شد که مقدار شبکه ساز ۰/۳ گرم از PEGDGE و ۰/۶ گرم از DEGDGE بهینه مقدار برای سنتز میکروژل‌های شبکه‌ای با خاصیت غلظت دهندگی حداکثری است. افزایش بیشتر شبکه ساز از این مقادیر سبب ازدیاد چگالی اتصالات عرضی و در نتیجه کاهش قابل توجه جذب حلال توسط میکروژل می‌گردد. در این حالت به علت متراکم شدن بیش از حد شبکه پلیمری، ذرات میکروژلی نمی‌توانند به طور کامل در حلال باز شوند و در نتیجه میزان غلظت دهندگی آن‌ها (گرانروی ظاهری نمونه متورم در آب) کاهش می‌یابد [۲۲].

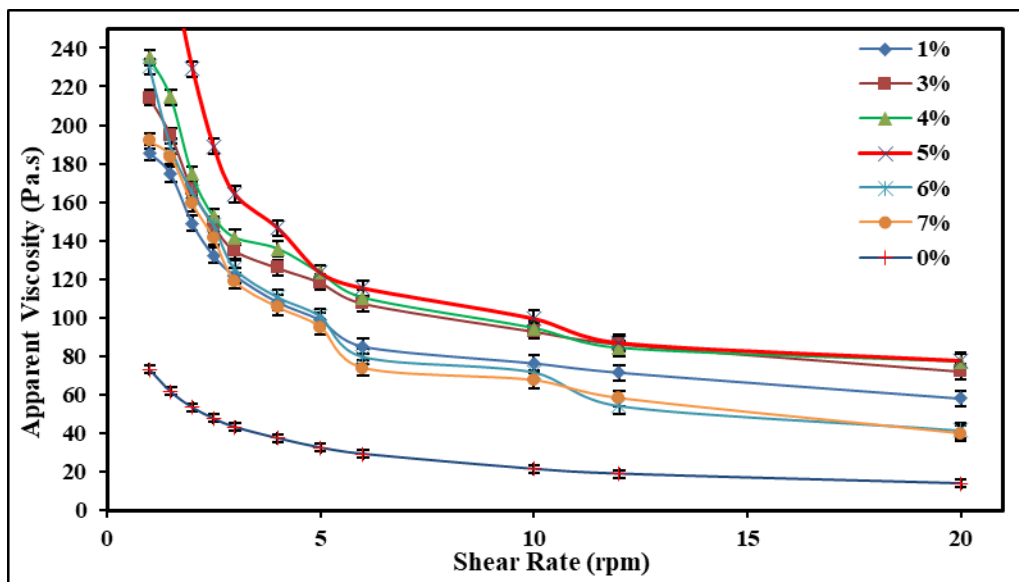
مقایسه دو نمونه میکروژل سنتز شده نشان می‌دهد که نمونه شبکه ای شده با PEGDGE در مقادیر کمتر از عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی، گرانروی ظاهری بیشتری نسبت به نمونه شبکه‌ای شده با DEGDGE دارد. این مشاهدات در مطالعات دیگر نیز تایید شده است [۲۲]. PEGDGE به عنوان یک شبکه ساز بلند زنجیر نفوذش در بین زنجیرهای پلیمری

کمتر بوده و چگالی شبکه‌ای شدن در پلیمر پایین‌تر است؛ در نتیجه شاهد بالا بودن گرانروی در حضور این شبکه ساز هستیم. شبکه ساز DEGDGE به عنوان یک شبکه ساز کوچک مولکول نفوذش در بین زنجیره‌های پلیمری بیشتر بوده و پلیمر چگالی شبکه‌ای شدن بالاتری دارد؛ در نتیجه گرانروی در حضور این شبکه ساز کمتر است.

### ۲-۳ اثر نانو ذرات صفحه مانند کلوزیت (Cloisite®30B) و نانوکامپوزیت سازی بر غلظت دهنده‌گی و خواص رئولوژیک کوپلیمر پایه Poly(NaAA-AA)

امروزه غلظت دهنده‌های آکرلیکی به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف از جمله نفت و گاز استفاده می‌شوند. برخی از محدودیت‌ها سبب شد که به منظور تقویت خواص مکانیکی و گرمایی این میکروژل‌ها، مواد کامپوزیتی از آن‌ها ساخته شود. از این رو با هدف بهبود خواص کاربردی میکروژل‌های سنتز شده از نانو ذرات صفحه مانند کلوزیت Cloisite®30B برای نانو کامپوزیت سازی میکروژل‌های پایه آکرلیکی سنتز شده استفاده شد. علت انتخاب این نانو ذره اصلاح سطحی اعمال شده از نوع نمک‌های آمونیوم نوع چهارم بر روی آن می‌باشد که مانند امولسیفایر عمل کرده و موجب همخوانی بهتر با ماتریس پلیمری می‌گردد [۲۳، ۲۴].

تأثیر مقدار نانو ذرات صفحه مانند Cloisite®30B بر روی گرانروی ظاهری و همچنین خواص رئولوژیک نمونه‌های کوپلیمر پایه Poly(NaAA-AA) متورم شده در آب مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ تغییرات گرانروی ظاهری میکروژل‌های کامپوزیتی Cloisite®30B- Poly NaAA-AA حاوی مقادیر مختلفی از نانو ذره را در محلول ۱٪ بر حسب سرعت برشی نشان می‌دهد.

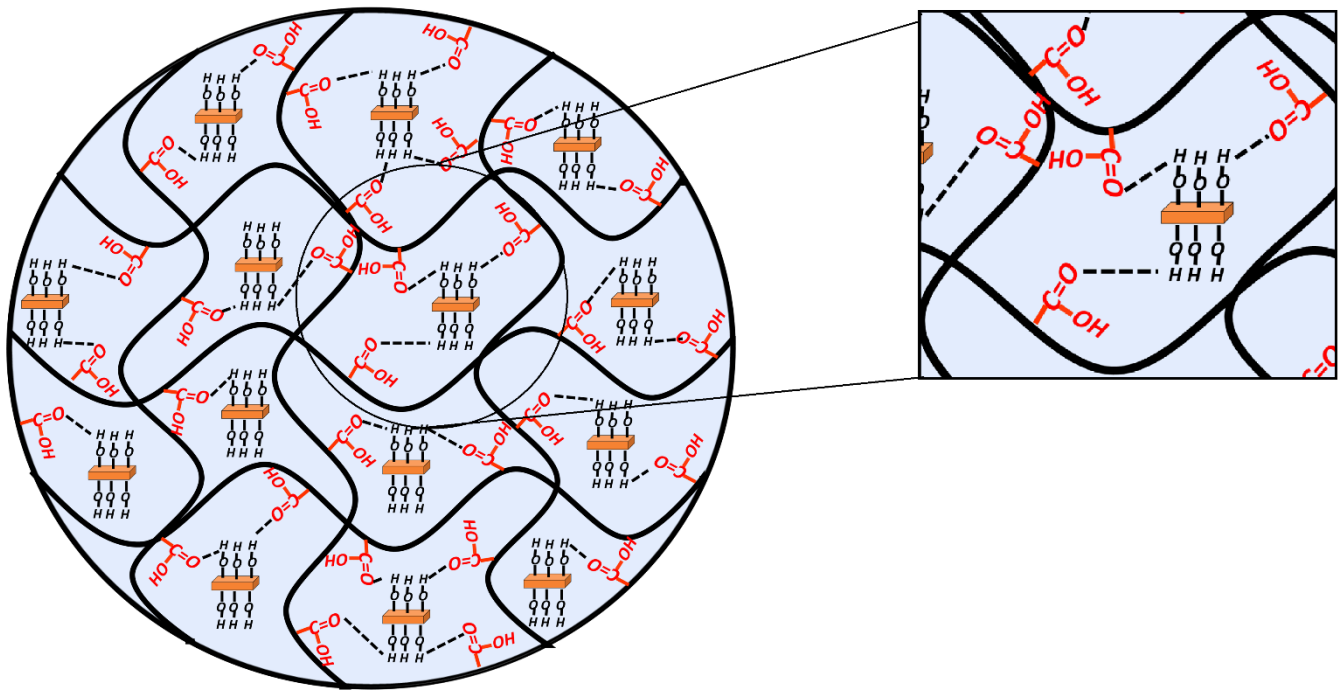


شکل ۵. اثر مقدار نانو ذرات صفحه مانند Cloisite®30B بر تغییرات گرانروی ظاهری با سرعت برشی Poly(NaAA-AA) شبکه ای سنتز شده در حضور ۳ g / ۰۳ PEGDGE (به صورت متورم در آب)

**Figure 5. Effect of the amount of Cloisite®30B nanoparticles on apparent viscosity changes with shear rate of crosslinked poly(NaAA-AA) synthesized in the presence of 0.3 g PEGDGE (swollen in water)**

مانند میکروژل‌های معمول به دلیل رفتار شبه پلاستیک و رقیق شونده بودن رفتار میکروژل‌های متورم، با افزایش سرعت برشی گرانیوی ظاهری نمونه کاهش پیدا می‌کند. همچنین گرانیوی ظاهری نمونه‌ها با افزایش ترکیب درصد نانو ذره صفحه مانند Cloisite®30B تا ۵٪ وزنی - وزنی (W/W) به صورت پیوسته افزایش پیدا می‌کند. نانو ذرات خاک رس مونت موریلونیت به علت اصلاح سطح صورت گرفته شده بر روی آن‌ها، اثری مشابه با ورود نمک‌های آمونیوم نوع چهارم به ساختار هیدروژل دارند و با سازوکارهای مختلفی مانند افزایش اختلاف فشار اسمزی بین درون و بیرون شبکه پلیمری و افزایش دافعه الکترواستاتیک بین این گروه‌های آنیونی زنجیره پلیمری، افزایش جذب آب و در نتیجه افزایش گرانیوی ظاهری توسط کوپلیمر کامپوزیتی را موجب می‌شوند.

نکته دیگری که در شکل ۵ به نظر می‌رسد کاهش گرانیوی ظاهری نمونه‌های میکروژل کامپوزیتی متورم شده در آب در ترکیب درصد‌های بیش از ۵٪ از نانو ذره می‌باشد. مشاهده این رفتار می‌تواند ناشی از قابلیت تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیره‌های پلیمر توسط نانو ذرات رس باشد که در شکل ۶ طرحواره تشکیل آن‌ها نشان داده شده است. نانو ذرات صفحه مانند Cloisite®30B به علت داشتن گروه‌های هیدروکسیل متعدد (-OH) بر روی سطح خود قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی به صورت گسترده با گروه‌های کربوکسیلیک اسید (-COOH) موجود در زنجیره اصلی پلیمر را دارد. این پیوند های هیدروژنی به عنوان نقاط شبکه سازی فیزیکی در میکروژل‌ها عمل می‌کنند و موجب افزایش چگالی اتصالات عرضی در شبکه‌های پلیمری خواهد شد. [۲۵، ۲۶]. ظرفیت تورمی و گرانیوی ظاهری میکروژل‌ها به شدت تحت تاثیر چگالی اتصالات عرضی است و حتی تغییر جزئی در چگالی اتصالات عرضی می‌تواند به شدت بر روی کارایی نمونه‌ها اثرگذار باشد. به طوری که با افزایش چگالی اتصالات عرضی، گرانیوی ظاهری آن‌ها به دلیل کاهش توانایی جذب آب توسط میکروژل به شدت کاهش می‌یابد.

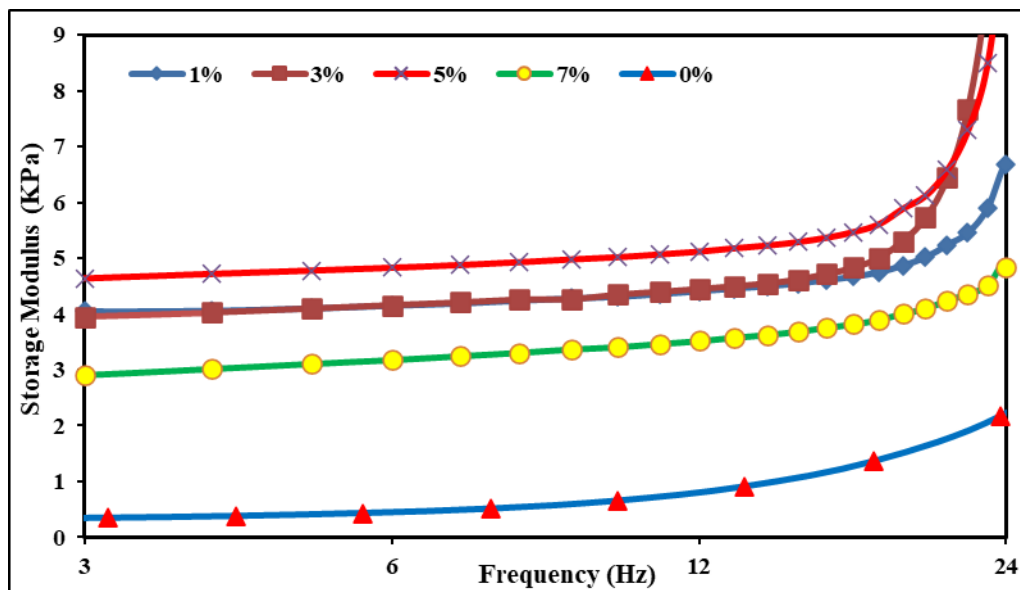


شکل ۶. طرحواره تشکیل اتصالات عرضی فیزیکی بین زنجیره های پلیمری میکروژل بر پایه  $\text{Poly}(\text{NaAA-AA})$  توسط ذرات نانوذرات Cloisite®30B مانند

Figure 6. Schematic of the formation of physical crosslinks between polymer chains of  $\text{poly}(\text{NaAA-AA})$  based microgels by Cloisite®30B nanoparticles

علاوه بر این در بسیاری از گزارش ها دیده شده است که در مقادیر بالا نانوکلی در نانوکامپوزیت های بر پایه مونومرهای آکرلیکی این نانوذرات دارای نقش بازدارنده در فرآیند پلیمریزاسیون هستند و با اختلال در این فرآیند موجب کاهش غلظت دهندگی پلیمر می شوند [۲۶].

شکل ۵ همچنین با مقایسه خاصیت غلظت دهندگی میکروژل کامپوزیتی را که در آنها از ذرات Cloisite®30B برای بهبود خواص میکروژل استفاده شده است، نسبت به میکروژل های معمولی بدون نانوذره نشان می دهد که گر انرژی ظاهری در نمونه های نانوکامپوزیتی به طور قابل ملاحظه ای نسبت به میکروژل های معمولی اولیه افزایش پیدا کرده است. یکی از راه های مؤثر در بهبود خواص مکانیکی و در نتیجه استحکام میکروژل ها، کامپوزیت کردن آنها با نانوذرات است که نسبت سطح به حجم بسیار زیادی دارند. به منظور بررسی استحکام میکروژل های کامپوزیتی سنتز شده، تغییرات مدول ذخیره ی نمونه ها به عنوان معیاری از استحکام مکانیکی آنها، بر حسب بسامد و به صورت متورم شده در آب (محلول ۰.۱٪) در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷. اثر مقدار نانو ذرات صفحه مانند Cloisite®30B بر تغییرات مدول ذخیره با بسامد Poly(NaAA-AA) شبکه ای سنتز شده در حضور ۰/۳ g PEGDGE (به صورت متورم در آب)

Figure 7. Effect of the amount of Cloisite®30B nanoparticles on storage modulus changes with frequency of crosslinked poly(NaAA-AA) synthesized in the presence of 0.3g PEGDGE (swollen in water)

آنچه که در نمودارها به وضوح دیده می شود افزایش مدول ذخیره ای نمونه های میکروژل کامپوزیتی با اضافه شدن بسامد است. با بررسی پدیده آسایش زنجیره های پلیمری در اثر تنش وارد شده می توان این افزایش مدول را توجیه کرد [۱۲، ۱۳]. زنجیره های پلیمری در بسامدهای پایین، قابلیت تغییر شکل در مقابل نیروی وارد شده را به علت زمان آسایش کافی دارند. در حالی که این زنجیره ها در بسامدها بالا زمان کافی برای آسایش ندارد. در این حالت مدول ذخیره  $G'$  که نمادی از سخت تر شدن پلیمر است به علت انعطاف پذیری کمتر زنجیره ها افزایش می یابد [۲۷، ۲۸]. بر اساس شکل ۷ در میکروژل کامپوزیتی تهیه شده، یک مقدار بهینه از نانوذره برای بهبود استحکام و خواص رئولوژیک میکروژل ها وجود دارد. این مقدار بهینه برای میکروژل های کامپوزیتی حاوی نانو ذرات صفحه مانند Cloisite®30B، ۵٪ وزنی-وزنی می باشد. این نانو ذرات به علت گروه های OH متعددی که در سطح خود دارند می توان مانند آنچه در شکل ۶ نشان داده شد، پیوندهای هیدروژنی متعددی با بخش های آب دوست هیدروژل مانند گروه های کربوکسیلیک اسید ایجاد کنند. این پیوندهای هیدروژنی به عنوان نقاط شبکه سازی فیزیکی در هیدروژل عمل می کنند [۲۷، ۲۸]. به عبارت دیگر با افزایش ترکیب درصد نانو ذرات اضافه شده تا یک مقدار بهینه مدول ذخیره به علت افزایش چگالی اتصالات عرضی به وسیله این ذرات بیشتر می شود. چگالی شبکه ای شدن در پلیمرهای شبکه ای به شدت در استحکام ژل آن ها موثر است. بر اساس معادله ۱ چگالی شبکه ای شدن رابطه مستقیمی با مدول ذخیره و رابطه عکس با جرم مولکولی متوسط بین اتصالات عرضی دارد.

$$G' = \frac{PRT}{M_c}$$

(معادله ۱)

در این رابطه  $G'$  مدول کشسانی (ذخیره)،  $P$  دانسیته،  $R$  ثابت گازها،  $T$  دما و  $M_c$  جرم مولکولی متوسط بین اتصالات عرضی است که هر چه چگالی اتصالات عرضی بیشتر باشد  $M_c$  کوچکتری را در پی دارد. علاوه بر این به طور کلی افزایش نانو ذرات صفحه مانند Cloisite®30B به ماتریس پلیمری هیدروژل به علت نسبت سطح به حجم بالا و اثر تقویت کنندگی با سازوکارهایی مانند تشکیل شبکه‌های نانوذره‌ای، اثر پرکنندگی<sup>۱</sup> و تشکیل خوشه‌های نانوذره‌ای<sup>۲</sup> بهبود استحکام و خواص رئولوژیک میکروژل‌ها را به دنبال دارد.

اما افزایش بیشتر نانو ذره به تدریج باعث کاهش مدول ذخیره‌ای و استحکام میکروژل‌های کامپوزیتی می‌گردد. به نظر می‌آید علت اصلی این کاهش، همان طور که قبلاً گفته شد اثر بازدارنده‌ای است که نانو ذره در مقادیر بالا دارند. در مقادیر بالا از نانو ذره گرانبوی محیط پلیمر شدن افزایش پیدا می‌کند. علاوه بر این امکان کلوخه‌ای شدن و چسبیدن نانو ذرات به یکدیگر با افزایش ترکیب درصد ذرات در میکروژل‌ای کامپوزیتی بیشتر شده و توزیع یکنواخت آن‌ها در زمینه پلیمری دشوار می‌گردد. مقایسه خواص رئولوژیک میکروژل کامپوزیتی تهیه شده با میکروژل‌های بدون نانو ذره، نشان داد که اضافه کردن نانو ذرات صفحه مانند Cloisite®30B به میکروژل‌های معمولی بر پایه Poly (NaAA-AA) و تولید میکروژل‌های کامپوزیتی از آن‌ها باعث افزایش چشم گیر استحکام میکروژل‌ها و بهبود خواص رئولوژیک آن‌ها می‌گردد.

### ۳-۳ اثر مونومر آکریل آمید (AM) و ترپلیمرسازی ((Poly (NaAA-AA-AM)) بر غلظت دهندگی

#### و خواص رئولوژیک کوپلیمر پایه Poly (NaAA-AA)

همان طور که گفته شد یکی از اصلی‌ترین چالش‌ها در زمین سنتز همو پلیمرها و کوپلیمرهای غلظت دهنده پایه آکرلیکی به روش پلیمریزاسیون امولسیون و آرون امکان کلوخه‌ای شدن پلیمرهای تولیدی به صورت ضایعات ژل شده در ته راکتور واکنشی است که کاهش درصد تبدیل پلیمریزاسیون را موجب می‌شود. از این رو یکی از اهداف این تحقیقات در کنار بهبود خواص و کارایی میکروژل‌های سنتز شده، کاهش این ضایعات تولیدی و افزایش درصد تبدیل لاتکس پلیمریزاسیون است. در همین راستا و برای بهبود بیشتر خواص غلظت دهندگی پلیمرهای سنتز شده بر پایه NaAA و AA از کومونومر AM برای ترپلیمرسازی و سنتز غلظت دهنده Poly (NaAA-AA-AM) استفاده شد.

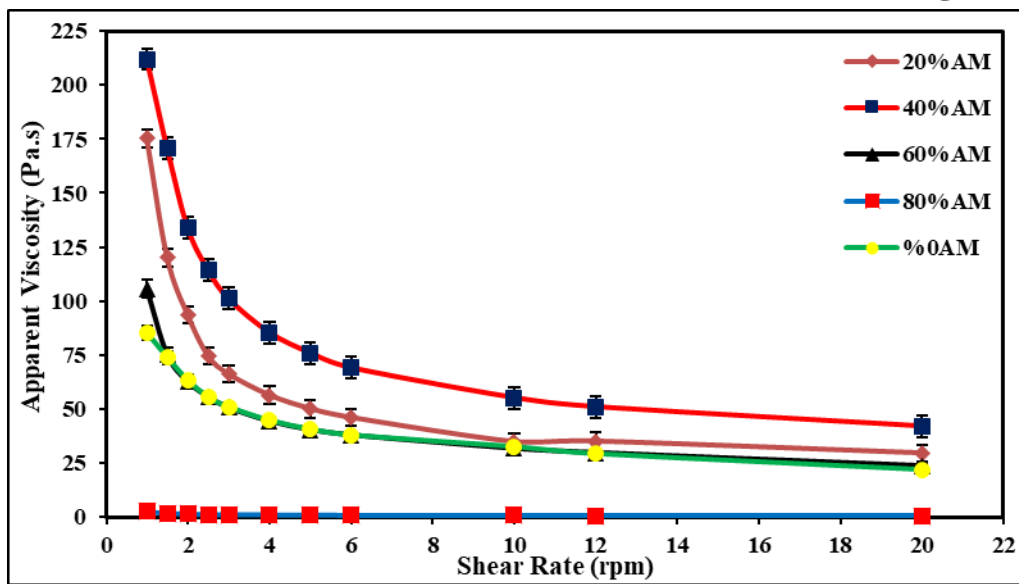
<sup>۱</sup> Filler Effect

<sup>۲</sup> Clustering

۱-۳-۳ بررسی اثر ترکیب درصد مونومر AM بر افزایش درصد تبدیل پلیمریزاسیون و گرانیوی ظاهری تر پلیمر

Poly( NaAA-AA-AM )

شکل ۸ اثر کومونومر آکریل آمید در ترکیب درصدهای مولی مختلف را بر خواص غلظت‌دهندگی تر پلیمر NaAA-AA-AM ( AM ) نشان می‌دهد.



شکل ۸. اثر درصد مولی AM بر تغییرات گرانیوی ظاهری با سرعت برشی Poly( NaAA-AA-AM ) شبکه ای سنتز شده در حضور ۰/۳ g PEGDGE (به صورت متورم در آب)

Figure 8. Effect of AM mole percent on apparent viscosity changes with shear rate of crosslinked poly(NaAA-AA-AM) synthesized in the presence of 0.3 g PEGDGE (swollen in water)

نتایج نشان می‌دهد که گرانیوی ظاهری نمونه‌های Poly( NaAA-AA-AM ) به مقدار چشم گیری با افزایش ترکیب درصد AM تا ۴۰٪ مولی نسبت به کوپلیمر Poly( NaAA-AA ) افزایش پیدا کرده است. علت این افزایش علاوه بر هم‌کنش بالای پلیمرهای حاوی این مونومر با محیط‌های آبی و توانایی بالا در ایجاد پیوند هیدروژنی بین این پلیمرها و آب، ایجاد تعادل بین آبدوستی شبکه و اتصالات عرضی است. با توجه به سازوکار عملکرد شبکه سازهای دیگلیسیدیل اتری در ایجاد اتصالات عرضی از طریق حمله به حلقه اپوکسی شبکه ساز و باز شدن این حلقه، حضور مونومر آکریل آمید در شبکه میکروژل، با کاهش چگالی اتصالات عرضی کووالانسی (نسبت به سامانه‌های مبتنی بر آکرلیک اسید خالص)، امکان جذب آب و متورم شدن شبکه پلیمری میکروژل‌ها را به صورت چشم گیری افزایش می‌دهد. همچنین با افزایش ترکیب درصد مونومر AM، درصد تبدیل پلیمریزاسیون در فرآیند امولسیون وارون افزایش پیدا می‌کند. مونومر AM به خودی خود و به علت خواص فعالیت سطحی که دارد نقش کمک سورفاکتانت (کوسورفاکتانت) را در سامانه پلیمریزاسیون ایفا

می‌کند. این امر سرانجام به افزایش پایداری امولسیون در سامانه‌های امولسیون واریون می‌انجامد [۱۲، ۲۹]. این مشاهدات در جدول شماره ۲ که تغییرات درصد تبدیل با افزایش ترکیب درصد مولی مونومر AM در نمونه‌های سنتز شده در شرایط یکسان را نشان می‌دهد، مورد تأیید قرار گرفته است.

جدول ۲. اثر درصد مولی AM بر درصد تبدیل پلیمریزاسیون امولسیونی واریون

Table 2. Effect of AM mole percent on conversion of inverse emulsion polymerization.

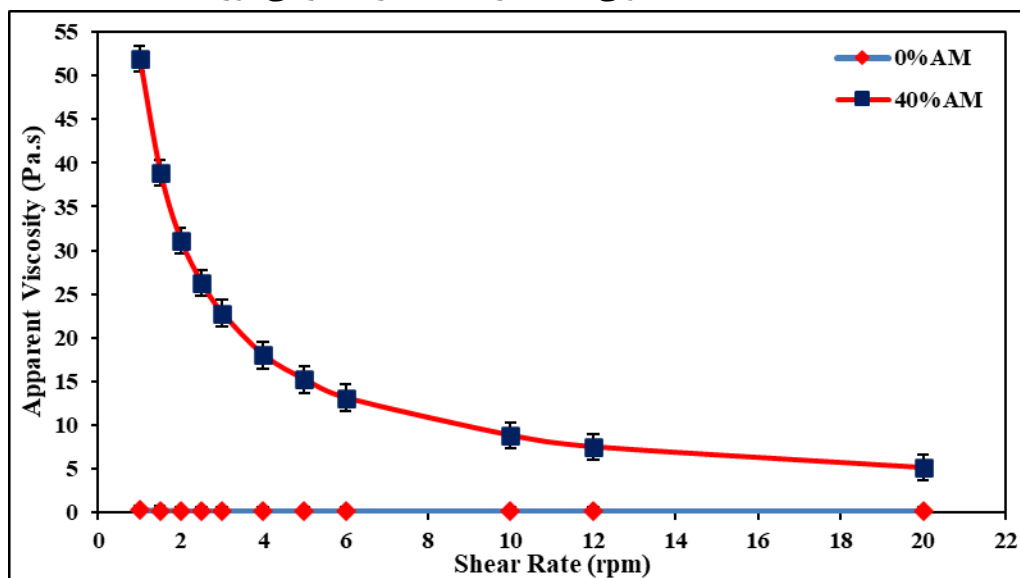
Mole percent of monomers			Conversion of polymerization
NaAA	AA	AM	
90	10	0	62%*
72	8	20	85%
54	6	40	93%
36	4	60	96%
18	2	80	99%

\*Optimal Conversion

با بالا رفتن ترکیب درصد مولی AM در پلیمرها، درصد تبدیل به صورت پیوسته در حال افزایش است. به گونه‌ای که درصد تبدیل از ۶۲٪ برای نمونه Poly (NaAA-AA) به بالای ۹۰٪ در نمونه با ۴۰٪ مولی AM می‌رسد. این افزایش تا جایی ادامه دارد که در نمونه‌های دارای ۸۰٪ مولی AM درصد تبدیل نزدیک به ۹۹٪ حاصل می‌گردد. رسیدن به چنین ترکیب درصدی بالایی نشان از قابلیت زیاد مونومر AM در افزایش پایداری سامانه‌های امولسیون واریون دارد. نتیجه این موضوع کاهش قابل توجه کلوخه‌ای شدن و محصولات جانبی در انتهای واکنش است. اما همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است؛ افزایش بیشتر از ۴۰٪ مولی مونومر AM، گرانیوی ظاهری میکروژل‌های متورم در آب کاهش پیدا می‌کند. این کاهش تا جایی ادامه دارد که در هموپلیمر AM (۱۰۰٪ مولی مونومر AM)، نمونه حاصل خواص غلظت دهنده‌گی قابل ذکری از خود نشان نمی‌دهد. با افزایش ترکیب درصد AM (بیشتر از ۴۰٪ مولی)، با توجه به ثابت بودن کل مول‌های سامانه پلیمریزاسیونی، از مقدار مول سدیم آکریلات (NaAA) استفاده شده در سامانه کاسته می‌شود. در این حالت تعداد زوج یون‌های ( $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ ) موجود در شبکه پلیمری کمتر شده و در نتیجه کاهش در اختلاف فشار اسمزی بین داخل و خارج شبکه پلیمری روی خواهد داد. از این رو در این ترکیب درصدها کاهش قابلیت جذب آب در میکروژل‌های سنتز شده و کاهش گرانیوی ظاهری مشاهده می‌شود.

توانایی ترپلیمر Poly (NaAA-AA-AM) با ۴۰٪ مولی AM به گونه‌ای است که این پلیمر هم می‌تواند به صورت پودر و بعد از رسوب دادن و شست و شو با ضد حلال برای افزایش گرانیوی ظاهری سامانه‌های آبی به کار برده شود و هم از لاتکس پلیمری آن که به صورت مستقیم از فرآیند پلیمریزاسیون امولسیون واریون بدست آمده است به عنوان غلظت دهنده

استفاده کرد. این قابلیت یعنی توانایی غلظت دهندگی مستقیم لاتکس بدون انجام مراحل رسوب دهی و شست و شو بر روی پلیمر در لاتکس‌های پایه (NaAA-AA) Poly به مقدار بسیار ناچیز وجود داشت. نتایج این بررسی‌ها در شکل ۹ به صورت مقایسه تغییرات گرانروی ظاهری لاتکس‌های پلیمری بر پایه (NaAA-AA) Poly (۰٪ مولی AM) و لاتکس پلیمری بر پایه (NaAA-AA-AM) Poly (۴۰٪ مولی AM) بر حسب سرعت برشی آورده شده است.



شکل ۹. مقایسه تغییرات گرانروی ظاهری با سرعت برشی (NaAA-AA) Poly (۰٪ مولی AM) و لاتکس پلیمری بر پایه (NaAA-AA-AM) (۴۰٪ مولی AM) شبکه ای سنتز شده در حضور ۰/۳ g PEGDGE (به صورت لاتکس پلیمری، متورم در آب)

Figure 9. Comparison of apparent viscosity changes with shear rate of crosslinked poly(NaAA-AA) (0% AM) and poly(NaAA-AA-AM) (40% AM) synthesized in the presence of 0.3 g PEGDGE (in the form of polymer latex, swollen in water)

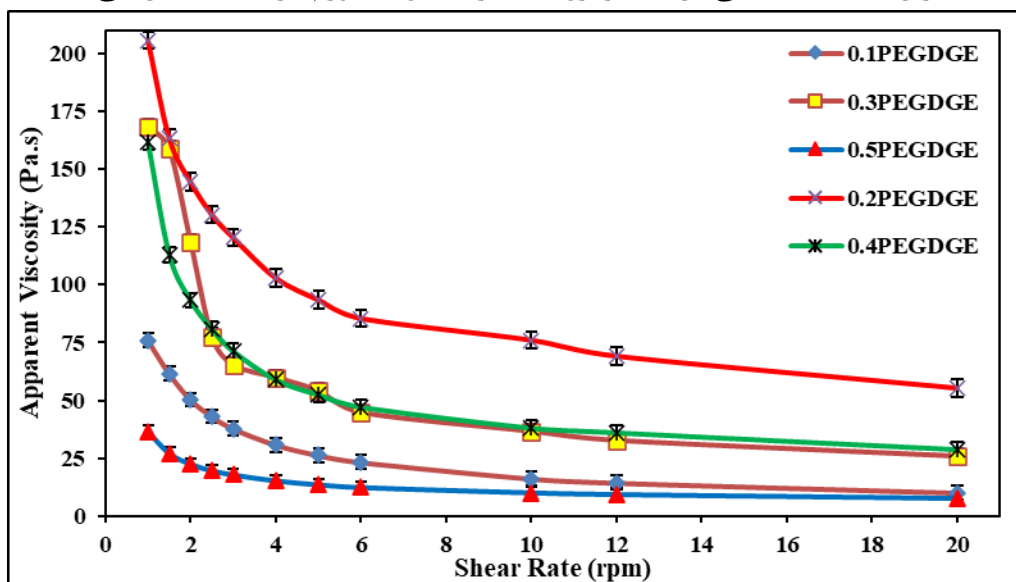
همان طور که دیده می‌شود در لاتکس‌های پلیمری نیز مانند نمونه های پودری با افزایش سرعت برشی و به واسطه رفتار شبه پلاستیکی (غیر نیوتنی) که دارند دچار کاهش در گرانروی ظاهری می‌گردند. همچنین قابلیت بالای لاتکس پلیمری دارای ۴۰٪ AM در افزایش گرانروی ظاهری سامانه آبی، نسبت به لاتکس بر پایه (NaAA-AA) Poly که در آن AM وجود ندارد به وضوح مشاهده می‌شود.

۳-۲-۳ اثر مقادیر مختلف عامل شبکه ای کننده بر گرانروی ظاهری ترپلیمر (NaAA-AA-AM) Poly با ۴۰٪

### مولی AM

تغییرات گرانروی ظاهری ترپلیمر (NaAA-AA-AM) Poly با ۴۰٪ مولی AM بر حسب سرعت برشی به صورت متورم در آب (محلول ۱٪) در شکل ۱۰ آورده شده است. مطابق پیش بینی صورت گرفته گرانروی ظاهری نمونه های سنتز شده

با افزایش سرعت برشی کاهش پیدا می‌کند. با توجه به نتایج این بررسی ها می توان دریافت که در حضور ۰/۲ گرم PEGDGE، بیشترین گرانروی ظاهری برای این غلظت دهنده مشاهده می‌شود. افزایش بیشتر شبکه ساز از این مقادیر باعث ازدیاد چگالی اتصالاتی عرضی و در نتیجه کاهش قابل توجه جذب حلال توسط میکروژل می‌گردد. همان طور که گفته شد در این حالت به علت تراکم شدن بیش از حد شبکه پلیمری، ذرات میکروژلی نمی‌توانند به طور کامل در حلال باز شوند و در نتیجه میزان غلظت دهنندگی آن‌ها (گرانروی ظاهری نمونه متورم در آب) کاهش می‌یابد [۱۳، ۲۸].



شکل ۱۰. اثر محتوای شبکه ساز بر تغییرات گرانروی ظاهری با سرعت برشی Poly(NaAA-AA-AM) (۴۰٪ مولی AM) شبکه‌ای سنتز شده در حضور PEGDGE (به صورت متورم در آب)

Figure 10. Effect of crosslinker content on apparent viscosity changes with shear rate of crosslinked poly(NaAA-AA-AM) (40% AM) synthesized in the presence of PEGDGE (swollen in water)

### ۳-۳-۳ بررسی اثر نسبت فاز آبی به آلی در پلیمریزاسیون امولسیون وارون بر گرانروی ظاهری تر پلیمر

#### Poly( NaAA-AA-AM )

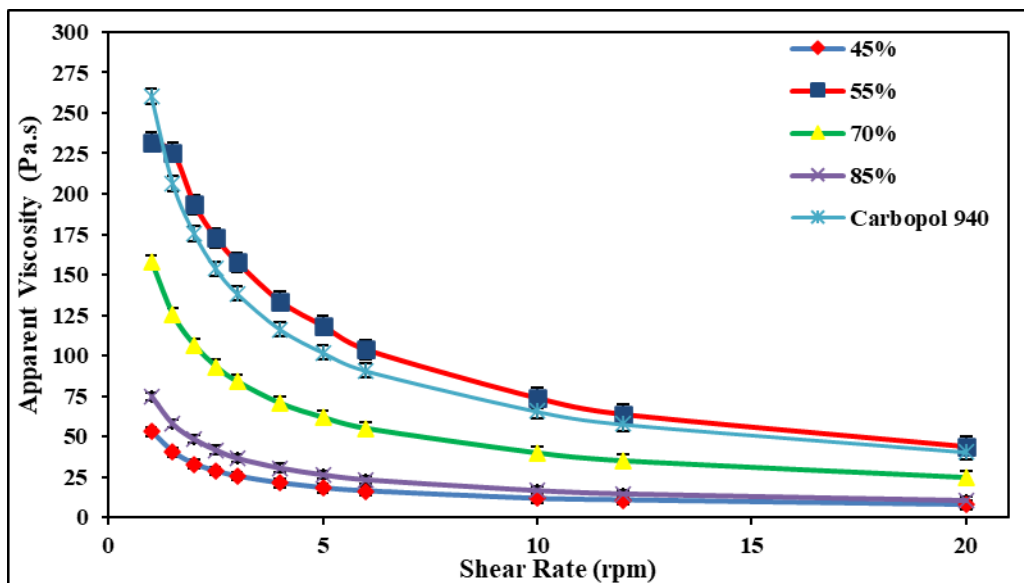
افزایش نسبت فاز آبی به آلی در سامانه پلیمریزاسیون امولسیون وارون، می‌تواند ۲ پدیده متفاوت با آثار متضاد بر روی غلظت دهنندگی میکروژل‌های تولید شده ایجاد کند [۲۹]. اولین پدیده کاهش جرم مولکولی پلیمرهای تولید شده با افزایش نسبت فاز آبی به آلی در امولسیون وارون است. علت مشاهده این پدیده افزایش گرمای تولید شده از واکنش می‌باشد، چرا که با افزایش نسبت فاز آبی به آلی در واقع غلظت مونومرها در واحد حجم لاتکس اولیه افزایش پیدا می‌کند. واکنش مونومرهای آبدوست گرمازا است در نتیجه مقدار گرمای تولید شده در طی واکنش افزایش می‌یابد. جرم مولکولی به علت افزایش غلظت رادیکال‌های آزاد و به دنبال آن افزایش احتمال واکنش اختتام کاهش پیدا می‌کند. کاهش جرم مولکولی

نیز به نوبه خود باعث کاهش خواص غلظت دهندگی هیدروژل‌های سنتز شده و کاهش گرانروی ظاهری آن‌ها در حالت متورم می‌گردد. حالت دوم که با افزایش نسبت فاز آبی به آلی احتمالاً روی می‌دهد، افزایش جرم مولکولی پلیمرهای تولیدشده به روش امولسیون وارون است. علت این پدیده را می‌توان در اثر ژل (ترومسدورف) جست و جو کرد. با افزایش نسبت فاز آبی به آلی در سامانه امولسیون وارون، در واقع گرانروی در قطرات آبی که ذرات پلیمری در آنها در حال تشکیل است افزایش پیدا می‌کند. این عامل باعث کاهش سرعت واکنش اختتام و در نتیجه افزایش جرم مولکولی میکروژل‌های تولید شده می‌گردد و افزایش جرم مولکولی، خواص غلظت دهندگی و در نتیجه گرانروی ظاهری میکروژل‌ها را افزایش می‌دهد. بنابراین تغییر در نسبت فاز آبی به آلی در شرایط مختلف تولید و در حضور مونومرهای متفاوت اثرات متضادی را در خواص غلظت دهندگی میکروژل‌ها به جای می‌گذارد.

در شکل ۱۱ تغییرات گرانروی ظاهری ترپلیمر (Poly (NaAA-AA-AM) با ۴۰٪ مولی AM بر حسب سرعت برشی و به صورت متورم در آب (محلول ۰/۱٪) در نسبت‌های مختلف فاز آبی به آلی امولسیون وارون تشکیل شده در پلیمریزاسیون در مقایسه با غلظت دهنده تجاری (کربوپل ۹۴۰<sup>۱</sup>) نشان داده شده است. کربوپل پلی‌آکریلیک اسید شبکه‌ای است که به روش پلیمریزاسیون رسوبی سنتز شده، وزن مولکولی بالایی دارد و در صنعت از معروف‌ترین غلظت دهنده‌ها به شمار می‌رود [۳۰، ۳۱]. کربوپل بیشترین غلظت دهندگی را در شرایط خنثی (pH=۷) دارند، بنابراین با استفاده از محلول سود، ابتدا کربوپل خنثی شد. همان‌طور که در نمودار موجود در این شکل مشاهده می‌شود در نسبت فاز آبی به آلی ۰/۵۵ بیشترین مقدار گرانروی ظاهری در نمونه‌های هیدروژل سنتز شده دیده می‌شود. غلظت دهندگی ترپلیمر سنتز شده در این نسبت فاز آبی به آلی نه تنها با نمونه تجاری کربوپل ۹۴۰ قابل رقابت است بلکه در اکثر سرعت‌های برشی مورد بررسی کارایی بالاتری دارد. این مشاهدات بیان‌کننده این موضوع است که افزایش نسبت فاز آبی به آلی در امولسیون وارون اولیه تا ۰/۵۵ بنابر آنچه که قبلاً گفته شده باعث افزایش جرم مولکولی نمونه‌های میکروژل تولیدی می‌گردد و تا این نسبت پدیده ژن عامل غالب و تعیین‌کننده جرم مولکولی است. اما از این مقدار به بعد افزایش نسبت فاز آبی به آلی سبب کاهش جرم مولکولی نمونه‌ها و در نتیجه کاهش گرانروی ظاهری آن‌ها در حالت متورم می‌گردد.

---

<sup>۱</sup> Carbopol-940



شکل ۱۱. اثر نسبت فاز آبی به آلی در پلیمریزاسیون بر تغییرات گرانروی ظاهری با سرعت برشی ( Poly( NaAA-AA-AM ) شبکه ای سنتز شده در حضور ۰/۳ g PEGDGE (به صورت متورم در آب) و مقایسه کارایی با نمونه غلظت دهنده تجاری کربوپل ۹۴۰

Figure 11. Effect of aqueous to organic phase ratio in polymerization on apparent viscosity changes with shear rate of crosslinked poly(NaAA-AA-AM) synthesized in the presence of 0.3 g PEGDGE (swollen in water), and comparing the efficiency with the commercial thickener sample Carbopol 940

## ۵- نتیجه گیری

این مطالعه نشان داد که مهندسی سنتز کوپلیمرهای غلظت دهنده هیدروژلی پایه سدیم آکرلیک-آکرلیک اسید با استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیون و آرون و مواد افزودنی مناسب، منجر به تولید غلظت دهنده هایی با کارایی بالا می شود. میکروژل های حاوی شبکه سازهای دی گلیسیدیل اتری، به ویژه پلی اتیلن گلیکول دی گلیسیدیل اتر، به دلیل ساختار بلند زنجیره ای توانستند با ایجاد اتصالات عرضی مؤثر، خواص غلظت دهنده گی بیشتری نسبت به دی اتیلن گلیکول دی گلیسیدیل اتر ایجاد کنند (افزایش  $\sim 13$  برابری گرانروی ظاهری از  $1/39$  Pa.s به  $20/2$  Pa.s در سرعت برشی  $10$  rpm). افزودن نانوذرات Cloisite®30B تا  $5\%$  وزنی به کوپلیمر شبکه ای شده سدیم آکرلیک-آکرلیک اسید باعث بهبود کارایی غلظت دهنده گی با تغییر گرانروی ظاهری از  $20/2$  Pa.s به  $99/7$  Pa.s (در سرعت برشی  $10$  rpm) و افزایش  $\sim 7/5$  برابری مدول ذخیره میکروژل های کامپوزیتی از  $0/65$  KPa به  $5/61$  KPa (در فرکانس  $10$  Hz) شد. استفاده از کومونومر آکریل آمید تا  $40\%$  مولی نیز منجر به افزایش درصد تبدیل پلیمریزاسیون از  $62\%$  به  $93\%$  و بهبود خواص غلظت دهنده گی هم در حالت پودر خشک شده و هم لاتکس محصول پلیمریزاسیون به صورت مستقیم شد. به طوری که در ترپلیمر با  $40\%$  مولی آکریل آمید گرانروی ظاهری حاصل از لاتکس مستقیم به  $8/8$  Pa.s در سرعت برشی  $10$  rpm رسید که نسبت به کوپلیمر

سدیم آکرلیک-آکرلیک اسید (نمونه بدون آکریل آمید) با گرانروی ظاهری Pa.s ۰/۱، افزایش بسیار چشم گیری داشت. این یافته‌ها نشان می‌دهد که با بهینه‌سازی شرایط سنتز مانند نسبت فاز آبی به آلی (مقدار بهینه ۰/۵۵) و استفاده از مقادیر مهندسی شده از شبکه‌سازها و نانوذرات مناسب، می‌توان به خواص بهینه در کopolymerهای میکروژلی غلظت دهنده دست یافت که برای کاربردهای صنعتی و تجاری مختلف مناسب باشند. این روش نوین می‌تواند به عنوان یک رویکرد کارآمد و مؤثر برای تولید غلظت دهنده‌هایی با کارایی بالا به روش پلیمریزاسیون امولسیون و آرون در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

## منابع و مراجع

1. Ragab, M. M., Hassabo, A. G., & Othman, H. (2021). Synthetic Thickener in Textile Printing. *Journal of Textiles, Coloration and Polymer Science*, 18(1), 65-74.
2. Wang, M., Zhao, Y., Shen, A. n., Liu, Y., Yao, Y., & Wu, H. (2024). Preparation of polyacrylic acid thickener with electrolyte resistance for carpet ink-jet printing. *Progress in Organic Coatings*, 194, 108538.
3. Xie, Z., Li, K., Tang, W., Yang, S., & Sun, Y. (2022). The suspending appearance of poly (acrylic acid)-based rheology modifier in high-content surfactant: The effect of polymer structure and molecular weight on the rheological properties of the complex systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(48), e53236.
4. Maleki Taleghani, M., & Dadvand Koochi, A. (2025). Copper Cation Removal from Aqueous Solutions Using Carboxymethyl Cellulose/Itaconic Acid/Bentonite Composite hydrogel by A fixed Adsorption Column: Characterization and Kinetic Studies. *Iranian Chemical Engineering Journal*.doi: 10.22034/ijche.2025.471783.1436
5. Moradi, H., Khadiv-Parsi, P., Karimi Sabet, J., & Esmaeili, M. (2020). Simulation of Release of Vitamin B12 on Hydrogel Drug Delivery Systems. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 18(107), 28-35.
6. Afkhami, F., Sabzevari, A., & Eslami, H. (2024). A Review of Thermogel with an Applied Approach in Medical Engineering. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 43(1), 1-26.
7. Bidarvandi, N., Sabzevari, A., Kabiri, K., Ghasemzadeh, H., & Moini, N. (2024). Preparation of green-stretchable hydrogel based on succinic acid-based monomer with antibacterial properties. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, , 63(13), 1769-1779.
8. Sabzevari, A., Rayat Pisheh, H., Ansari, M., & Salati, A. (2023). Progress in bioprinting technology for tissue regeneration. *Journal of Artificial Organs*, 26(4), 255-274.
9. Shen, Y., Yang, Y., Zhao, Y., Yao, Y., Han, H., Liu, Y., & Wu, H. (2023). Preparation of ammonium polyacrylate thickener via inverse emulsion polymerization: paste forming ability and rheological property. *Textile Research Journal*, 93(21-22), 4908-4921.
10. Sabzevari, A., Kabiri, K., & Siahkamari, M. (2016). Induced superabsorbency in polyester fiber. *Iranian Polymer Journal*, 25, 635-646.
11. Amiri, F., Sabzevari, A., Kabiri, K., Bouhendi, H., & Siahkamari, M. (2017). Conversion Lignocellulosic Bagasse Biomass into Hydrogel. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 29(5), 453-465.

12. Sabzevari, A., & Kabiri, K. (2016). Converting date seed biomass into highly absorbing hydrogel. *Iranian Polymer Journal*, 25(7), 597-606.
13. Hajjighasem, A., & Kabiri, K. (2015). Novel crosslinking method for preparation of acrylic thickener microgels through inverse emulsion polymerization. *Iranian Polymer Journal*, 24(12), 1049-1056.
14. Ramazani-Harandi, M., Zohuriaan-Mehr, M., Yousefi, A., Ershad-Langroudi, A., & Kabiri, K. (2006). Rheological determination of the swollen gel strength of superabsorbent polymer hydrogels. *Polymer testing*, 25(4), 470-474.
15. Seyedzadeh, Z. S., Sabzevari, A., Kabiri, K., Ansari, M., & Eslami, H. (2024). Fabrication of Antibacterial and Flexible Hydrogels Based on Citric Acid Containing Tannic Acid for Wound Dressing. *Polymers for Advanced Technologies*, 35(11), e6636.
16. Hossein Rayat Pishah, Alireza Sabzevari, Mojtaba Ansari, & Kabiri, K. (2024). Development of HEMA-Succinic Acid-PEG Bio-Based Monomers for High-Performance Hydrogels in Regenerative Medicine. *Biopolymers*, 116(1), e23631.
17. Afkhami, F., Eslami, H., Sabzevari, A., & Ansari, M. (2025). Fabrication and Characterization of Injectable Nanocomposite Hydrogel Containing PEG-PCL-PEG Copolymer/Montmorillonite Nanoparticles for Bone Tissue Regeneration. *Arabian Journal for Science and Engineering*, doi:10.1007/s13369-024-09912-8
18. Vargas, G., Acevedo, J., López, J., & Romero, J. (2008). Study of cross-linking of gelatin by ethylene glycol diglycidyl ether. *Materials Letters*, 62(21-22), 3656-3658.
19. Pascault, J.-P., & Williams, R. J. (2009). *Epoxy polymers: new materials and innovations*. John Wiley & Sons.
20. Islam, M. T., Rodriguez-Hornedo, N., Ciotti, S., & Ackermann, C. (2004). Rheological characterization of topical carbomer gels neutralized to different pH. *Pharmaceutical research*, 21, 1192-1199.
21. Agarwal, Y., Kaushik, S., & Kumar, P. (2007). Synthesis and rheological studies of methacrylic acid-ethyl acrylate-allyl methacrylate terpolymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44(8), 877-880.
22. Es-Haghi, H., Bouhendi, H., Marandi, G. B., Zohurian-Mehr, M., & Kabiri, K. (2012). Rheological properties of microgel prepared with long-chain crosslinkers by a precipitation polymerization method. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 51(5), 880-896.
23. Panahi, P., Khorasani, S. N., Koochaki, M. S., Dinari, M., Das, O., & Neisiany, R. E. (2021). Synthesis of Cloisite 30B-acrylamide/acrylic acid nanogel composite for self-healing purposes. *Applied Clay Science*, 210, 106174.
24. Hackman, I., & Hollaway, L. (2006). Epoxy-layered silicate nanocomposites in civil engineering. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(8), 1161-1170.
25. Darvishi, Z., Kabiri, K., Zohuriaan-Mehr, M., & Morsali, A. (2011). Nanocomposite super-swelling hydrogels with nanorod bentonite. *Journal of Applied polymer science*, 120(6), 3453-3459.
26. Kabiri, K., Hesarian, S., Zohuriaan-Mehr, M., Jamshidi, A., Boohendi, H., Pourheravi, M., Hashemi, S., Omidian, H., & Fathollahi, S. (2011). Superabsorbent polymer composites: does clay always improve properties? *Journal of materials science*, 46, 6718-6725.
27. Ramazani-Harandi, M., Zohuriaan-Mehr, M., Yousefi, A., Ershad-Langroudi, A., & Kabiri, K. (2009). Effects of structural variables on AUL and rheological behavior of SAP gels. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(6), 3676-3686.
28. Eshaghi, H., Marandi, G. B., Boohendi, H., Zohuriaan-Mehr, M., & Kabiri, K. (2010). Crosslinkers of Different Types in Precipitation Polymerization of Acrylic Acid. *Science and Technology*, 23(1), 75-84.

29. Peng, X., & Peng, X. (2006). Water-soluble copolymers. II. Inverse emulsion terpolymerization of acrylamide, sodium acrylate, and acryloyloxyethyl trimethylammonium chloride. *Journal of applied polymer science*, *101*(3), 1381-1385.
30. Bonacucina, G., Martelli, S., & Palmieri, G. F. (2004). Rheological, mucoadhesive and release properties of Carbopol gels in hydrophilic cosolvents. *International journal of pharmaceutics*, *282*(1-2), 115-130.
31. Kim, J.-Y., Song, J.-Y., Lee, E.-J., & Park, S.-K. (2003). Rheological properties and microstructures of Carbopol gel network system. *Colloid and Polymer Science*, *281*(7), 614-623.