



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

A. R. Sabzevari^{1,2*}, M. B. Sobhanimatin², K. Kabiri³

1- Associate Professor of Polymer Engineering, Meybod University

2- Assistant Professor of Polymer Engineering, Hamedan University of Technology

3- Associate Professor of Polymer Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute

Email: 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.

Received: 17 February 2025

Accepted: 3 May 2025

Page Number: 124-139

Keywords:

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

Please Cite this Article Using:

Sabzevari, A. R., Sobhanimatin, M. B., & Kabiri, K. (2026). Optimized Synthesis and Enhancement of Properties of Acrylic -Based Microgel Thickener Copolymers via Inverse Emulsion Polymerization. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(143), 124-139, [In Persian].



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).



سنتر بهینه و بهبود خواص کوپلیمرهای غلظت دهنده میکروژلی پایه آکریلیکی به روش پلیمریزاسیون امولسیون و ارون

علیرضا سبزواری^{۱*}، محمدباقر سبحانی متین^۲، کوروش کبیری^۳

۱- دانشیار مهندسی پلیمر، گروه مهندسی پزشکی، دانشگاه میبد

۲- استادیار مهندسی پلیمر، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی همدان

۳- دانشیار مهندسی پلیمر، گروه چسب و رزین، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

پیام‌نگار: a.sabzevari@meybod.ac.ir

چکیده

در این پژوهش به سنتر بهینه کوپلیمرهای غلظت دهنده هیدروژلی بر پایه سدیم آکریلات-آکریلیک اسید، به روش پلیمریزاسیون (تسپارش) امولسیون و ارون پرداخته شد. هدف اصلی این مطالعه، افزایش بازده پلیمریزاسیون و بهبود خواص غلظت دهنده‌گی و رئولوژیک (روانه‌شناختی) این مواد با شرایط سنتر 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 پلی‌اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر (بلندزنجیر) و دی‌اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر (کوتاه‌زنجیر) استفاده از شبکه‌ساز بلندزنجیر نسبت به کوتاه‌زنجیر، افزایش ۱۳٪ برابری گران‌روی 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 تقویت کننده، 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 چشم‌گیر غلظت دهنده‌گی 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 گران‌روی لاتکس مستقیم را در پی داشت. این مطالعه، نشان داد که ترکیب عوامل شبکه‌ساز نوین، نانوذرات و کومونومرها می‌تواند راه‌کاری مؤثر برای تولید غلظت دهنده‌های پلیمری با کارایی بالا باشد.

کلیدواژه‌ها:

میکروژل، غلظت دهنده پلیمری، کوپلیمر آکریلیکی، هیدروژل کامپوزیتی، پلیمریزاسیون امولسیونی و ارون

* میبد، دانشگاه میبد، گروه مهندسی پزشکی

استناد به مقاله:

سبزواری، علیرضا، سبحانی متین، محمدباقر، و کبیری، کوروش. (۱۴۰۴). سنتر بهینه و بهبود خواص کوپلیمرهای غلظت دهنده میکروژلی پایه آکریلیکی به روش پلیمریزاسیون امولسیونی و ارون، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۳)، ۱۲۴-۱۳۹.

۱. مقدمه

غلظت‌دهنده‌های پلیمری پایه آکریلیکی، موادی هستند که به منظور افزایش گران‌روی و بهبود خواص رئولوژیک (روانه‌شناختی) سامانه‌های مایع به‌کار می‌رود [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 آرمانی برای کاربردهای مختلف صنعتی و تجاری تبدیل کرده است [۴-۹]. در صنایع آرایشی و بهداشتی، این غلظت‌دهنده‌ها به‌عنوان عامل تثبیت‌کننده و تنظیم‌کننده قوام در فرمول‌بندی کرم‌ها و لوسیون‌ها استفاده می‌شود. در صنایع نفت و گاز، به‌عنوان افزودنی‌های حفاری و بهبوددهنده‌های بازافت نفت کاربرد دارد. در زمینه کشاورزی، این پلیمرها به‌عنوان حامل‌های کنترل‌کننده آزادسازی آب و مواد مغذی در خاک عمل می‌کند که به بهبود کارایی مصرف آب و کودها منجر می‌شود. علاوه بر این، در حوزه پزشکی و داروسازی، غلظت‌دهنده‌های آکریلیکی به‌عنوان حامل‌های دارویی و عامل‌های کنترل‌کننده آزادسازی داروها به‌کار می‌رود.

سنتر این غلظت‌دهنده‌ها معمولاً با روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی، مانند پلیمریزاسیون محلولی، پلیمریزاسیون تعلیقی و پلیمریزاسیون امولسیون‌ی و ارون انجام می‌شود. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که پلیمریزاسیون امولسیون‌ی و ارون به دلیل امکان سنتر پلیمرهایی با جرم مولکولی بالا و در سرعت‌های بالای پلیمریزاسیون، امکان کنترل دمایی عالی در طول فرایند پلیمریزاسیون با سرعت بالای پدیده انتقال گرما در گران‌روی‌های پایین، امکان افزودن ترکیبات مختلف، مانند نانوذرات در هر مرحله از پلیمریزاسیون به‌منظور بهبود خواص نهایی، امکان کopolymer شدن مونومرهایی که با سایر روش‌ها به‌سختی 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 به‌صورت لاتکس، روشی مؤثر برای سنتر غلظت‌دهنده‌های آکریلیکی است [۱۰-۱۳ و ۲]. برای مثال، وانگ و همکاران در سال ۲۰۲۴ با روش پلیمریزاسیون امولسیون و ارون به نتایج بسیار خوبی در سنتر یک غلظت‌دهنده پلی آکریلیک اسید با مقاومت الکترولیتی بالا برای استفاده در جوهر فرش‌های نایلون-پشمی دست‌یافتند [۲]. در تحقیقات دیگری در سال ۲۰۲۳ شن و همکاران به کمک پلیمریزاسیون امولسیون و ارون موفق به سنتر یک غلظت‌دهنده پلی آکریلات آمونیوم با کارایی بالا شدند. هدف اصلی این پژوهش، بهبود خواص روانه‌شناختی غلظت‌دهنده برای استفاده در جوهر چاپ فرش‌های نایلونی بود. در هر دوی این تحقیقات از آکریلیک‌اسید به‌عنوان مونومر محلول در آب و از متیلن‌بیس آکریل‌امید (MBA) به‌عنوان شبکه‌ساز استفاده شد [۹].

مقایسه کوتاهی از نحوه عملکرد این روش در مقابل سایر روش‌های معمول سنتر غلظت‌دهنده‌های آکریلیکی به‌صورت خلاصه در جدول (۱) آورده شده است. در این روش، فاز آبی (حاوی مونومرهای آب‌دوست) به‌صورت قطرات ریز در فاز روغنی (مانند پارافین) پراکنده می‌شود. پلیمریزاسیون درون این قطرات منجر به تشکیل ذرات میکروژل با توزیع اندازه باریک می‌شود. اهمیت اندازه ذرات ریزتر (زیر ۳۰۰ نانومتر) و توزیع باریک‌تر اندازه ذرات در سنتر غلظت‌دهنده‌های با کارایی بالا به سطح تماس بیشتر با محیط آبی و پایداری کلونیدی بهتر در فرمول‌بندی‌های نهایی (مانند رنگ‌ها یا لوازم آرایشی) برمی‌گردد.

جدول ۱. مقایسه عملکرد روش‌های پلیمریزاسیون امولسیون و ارون، پلیمریزاسیون محلولی و پلیمریزاسیون تعلیقی در سنتر غلظت‌دهنده‌های پایه آکریلیکی

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

۲-۲ دستگاه‌ها و روش‌ها

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

برای انجام پلیمریزاسیون امولسیون و ارون و سنتز کوپلیمر سدیم آکریلات-آکریلیک اسید (Poly (NaAA-AA) از یک راکتور شیشه‌ای چهاردهانه با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر استفاده شد که دارای همزن مکانیکی، پمپ تزریق (برای 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 و در ادامه، از این مخلوط برای خنثی‌سازی آکریلیک اسید (نسبت مولی AA به NaOH برابر ۱/۱) استفاده شد. به علت گرم‌آزاد بودن واکنش خنثی‌سازی آکریلیک اسید، افزودن محلول سدیم هیدروکسید به آکریلیک اسید درون حمام آب یخ و به آهستگی انجام پذیرفت. تهیه فاز آبی با اضافه کردن شبکه‌ساز مورد نظر (در نمونه پایه نسبت جرمی AA به شبکه‌ساز برابر ۳/۳) به مخلوط حاصل از آب، آکریلیک اسید و سدیم آکریلات به پایان رسید. در ادامه، فاز آلی شامل پارافین مایع و دو امولسیون ساز ۸۰ Span و ۸۰ Tween (نسبت جرمی ۸۰ Span به ۸۰ Tween برابر ۳) به راکتور انتقال داده شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمش نیتروژن، اکسیژن‌زدایی 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 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، خارج‌سازی روغن پارافین و امولسیون‌سازهای مازاد و سایر ناخالصی‌های ممکن از پلیمر، لاتکس به دست آمده به ظرف حاوی ضدحلال استون اضافه شد تا پس از زمان ماند ۲۴ ساعت در ضدحلال، استفاده شود (این مرحله ۳ مرتبه تکرار شد). پس از این مرحله، محصول نهایی ابتدا در آون خشک‌شد (به مدت یک ساعت) و سپس، با آسیاب کردن به پودر غلظت‌دهنده مورد نظر تبدیل شد. به منظور سهولت بیشتر در نمایش مراحل سنتز، طرحواره کلی مراحل سنتز کوپلیمر پایه Poly (NaAA-AA) و نیز،

در کنار این برتری‌ها، اصلی‌ترین چالش در زمینه سنتز هموپلیمرها و کوپلیمرهای غلظت‌دهنده به روش پلیمریزاسیون امولسیونی و ارون، 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 در پی می‌آورد [۱۳]. از این رو، سنتز بهینه و استفاده از اجزای مناسب واکنش در مقادیر مهندسی شده یکی از اصلی‌ترین ملزومات سنتز پلیمرهای غلظت‌دهنده در این روش است.

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

۲. بخش تجربی

۲-۱ مواد

در این تحقیقات از آکریلیک 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 دی‌گلیسیدیل اتر (PEGDGE) و دی اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر (DEGDGE) هر دو تهیه شده از شرکت Sigma-Aldrich به عنوان شبکه‌ساز، از سوربیتان مونو اولئات (Span ۸۰) و پلی اتیلن گلیکول سوربیتان مونو اولئات (Tween ۸۰) تهیه شده از شرکت Merck به عنوان امولسیون‌ساز، نانوذرات صفحه‌مانند 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.

۲-۲-۳ سنتز تر پلیمر $\text{Poly}(\text{NaAA-AA-AM})$ به روش پلیمریزاسیون امولسیون و آرون

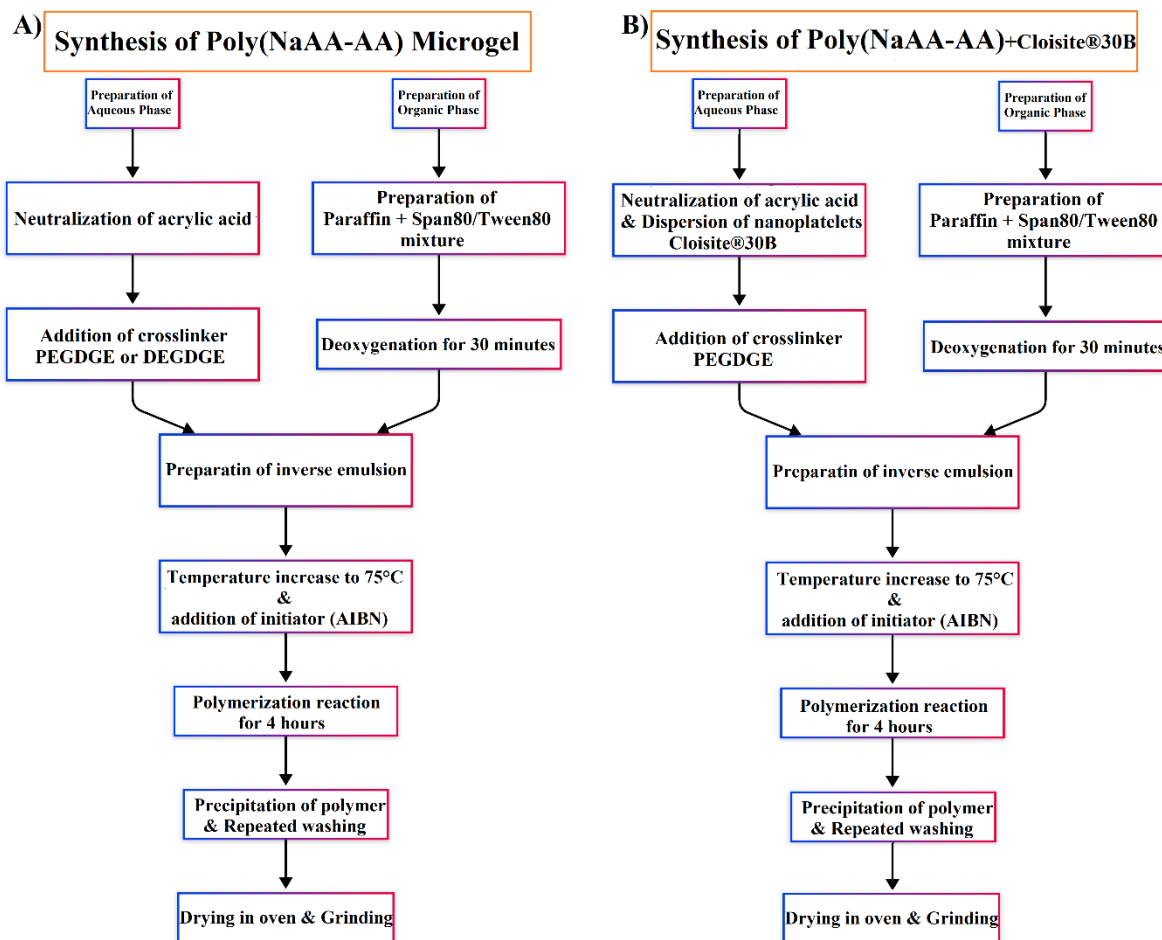
همه مراحل پلیمریزاسیون امولسیون و آرون مانند بخش ۲-۲-۱ انجام شد. با این تفاوت که به منظور سنتز تر پلیمر NaAA-AA-AM ($\text{Poly}()$) در تهیه فاز آبی از کومونومر AM با نسبت‌های مولی گفته شده در جدول (۲) نیز استفاده شد.

۲-۲-۴ اندازه‌گیری‌ها و دستگاه‌های استفاده شده
گران‌روی‌سنجی: برای اندازه‌گیری گران‌روی میکروژل‌های سنتز شده در محلول‌های آبی از دستگاه گران‌روی‌سنج بروکفیلد^۱ (مدل Visco Star R / شرکت Selecta/ساخت اسپانیا) استفاده شد.

سنتز نانو کامپوزیت هیدروژلی $\text{Poly}(\text{NaAA-AA}) + \text{Cloisite@30B}$ به روش پلیمریزاسیون امولسیون و آرون در شکل (۱) آورده شده است.

۲-۲-۲ سنتز نانو کامپوزیت هیدروژلی $\text{Poly}(\text{NaAA-AA}) + \text{Cloisite@30B}$ به روش پلیمریزاسیون امولسیون و آرون

کلیه مراحل پلیمریزاسیون امولسیون و آرون مانند بخش ۲-۲-۱ انجام شد. با این تفاوت که به منظور سنتز نانو کامپوزیت هیدروژلی قبل از اضافه کردن فاز آبی به راکتور مقادیر مورد نظر از نانوذرات صفحه‌مانند Cloisite@30B به فاز آبی اضافه شد و در سه دوره متناوب ۱۰ دقیقه‌ای با دستگاه فراصوت دارای پروپ کاملاً یکدست شد.



شکل ۱. طرحواره کلی مراحل سنتز (a) کوپلیمر $\text{Poly}(\text{NaAA-AA-AM})$ و (b) نانو کامپوزیت هیدروژلی $\text{Poly}(\text{NaAA-AA}) + \text{Cloisite@30B}$ به روش پلیمریزاسیون امولسیون و آرون.

Figure 1. General schematic of the synthesis steps of (a) $\text{Poly}(\text{NaAA-AA})$ and (b) $\text{Poly}(\text{NaAA-AA}) + \text{Cloisite@30B}$ nanocomposite by inverse emulsion polymerization.

1. Brookfield Viscometer

در شکل (۲) مقایسه شده است.

سازوکار عملکرد شبکه‌سازهای دیگلیسیدیل اتری با شبکه‌سازهای چند وینیلی نظیر MBA متفاوت است. این شبکه‌سازها با گروه‌های عاملی موجود بر روی مونومرها واکنش می‌دهد و با درگیر کردن این گروه‌ها اتصال عرضی ایجاد می‌کند (شکل (۳)). تشکیل پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی ایجاد شده بین زنجیره‌های پلیمری به این ترتیب، امکان شبکه‌ای شدن بهتر هیدروژل‌ها را فراهم خواهد کرد. چگونگی تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیره‌های کopolymer پایه Poly(NaAA-AA) به وسیله این شبکه‌سازها در شکل (۳) آورده شده است.

همان‌طور که در شکل پیدا است، اتصالات عرضی با حمله گروه کربوکسیلات مونومر (گروه هسته‌دوست) به حلقه اپوکسی شبکه‌ساز و باز شدن این حلقه شکل می‌گیرد [۱۸، ۱۹]. تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیره‌ها به ایجاد یک شبکه سه‌بعدی پلیمری مانند شکل (۳) می‌انجامد.

مطالعه گرانروی ظاهری یکی از اصلی‌ترین روش‌ها برای تعیین قابلیت غلظت‌دهندگی میکروژل‌های سنتز شده است و در ارزیابی و سنجش میزان غلظت‌دهندگی نمونه‌ها بسیار اهمیت دارد. در شکل (۴) تغییرات گرانروی ظاهری کopolymerهای شبکه‌ای پایه Poly(NaAA-AA) سنتز شده در حضور مقادیر برابر (۰/۳ g) دو عامل ایجادکننده اتصالات عرضی PEGDGE و DEGDGE بر حسب سرعت برشی به صورت متورم در آب (محلول ۰/۱) آورده شده است.

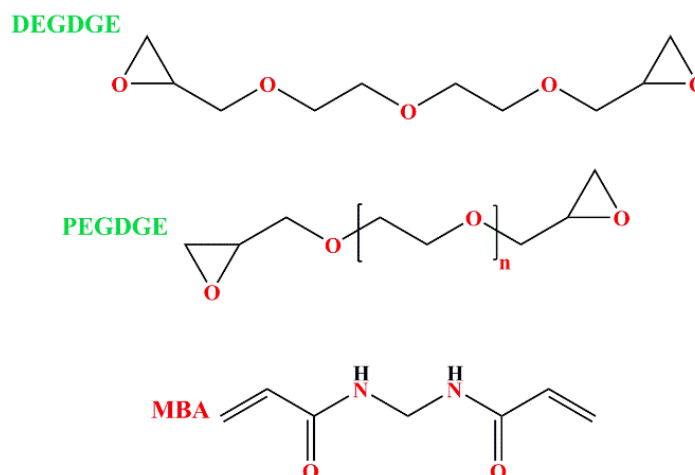
رئومتری: اندازه‌گیری‌های روانه‌شناختی در محدوده بسامد ۰/۱ تا ۱۰۰ هرتز و کرنش ثابت ۰/۲٪ با استفاده از رئومتر نوسانی (مدل Paar-PhysicaMCR300 / ساخت آلمان) برای نمونه‌های ۱٪ (حاوی ۰/۲ گرم نمونه پودر شده در ۲۰ میلی‌لیتر آب) در دمای محیط انجام گرفت [۱۴]. بدین منظور، قطر صفحات موازی ۲۵ میلی‌متر و فاصله بین آن‌ها ۳ میلی‌متر در نظر گرفته شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ اثر عامل شبکه‌ای‌کننده دیگلیسیدیل اتری بر

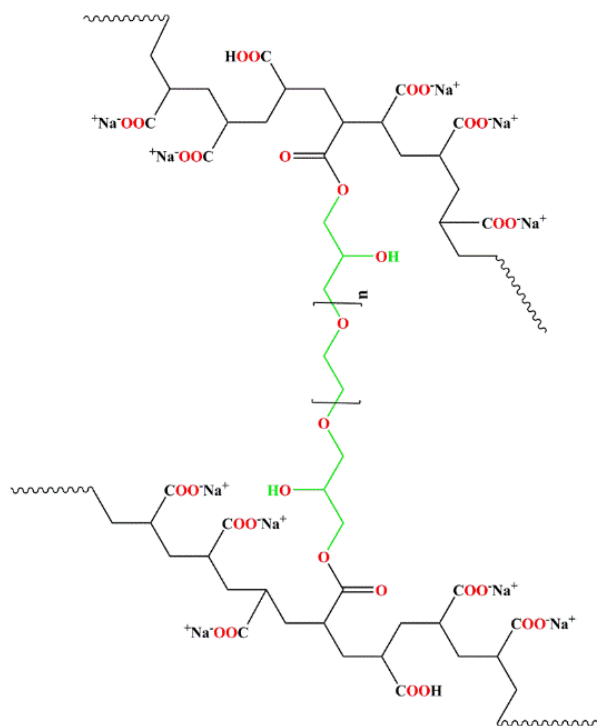
غلظت‌دهندگی کopolymer پایه Poly(NaAA-AA)

شبکه‌سازها موادی هستند که به لحاظ داشتن گروه‌های عاملی و ویژگی‌های ساختاری مناسب با ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیره‌های پلیمری، شبکه‌هایی آب‌دوست با قابلیت متورم شدن ایجاد می‌کند [۵-۱۷ و ۷]. از این رو، نوع عامل شبکه‌ساز یکی از مهم‌ترین عوامل در تعیین کارایی غلظت‌دهنده‌های آکرلیکی است. در این تحقیقات، فرایند کopolymer شدن NaAA و AA در حضور دو عامل ایجادکننده اتصالات عرضی (شبکه‌ساز) دیگلیسیدیل اتری با طول زنجیره‌های متفاوت؛ یعنی PEGDGE و DEGDGE به روش امولسیون و ارون انجام شد (شکل (۱)). شبکه‌سازهای دیگلیسیدیل اتری نسل جدید شبکه‌سازهای هیدروژل‌های آکرلیکی هستند که می‌توانند به خوبی جای‌گزين شبکه‌سازهای قدیمی چند وینیلی مانند متیلن بیس آکریل‌آمید شوند. ساختار شیمیایی این شبکه‌سازها



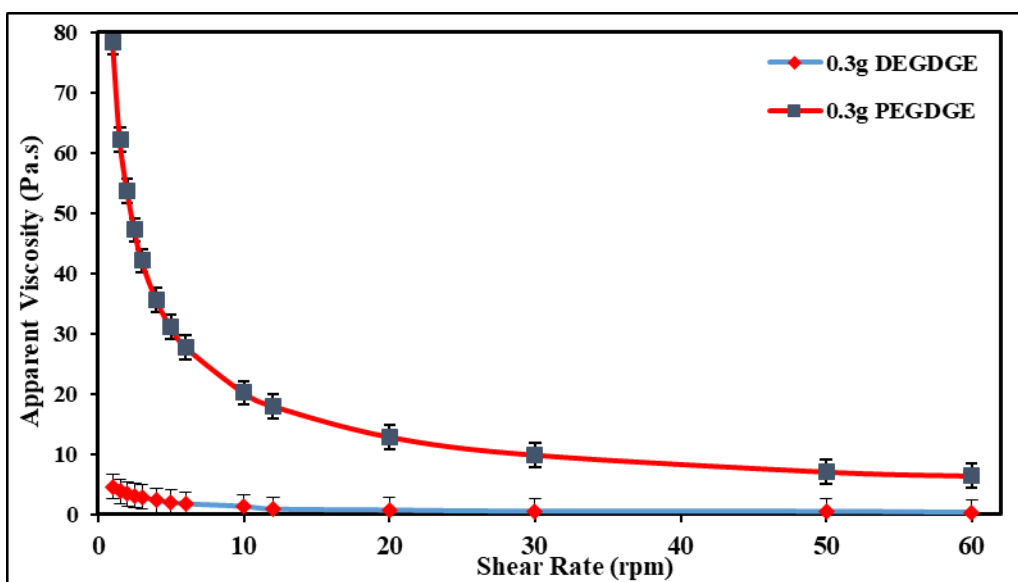
شکل ۲. مقایسه ساختار شیمیایی شبکه‌سازهای دیگلیسیدیل اتری نسل جدید با شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل‌آمید.

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



شکل ۳. تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیره‌های Poly(NaAA-AA) به وسیله شبکه‌سازهای دیگلیسیدیل اتری.

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



شکل ۴. مقایسه تغییرات گرانروی ظاهری با سرعت برشی Poly(NaAA-AA) شبکه‌ای 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).

چنان‌که در شکل (۴) دیده‌می‌شود رفتار شبه پلاستیک تمام میکروژل‌های سنتز شده در این تحقیقات به صورت متورم در (غیر نیوتنی) و کاهش گرانروی ظاهری با افزایش سرعت برشی در آب دیده‌شد [۷،۱۵،۲۰،۲۱]. طولانی‌تر بودن زمان آسایش در

به عنوان یک شبکه ساز کوچک مولکول دارای نفوذ بیشتری در بین زنجیرهای پلیمری است و پلیمرچگالی شبکه ای شدن بالاتری دارد؛ در نتیجه، گرانروی در حضور این شبکه ساز کمتر است.

۳-۲ اثر نانوذرات صفحه مانند کلوزیت (Cloisite®30B) و نانوکامپوزیت سازی بر غلظت دهنده گی و خواص روانه شناختی

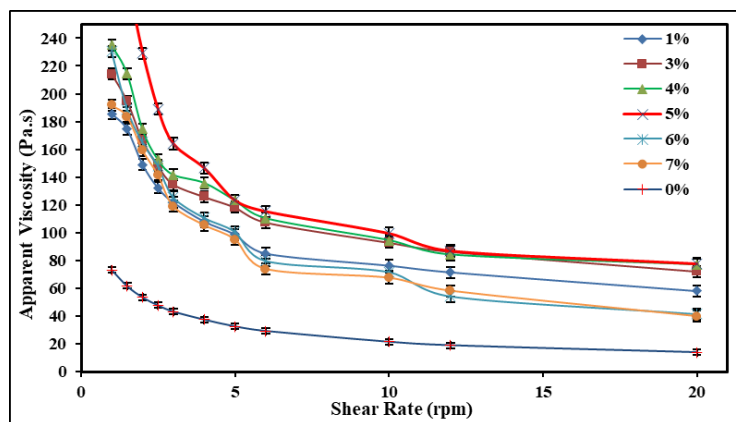
کوپلیمر پایه Poly(NaAA-AA)

امروزه غلظت دهنده های آکریلیکی به طور گسترده ای در صنایع مختلف، از جمله نفت و گاز استفاده می شود. برخی از محدودیت ها سبب شد که به منظور تقویت خواص مکانیکی و گرمایی این میکروژل ها، مواد کامپوزیتی از آن ها ساخته شود. از این رو، با هدف بهبود خواص کاربردی میکروژل های سنتز شده از نانوذرات صفحه مانند کلوزیت Cloisite®30B برای نانوکامپوزیت سازی میکروژل های پایه آکریلیکی سنتز شده استفاده شد. علت انتخاب این نانوذره اصلاح سطحی اعمال شده از نوع نمک های آمونیوم نوع چهارم بر روی آن است که مانند امولسیفایر عمل می کند و موجب همخوانی بهتر با ماتریس پلیمری می شود [۲۳، ۲۴].

تأثیر مقدار نانوذرات صفحه مانند Cloisite®30B بر روی گرانروی ظاهری و همچنین، خواص روانه شناختی نمونه های کopolymer پایه Poly(NaAA-AA) متورم شده در آب بررسی شد. شکل (۵) تغییرات گرانروی ظاهری میکروژل های کامپوزیتی Poly(NaAA-AA) Cloisite®30B حاوی مقادیر مختلفی از نانوذره را در محلول ۱٪ بر حسب سرعت برشی نشان می دهد.

سرعت های برشی پایین و در عین حال تغییر شکل راحت زنجیرهای پلیمری میکروژل ها در سرعت های برشی بالا، علت کاهش در گرانروی ظاهری با افزایش سرعت برشی را به خوبی بیان می کند [۲۲]. با توجه به نتایج آزمایش های انجام شده در مسیر بهینه سازی مقدار هر دو عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی PEGDGE و DEGDE و بررسی اثر مقادیر مختلف عامل شبکه ای کننده بر گرانروی ظاهری میکروژل ها مشخص شد که مقدار شبکه ساز ۰/۳ گرم از PEGDGE و ۰/۶ گرم از DEGDE مقدار بهینه برای سنتز میکروژل های شبکه ای با خاصیت غلظت دهنده گی حداکثری است. افزایش بیشتر شبکه ساز از این مقدار سبب ازدیاد چگالی اتصال های عرضی و در نتیجه، کاهش قابل توجه جذب حلال با میکروژل می شود. در این حالت به علت متراکم شدن بیش از حد شبکه پلیمری، ذرات میکروژلی نمی توانند به طور کامل در حلال باز شوند و در نتیجه، میزان غلظت دهنده گی آن ها (گرانروی ظاهری نمونه متورم در آب) کاهش می یابد [۲۲].

مقایسه دو نمونه میکروژل سنتز شده نشان می دهد که نمونه شبکه ای شده با PEGDGE در مقادیر کمتر از عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی، گرانروی ظاهری بیشتری نسبت به نمونه شبکه ای شده با DEGDE دارد. این مشاهدات، در مطالعات دیگر نیز تأیید شده است [۲۲]. PEGDGE به عنوان یک شبکه ساز بلند زنجیر دارای نفوذ کمتری در بین زنجیرهای پلیمری و چگالی شبکه ای شدن پایین تری در پلیمر است؛ در نتیجه، شاهد بالابودن گرانروی در حضور این شبکه ساز هستیم. شبکه ساز DEGDE



شکل ۵. اثر مقدار نانوذرات صفحه مانند Cloisite®30B بر تغییرات گرانروی ظاهری با سرعت برشی Poly(NaAA-AA) شبکه ای سنتز شده در حضور ۰/۳ g PEGDGE (به صورت متورم در آب).

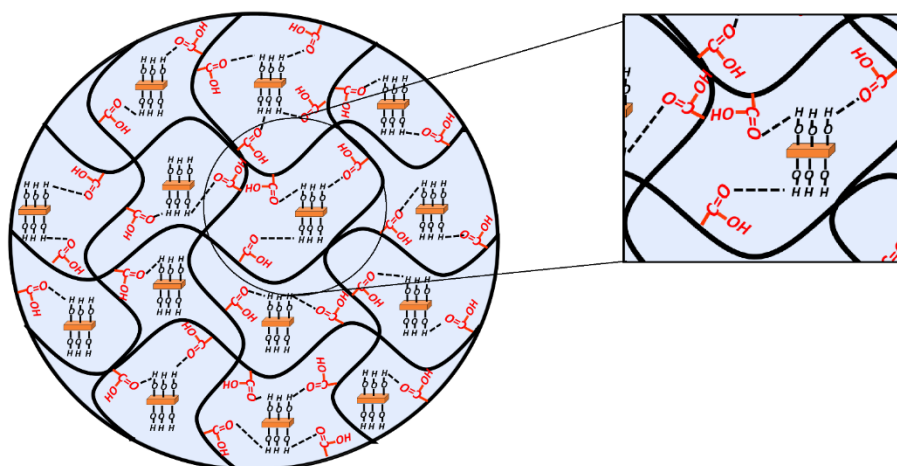
Figure 5. Effect of the amount of Cloisite®30B nanoparticles on apparent viscosity changes with shear rate of crosslinked Poly(NaAA-AA) synthesized in the presence of 0.3 g PEGDGE (swollen in water).

این پیوندهای هیدروژنی به‌عنوان نقاط شبکه‌سازی فیزیکی در میکروژل‌ها عمل می‌کند و موجب افزایش چگالی اتصالات عرضی در شبکه‌های پلیمری خواهد شد [۲۵، ۲۶]. ظرفیت تورمی و گرانروی ظاهری میکروژل‌ها به شدت تحت تأثیر 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، گرانروی ظاهری آن‌ها به دلیل کاهش توانایی جذب آب با میکروژل به شدت کاهش می‌یابد.

علاوه بر این، در بسیاری از گزارش‌ها دیده شده است که در مقادیر بالا نانوکلی در نانوکامپوزیت‌های برپایه مونومرهای آکرلیکی این نانوذرات دارای نقش بازدارنده در فرایند پلیمریزاسیون هستند و با اختلال در این فرایند موجب کاهش غلظت‌دهندگی پلیمر می‌شوند [۲۶].

شکل (۵) هم‌چنین، با مقایسه خاصیت غلظت‌دهندگی، میکروژل کامپوزیتی را که در آن از ذرات Cloisite@30B برای بهبود خواص میکروژل استفاده شده است، نسبت به میکروژل‌های معمولی بدون نانوذره نشان می‌دهد که گرانروی ظاهری در نمونه‌های نانوکامپوزیتی به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به میکروژل‌های معمولی اولیه افزایش پیدا کرده است.

مانند میکروژل‌های معمول به دلیل رفتار شبه پلاستیک و رقیق‌شونده بودن رفتار میکروژل‌های متورم، با افزایش سرعت برشی گرانروی ظاهری نمونه کاهش پیدامی‌کند. هم‌چنین، گرانروی ظاهری نمونه‌ها با افزایش ترکیب درصد نانوذره صفحه‌مانند Cloisite@30B تا ۵٪ وزنی - وزنی (W/W) به صورت پیوسته افزایش پیدامی‌کند. نانوذرات خاک رس مونت موریلونیت به علت اصلاح سطح انجام گرفته شده بر روی آن‌ها، اثری مشابه با ورود نمک‌های آمونیوم نوع چهارم به ساختار هیدروژل دارد 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 گرانروی ظاهری با کوپلیمر کامپوزیتی را در پی می‌آورد. نکته دیگری که در شکل (۵) به نظر می‌رسد، کاهش گرانروی ظاهری نمونه‌های میکروژل کامپوزیتی متورم شده در آب در ترکیب درصدی بیش از ۵٪ از نانوذره است. مشاهده این رفتار می‌تواند ناشی از قابلیت تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیره‌های پلیمر به وسیله نانوذرات رس باشد که در شکل (۶) طرحواره تشکیل آن‌ها نشان داده شده است. نانوذرات صفحه‌مانند Cloisite@30B به علت داشتن گروه‌های هیدروکسیل متعدد (-OH) بر روی سطح خود قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی را به صورت گسترده با گروه‌های کربوکسیلیک اسید (-COOH) موجود در زنجیره اصلی پلیمر دارد.



شکل ۶. طرحواره تشکیل اتصالات عرضی فیزیکی بین زنجیره‌های پلیمری میکروژل برپایه Poly(NaAA-AA-AM) به وسیله نانوذرات صفحه‌مانند Cloisite@30B.

Figure 6. Schematic of the formation of physical crosslinks between polymer chains of Poly(NaAA-AA) based microgels by Cloisite@30B nanoparticles.

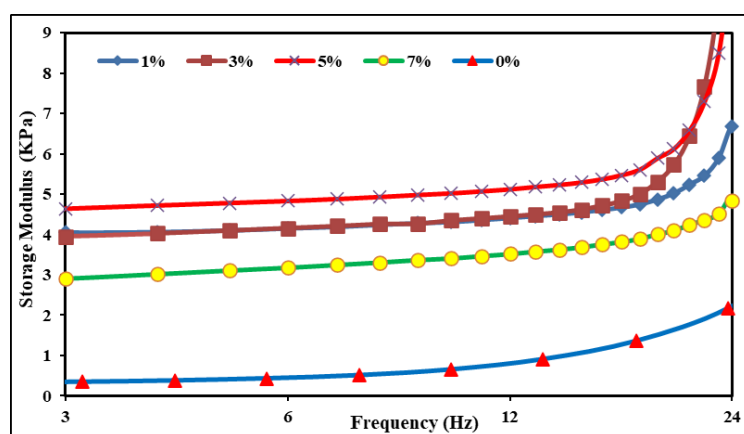
متعددی با بخش‌های آب‌دوست هیدروژل مانند گروه‌های کربوکسیلیک‌اسید ایجادکنند. این پیوندهای هیدروژنی به‌عنوان نقاط شبکه‌سازی فیزیکی در هیدروژل عمل می‌کنند [۲۷،۲۸]. به‌عبارت دیگر با افزایش ترکیب درصد نانوذرات اضافه‌شده تا یک مقدار بهینه مدول ذخیره به‌علت افزایش چگالی اتصالات عرضی به‌وسیله این ذرات بیشتر می‌شود. چگالی شبکه‌ای شدن در پلیمرهای شبکه‌ای به‌شدت در استحکام ژل آن‌ها مؤثر است. براساس معادله (۱) چگالی شبکه‌ای شدن رابطه مستقیمی با مدول ذخیره و رابطه عکس با جرم مولکولی متوسط بین اتصالات عرضی دارد.

$$G' = \frac{PRT}{M_c} \quad (1)$$

در این رابطه G' مدول کشسانی (ذخیره)، P چگالی، R ثابت گازها، T دما و M_c جرم مولکولی متوسط بین اتصالات عرضی است که هرچه چگالی اتصالات عرضی بیشتر باشد M_c کوچکتری را در پی دارد. علاوه بر این، به‌طور کلی افزایش نانوذرات صفحه‌مانند Cloisite@30B به ماتریس پلیمری هیدروژل، به‌علت نسبت سطح به‌حجم بالا و اثر تقویت‌کنندگی با سازوکارهایی مانند تشکیل شبکه‌های نانوذره‌ای، اثر پرکنندگی^۱ و تشکیل خوشه‌های نانوذره‌ای^۲ بهبود استحکام و خواص روانه‌شناختی میکروژل‌ها را به‌دنبال دارد.

یکی از راه‌های مؤثر در بهبود خواص مکانیکی و در نتیجه، استحکام میکروژل‌ها، کامپوزیت کردن آن‌ها با نانوذراتی است که نسبت سطح به‌حجم بسیار زیادی دارند. به‌منظور بررسی استحکام میکروژل‌های کامپوزیتی سنتز شده، تغییرات مدول ذخیره نمونه‌ها به‌عنوان معیاری از استحکام مکانیکی آن‌ها، برحسب بسامد و به‌صورت متورم‌شده در آب (محللول ۱٪) در شکل (۷) نشان داده شده است.

آنچه که در نمودارها به‌وضوح دیده می‌شود افزایش مدول ذخیره‌ای نمونه‌های میکروژل کامپوزیتی با اضافه شدن بسامد است. با بررسی پدیده آسایش زنجیره‌های پلیمری در اثر تنش وارد شده، می‌توان این افزایش مدول را توجیه کرد [۱۲،۱۳]. زنجیره‌های پلیمری در بسامدهای پایین، قابلیت تغییر شکل را در مقابل نیروی وارد شده - به‌علت زمان آسایش کافی - دارند؛ درحالی‌که این زنجیره‌ها در بسامدها بالا زمان کافی برای آسایش ندارند. در این حالت، مدول ذخیره G' که نمادی از سخت‌تر شدن پلیمر است، به‌علت انعطاف‌پذیری کمتر زنجیره‌ها افزایش می‌یابد [۲۷،۲۸]. براساس شکل (۷) در میکروژل کامپوزیتی تهیه شده، یک مقدار بهینه از نانوذره برای بهبود استحکام و خواص روانه‌شناختی میکروژل‌ها وجود دارد. این مقدار بهینه برای میکروژل‌های کامپوزیتی حاوی نانوذرات صفحه‌مانند Cloisite@30B، ۵٪ وزنی - وزنی است. این نانوذرات به‌علت گروه‌های OH متعددی که در سطح خود دارند، می‌توانند مانند آنچه در شکل (۶) نشان داده شد، پیوندهای هیدروژنی



شکل ۷. اثر مقدار نانوذرات صفحه‌مانند Cloisite@30B بر تغییرات مدول ذخیره با بسامد Poly(NaAA-AA) شبکه‌ای سنتز شده در حضور ۰/۳ g PEGDGE (به‌صورت 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).

1. Filler Effect

2. Clustering

تولیدی به صورت ضایعات ژل شده در ته راکتور واکنشی است که باعث کاهش درصد تبدیل پلیمریزاسیون 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 غلظت‌دهندگی پلیمرهای سنتز شده بر پایه NaAA و AA از کومونومر AM برای ترپلیمرسازی و سنتز غلظت‌دهنده Poly(NaAA-AA-AM) استفاده شد.

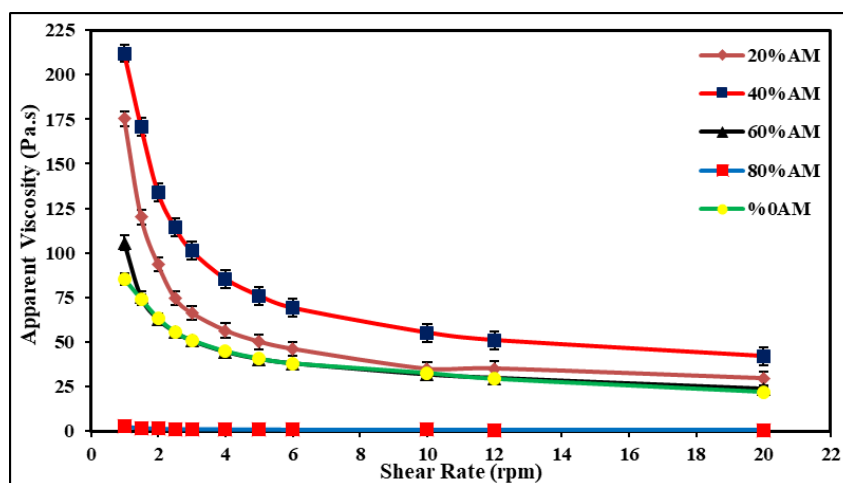
۳-۳-۱ بررسی اثر ترکیب درصد مونومر AM بر افزایش درصد تبدیل پلیمریزاسیون و گرانروی ظاهری تر پلیمر Poly(NaAA-AA-AM)
شکل (۸) اثر کومونومر آکریل آمید را در ترکیب درصدهای مولی مختلف بر خواص غلظت‌دهندگی تر پلیمر Poly(NaAA-AA-AM) نشان می‌دهد.

نتایج نشان می‌دهد که گرانروی ظاهری نمونه‌های Poly(NaAA-AA-AM) به مقدار چشم‌گیری 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

اما افزایش بیشتر نانوذره به تدریج باعث کاهش مدول ذخیره‌ای و استحکام میکروژل‌های کامپوزیتی می‌شود. به نظر می‌آید که علت اصلی این کاهش، همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، اثر بازدارنده‌ای است که نانوذره در مقادیر بالا دارد. در مقادیر بالا از نانوذره گرانروی محیط پلیمر شدن افزایش پیدامی‌کند. علاوه بر این، امکان کلوخه‌ای شدن و چسبیدن نانوذرات به یکدیگر با افزایش ترکیب درصد ذرات در میکروژل‌های کامپوزیتی، بیشتر و توزیع یکنواختی آن‌ها در زمینه پلیمری دشوار می‌شود. مقایسه خواص روانه‌شناختی میکروژل کامپوزیتی تهیه شده با میکروژل‌های بدون نانوذره، نشان داد که اضافه کردن نانوذرات صفحه‌مانند Cloisite@30B به میکروژل‌های معمولی بر پایه Poly(NaAA-AA) و تولید میکروژل‌های کامپوزیتی از آن‌ها باعث افزایش چشم‌گیر استحکام میکروژل‌ها و بهبود خواص روانه‌شناختی آن‌ها می‌شود.

۳-۳-۲ اثر مونومر آکریل آمید (AM) و ترپلیمرسازی Poly(NaAA-AA-AM) بر غلظت‌دهندگی و خواص روانه‌شناختی کوپلیمر پایه Poly(NaAA-AA)

چنان‌که گفته شد یکی از اصلی‌ترین چالش‌ها در زمینه سنتز هموپلیمرها و کوپلیمرهای غلظت‌دهنده پایه آکرلیکی به روش پلیمریزاسیون امولسیون و آرون، امکان کلوخه‌ای شدن پلیمرهای



شکل ۸. اثر درصد مولی AM بر تغییرات گرانروی ظاهری با سرعت برشی Poly(NaAA-AA-AM) شبکه‌ای 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).

جانبی در پایان واکنش است؛ اما همان‌طور که در شکل (۸) نشان داده شده است، افزایش بیشتر از ۴۰٪ مولی مونومر AM، گرانروی ظاهری میکروژل‌های متورم در آب کم می‌شود. این کاهش تا جایی ادامه دارد که در هموپلیمر AM (۱۰۰٪ مولی مونومر AM)، نمونه حاصل خواص غلظت‌دهندگی قابل‌ذکری از خود نشان نمی‌دهد. با افزایش ترکیب درصد AM (بیشتر از ۴۰٪ مولی)، باتوجه 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 $(-COO^-Na^+)$ موجود در شبکه پلیمری کمتر می‌شود و در نتیجه، کاهش در اختلاف فشار اسمزی بین داخل و خارج شبکه پلیمری روی می‌دهد. از این‌رو، در این ترکیب‌درصدها کاهش قابلیت جذب آب در میکروژل‌های سنتز شده و کاهش گرانروی ظاهری مشاهده می‌شود.

توانایی ترپلیمر $Poly(NaAA-AA-AM)$ با ۴۰٪ مولی AM به‌گونه‌ای است که این پلیمر هم می‌تواند به‌صورت پودر و بعد از رسوب‌دادن و شست‌وشو با ضد حلال برای افزایش گرانروی ظاهری سامانه‌های آبی به‌کاربرده شود و هم از لاتکس پلیمری آن که به‌صورت مستقیم از فرایند پلیمریزاسیون امولسیون وارون به‌دست آمده است، به‌عنوان غلظت‌دهنده استفاده کرد. این قابلیت یعنی توانایی غلظت‌دهندگی مستقیم لاتکس بدون انجام مراحل رسوب‌دهی و شست‌وشو بر روی پلیمر در لاتکس‌های پایه $Poly(NaAA-AA)$ به‌مقدار بسیار ناچیز وجود داشت. نتایج این بررسی‌ها در شکل (۹) به‌صورت مقایسه تغییرات گرانروی ظاهری لاتکس‌های پلیمری بر پایه $Poly(NaAA-AA)$ (۰٪ مولی AM) و لاتکس پلیمری بر پایه $Poly(NaAA-AA-AM)$ (۴۰٪ مولی AM) بر حسب سرعت برشی آورده شده است.

همان‌طور که دیده می‌شود در لاتکس‌های پلیمری نیز - مانند نمونه‌های پودری با افزایش سرعت برشی و به‌واسطه رفتار شبه پلاستیکی (غیر نیوتنی) که دارند - کاهش در گرانروی روی می‌دهد. هم‌چنین، قابلیت بالای لاتکس پلیمری دارای ۴۰٪ AM در افزایش گرانروی ظاهری سامانه آبی، نسبت به لاتکس بر پایه $Poly(NaAA-AA)$ که در آن AM وجود ندارد، به‌وضوح مشاهده می‌شود.

شبکه و اتصالات عرضی است. باتوجه به سازوکار عملکرد شبکه‌سازهای دیگلیسیدیل اتری در ایجاد اتصالات عرضی با حمله به حلقه اپوکسی شبکه‌ساز و باز شدن این حلقه، حضور مونومر آکریل‌آمید در شبکه میکروژل، با کاهش چگالی اتصالات عرضی کووالانسی (نسبت به سامانه‌های مبتنی بر آکرلیک‌اسید خالص)، امکان جذب آب و متورم شدن شبکه پلیمری میکروژل‌ها را به‌صورت چشم‌گیری افزایش می‌دهد. هم‌چنین، با افزایش ترکیب درصد مونومر AM، درصد تبدیل پلیمریزاسیون در فرایند امولسیون وارون افزایش پیدایمی‌کند. مونومر AM به‌خودی‌خود و به‌علت خواص فعالیت سطحی که دارد نقش کمک سورفکتانت (کوسورفکتانت) را در سامانه پلیمریزاسیون ایفایمی‌کند. این امر سرانجام به افزایش پایداری امولسیون در سامانه‌های امولسیون وارون منجر می‌شود [۱۲، ۲۹]. این مشاهدات در جدول (۲) که تغییرات درصد تبدیل را با افزایش ترکیب درصد مولی مونومر AM در نمونه‌های سنتز شده در شرایط یکسان نشان می‌دهد، تأیید شده است.

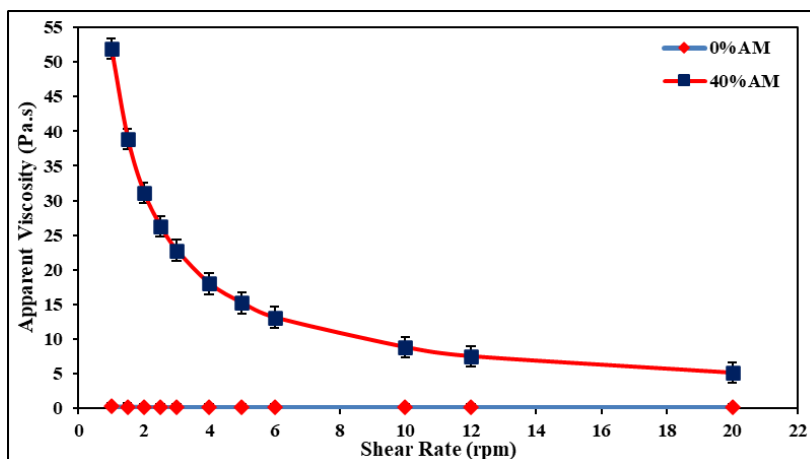
جدول ۲. اثر درصد مولی AM بر درصد تبدیل پلیمریزاسیون امولسیونی وارون.

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 به‌صورت پیوسته در حال افزایش است؛ به‌گونه‌ای 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 می‌شود. رسیدن به چنین ترکیب درصد‌های بالایی نشان از قابلیت زیاد مونومر AM در افزایش پایداری سامانه‌های امولسیون وارون دارد. نتیجه این موضوع کاهش چشم‌گیر کلوخه‌ای شدن و محصولات

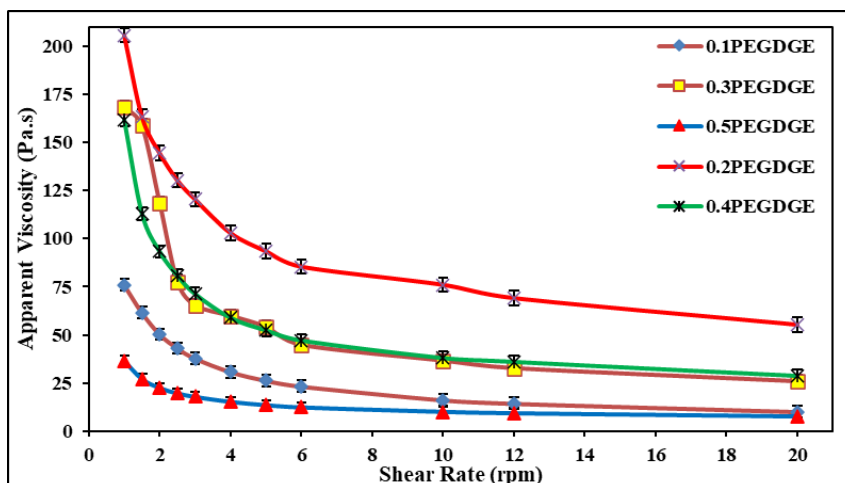


شکل ۹. مقایسه تغییرات گرانروی ظاهری با سرعت برشی Poly(NaAA-AA) (۰٪ مولی AM) و لاتکس پلیمری بر پایه Poly(NaAA-AA-AM) (۴۰٪ مولی AM) شبکه‌ای سنتز شده در حضور ۰/۳ g PEGDGE (به صورت لاتکس پلیمری، متورم در آب).

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).

غلظت‌دهنده مشاهده می‌شود. افزایش بیشتر شبکه‌ساز از این مقادیر باعث ازدیاد چگالی اتصال‌های عرضی و در نتیجه، کاهش قابل توجه جذب حلال به وسیله میکروژل می‌شود. چنان‌که گفته شد در این حالت به علت متراکم شدن بیش از حد شبکه پلیمری، ذرات میکروژلی نمی‌توانند به‌طور کامل در حلال باز شوند و در نتیجه، میزان غلظت‌دهندگی آن‌ها (گرانروی ظاهری نمونه متورم در آب) کاهش می‌یابد [۱۳، ۲۸].

۳-۲-۲ اثر مقادیر مختلف عامل شبکه‌ای‌کننده بر گرانروی ظاهری ترپلیمر Poly(NaAA-AA-AM) با ۴۰٪ مولی AM تغییرات گرانروی ظاهری ترپلیمر Poly(NaAA-AA-AM) با ۴۰٪ مولی AM بر حسب سرعت برشی به صورت متورم در آب (محللول ۱٪) در شکل (۱۰) آورده شده است. مطابق پیش‌بینی انجام گرفته گرانروی ظاهری نمونه‌های سنتز شده با افزایش سرعت برشی کاهش پیدامی‌کند. با توجه به نتایج این بررسی‌ها می‌توان دریافت که در حضور ۰/۲ گرم PEGDGE، بیشترین گرانروی ظاهری برای این



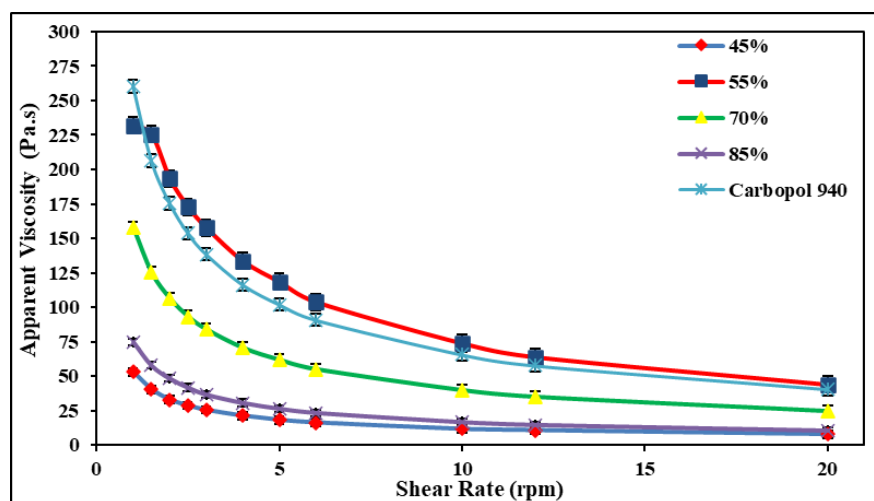
شکل ۱۰. اثر محتوای شبکه‌ساز بر تغییرات گرانروی ظاهری با سرعت برشی Poly(NaAA-AA-AM) (۴۰٪ مولی AM) شبکه‌ای سنتز شده در حضور PEGDGE (به صورت متورم در آب).

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).

وارون، درواقع، گرانروی در قطره‌های آبی که ذرات پلیمری در آن‌ها در حال تشکیل است، افزایش می‌یابد. این عامل باعث کاهش سرعت واکنش اختتام و در نتیجه، افزایش جرم مولکولی میکروژل‌های تولید شده می‌شود و افزایش جرم مولکولی، خواص غلظت‌دهندگی 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 غلظت‌دهندگی میکروژل‌ها به‌جای می‌گذارد.

در شکل (۱۱) تغییرات گرانروی ظاهری تر پلیمر Poly(NaAA-AA-AM) با ۴۰٪ مولی AM بر حسب سرعت برشی و به‌صورت متورم در آب (محلول ۰/۱٪) در نسبت‌های مختلف فاز آبی به آلی امولسیون وارون تشکیل شده در پلیمریزاسیون در مقایسه با غلظت‌دهنده تجاری (کربوپل ۹۴۰)^۱ نشان داده شده است. کربوپل پلی‌آکریلیک‌اسید شبکه‌ای است که به‌روش پلیمریزاسیون رسوبی سنتز شده، وزن مولکولی بالایی دارد و در صنعت از معروف‌ترین غلظت‌دهنده‌ها به‌شمار می‌رود [۳۰، ۳۱]. کربوپل بیشترین غلظت‌دهندگی را در شرایط خنثی (pH=۷) دارد، 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

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 دو پدیده متفاوت با آثار متضاد بر روی غلظت‌دهندگی 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 است، چراکه با افزایش نسبت فاز آبی به آلی، درواقع، غلظت مونومرها در واحد حجم لاتکس اولیه افزایش می‌یابد. واکنش مونومرهای آب‌دوست، گرمازا است؛ در نتیجه، مقدار گرمای تولید شده در طی واکنش افزایش می‌یابد. جرم مولکولی به‌علت افزایش غلظت رادیکال‌های آزاد و به‌دنبال آن، افزایش احتمال واکنش اختتام کاهش می‌یابد. کاهش جرم مولکولی نیز به‌نوبه خود باعث کاهش خواص غلظت‌دهندگی هیدروژل‌های سنتز شده و کاهش گرانروی ظاهری آن‌ها در حالت متورم می‌شود. حالت دوم که با افزایش نسبت فاز آبی به آلی احتمالاً روی می‌دهد، افزایش جرم مولکولی پلیمرهای تولید شده به‌روش امولسیون وارون است. علت این پدیده را می‌توان در اثر ژل (ترومسدورف) جست‌وجو کرد. با افزایش نسبت فاز آبی به آلی در سامانه امولسیون



شکل ۱۱. اثر نسبت فاز آبی به آلی در پلیمریزاسیون بر تغییرات گرانروی ظاهری با سرعت برشی Poly(NaAA-AA-AM) شبکه‌ای سنتز شده در حضور ۰/۳ g PEGDGE (به‌صورت متورم در آب) و مقایسه کارایی با نمونه غلظت‌دهنده 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.

1. Carbopol-940

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 کوپلیمرهای میکروژلی غلظت‌دهنده دست‌یافت که برای کاربردهای صنعتی و تجاری مختلف مناسب باشد. این روش نوین می‌تواند به‌عنوان یک رویکرد کارآمد و مؤثر برای تولید غلظت‌دهنده‌هایی با کارایی بالا به‌روشن پلیمریزاسیون امولسیون و وارون در صنایع مختلف استفاده شود.

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, [In Persian].
- [5] Moradi, H., Khadiv-Parsi, P., Karimi Sabet, J., & Esmaili, M. (2020). Simulation of Release of Vitamin B12 on Hydrogel Drug Delivery Systems. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 18(107), 28-35, [In Persian].
- [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 Pishch, H., Ansari, M., & Salati, A. (2023). Progress in bioprinting technology for tissue regeneration. *Journal of Artificial Organs*, 26(4), 255-274.

بیشترین مقدار گران‌روی ظاهری در نمونه‌های هیدروژل سنتز شده دیده می‌شود. غلظت‌دهندگی ترپلیمر سنتز شده در این نسبت فاز آبی به آلی نه تنها با نمونه تجاری کربوپیل 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 می‌شود 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 می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان داد که مهندسی سنتز کوپلیمرهای غلظت‌دهنده هیدروژلی پایه سدیم آکرلیک-آکرلیک‌اسید با استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیون وارون و مواد افزودنی مناسب، منجر به تولید غلظت‌دهنده‌هایی با کارایی بالا می‌شود. میکروژل‌های حاوی شبکه‌سازهای دی‌گلیسیدیل اتری، به‌ویژه پلی‌اتیلن‌گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر، به دلیل ساختار بلندزنجیره‌ای توانستند با ایجاد اتصالات عرضی مؤثر، خواص غلظت‌دهندگی بیشتری نسبت به دی‌اتیلن‌گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر ایجاد کنند (افزایش ۱۳٪ برابری گران‌روی ظاهری از ۱/۳۹ Pa.s به ۲۰/۲ Pa.s در سرعت برشی ۱۰ rpm). افزودن نانوذرات Cloisite@30B تا ۵٪ وزنی به کوپلیمر شبکه‌ای شده سدیم آکرلیک-آکرلیک‌اسید باعث بهبود کارایی غلظت‌دهندگی با تغییر گران‌روی ظاهری از ۲۰/۲ Pa.s به ۹۹/۷ Pa.s (در سرعت برشی ۱۰ rpm) و افزایش ۷/۵٪ برابری مدول ذخیره میکروژل‌های کامپوزیتی از ۰/۶۵ KPa به ۵/۶۱ KPa (در فرکانس ۱۰ Hz) شد. استفاده از کومونومر آکریل‌آمید تا ۴۰٪ مولی نیز منجر به افزایش درصد تبدیل پلیمریزاسیون از ۶۲٪ به ۹۳٪ و بهبود خواص غلظت‌دهندگی هم در حالت پودر خشک شده و هم لاتکس محصول پلیمریزاسیون به صورت مستقیم شد. به طوری که در ترپلیمر با ۴۰٪ مولی آکریل‌آمید، گران‌روی ظاهری حاصل از لاتکس مستقیم به ۸/۸ Pa.s در سرعت برشی ۱۰ rpm رسید که نسبت به کوپلیمر سدیم آکرلیک-آکرلیک‌اسید (نمونه بدون آکریل‌آمید) با گران‌روی ظاهری ۰/۱ Pa.s، افزایش بسیار چشم‌گیری

- [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] Hajighasem, 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 Pisheh, 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*, 50, 14511-14527. 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 pharmaceuticals*, 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.