

رفتار ویسکوالاستیک ژلهای سریش - بوراکس

Viscoelastic Behaviour of Asphodel-Borax Gels

محمد مهدی خراسانی^۱، علی اکبر یوسفی^{۱*}، امیر ارشاد لنگرودی^۲

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، ۱- گروه پلاستیک، ۲- گروه رنگ و روکشهای

سطح، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۳/۱۰/۶، پذیرش: ۸۴/۷/۲

چکیده

اینولین جزء پلی ساکاریدی و بخش اصلی تشکیل دهنده سریش است که قابلیت انحلال در آب سرد (در دمای کم) را داشته، به وسیله نمکهای بورات (یونهای بورات) قابل تبدیل به ژل است. ژل اینولین پیوندهای عرضی دایمی ندارد و این پیوندها در اثر برش قابلیت جابه جایی، حرکت و کاهش را دارند. واکنش تشکیل ژل واکنشی تعادلی است که دما اثر زیادی روی آن ندارد بلکه مقدار اینولین و عامل ژل کننده اثر قابل توجهی بر واکنش و در نتیجه بر خواص رئولوژی ژل دارد. مطالعه خواص رئولوژی ژلهای آب پایه حاصل نشان می دهد که افزایش مقدار اینولین اثر افزایشی بر استحکام ژل (مدول ذخیره) دارد. اما، مقدار بوراکس (عامل ژل کننده) در حالت های مختلف کلویید (ناشی از مقدار سریش) آثار متفاوتی بر استحکام ژل دارد. همچنین، رفتار رقیق شونده برشی برای گرانروی مختلط این ژلها مشاهده می شود. ژل سریش (اینولین) در رده خاصی از ژلهای آب پایه قرار می گیرد که در محدوده دمایی قابل کاربرد حالت ژل تغییر نکرده، در حالت پایدار قرار دارد. صحت مدل دی جن در مورد این ژل بررسی شد که در مقادیر بیشتر سریش تطبیق بهتری مشاهده می شود.

واژه های کلیدی

سریش، اینولین،
بوراکس، خواص رئولوژیکی،
استحکام ژل

مقدمه

بنابراین، مطالعه رئولوژی این دسته از مواد اهمیت زیادی دارد. از طرفی روشهای رئومتری روشهایی بسیار کارآمد در شناسایی هر دو حالت جامد و مایع و حتی حالت واسط آنها یعنی سیالات ویسکوالاستیک هستند. ژلها معمولاً بر

ژلها دسته مهمی از موادی که کاربردهای زیادی در صنایع کشاورزی و مواد آرایشی و بهداشتی دارند. از نظر منبع اولیه دو دسته ژل طبیعی و مصنوعی وجود دارد. ژلها جامداتی هستند که با افزایش تنش قابلیت جاری شدن نیز دارند.

Key Words

asphodel, inulin,
borax, rheological properties,
gel strength

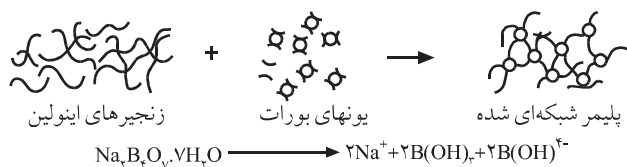
* مسئول مکاتبات، پیام نگار: a.yousefi@ippi.ac.ir

خشک کردن در گرمای ملایم به ماده‌ای جامد و ترد که بی‌نهایت جاذب رطوبت و چسبنده است، تبدیل می‌شود. در عصاره این گیاه مقدار کمی قند احیا شده (laevulose)، سلولوز، مواد عصاره‌ای، مواد آلبومینوئیدی، خاکستر و مواد معدنی وجود دارد [۴]، اما جزء اصلی آن را اینولین تشکیل می‌دهد [۵، ۴]. محتوی پودر سریش را حدود ۶۰ درصد اینولین، ۲۰ درصد قند لولوز و ۲۰ درصد دیگر را آب، خاکستر و مواد معدنی تشکیل می‌دهد [۴].

اینولین که در بعضی گیاهان جایگزین نشاسته می‌شود پلی‌ساکاریدی است که از واحدهای تکرار شونده فروکتوز بدست آمده است. بنظر می‌رسد که گروههای انتهایی زنجیر اینولین را واحدهای گلوکوز تشکیل می‌دهند. اینولین برخلاف نشاسته موجود در غلات و سیب‌زمینی در آب انحلال پذیر است و کاربردهایی پزشکی دارد. اینولین، پلی‌فروکتوفورانوز با حدود ۳۰ واحد تکرار شونده فروکتوزی است که به وسیله پیوندهای β -۱-۲-گلوکوزید به هم متصل شده‌اند [۶].

بسیار مشاهده شده که محلولهای ترکیبات پلی‌هیدروکسیل مثل پلی‌وینیل الکل و گالاتکتومانانها وقتی با مواد بوراتی مخلوط می‌شوند تشکیل ژل می‌دهند. ژل از تشکیل ترکیبی دی‌یولی بین یون بورات و دو تکه از گروههای هیدروکسیل مجزا در دو زنجیر متفاوت بدست می‌آید [۱]. در این پژوهش، مشاهده شد که محلول آبی سریش را می‌توان با افزودن بوراکس (سدیم بورات) تبدیل به ژل کرد. در این فرایند تنها جزئی از سریش که در تولید ژل شرکت می‌کند، بخش پلی‌ساکاریدی آن یا همان اینولین است که با داشتن گروههای هیدروکسیل قابلیت مشارکت در پیوندهای عرضی را دارد. نمای این واکنش در طرح ۱ نشان داده شده است.

پیوندهای عرضی تشکیل شده بین یون بورات و گروههای هیدروکسیل پیوندی دائمی نبوده، قابل جابه‌جایی‌اند. در واقع این نوع پیوند حاصل تعادلی شیمیایی است که برای ژل بسیاری از پلی‌ساکاریدها گزارش شده است و انتظار می‌رود که این تعادل در مورد اینولین هم وجود داشته باشد. در ادامه خواص رئولوژی ژلهای تولید شده به این روش بررسی و نقش عواملی چون مقدار سریش و عامل ژل کننده (بوراکس) بر پیوندهای عرضی تعادلی بررسی شده است. همچنین، رفتار ژل در محدوده دمایی وسیعی بررسی و با ژلی مشابه مقایسه شده است.



طرح ۱ فرایند تشکیل ژل به وسیله یونهای بورات.

اساس ساختار در دو گروه زیر دسته‌بندی می‌شوند:

- ژلهای شیمیایی که در آنها زنجیرهای پلیمری به کمک پیوندهای کووالانسی به هم متصل شده‌اند یا در آنها پیوندهای عرضی شیمیایی ایجاد شده است.

- ژلهای فیزیکی که در آنها نقاط گره خوردگی یا پیوندهای عرضی به وسیله پیوندهای فیزیکی مانند پیوند هیدروژنی، برهمکنشهای آبریز و برهمکنشهای کولنی بین زنجیرهای پلیمری ایجاد شده است.

براساس تفاوت در وابستگی دمایی، ژلهای فیزیکی به چهار نوع دسته‌بندی می‌شوند:

(۱) ژلهای سرما سخت (coldset) مثل آگار، آگاروس، کاراژینانها و صمغهای ژلان که با سرد کردن محلول تبدیل به ژل می‌شوند، (۲) ژلهای گرما سخت (heatset) مثل متیل سلولوز، کوردلان، کونژاک و گلوکومانان که با گرم کردن محلول تبدیل به ژل می‌شوند، (۳) ژلهایی مثل ژیلوگلوکان که فقط در محدوده متوسط دمایی تشکیل ژل می‌دهند و (۴) ژلهای معکوس گروه ۳ مثل مخلوطی از متیل سلولوز و ژلاتین که در محدوده دمایی متوسط به حالت مایع هستند، اما در محدوده‌های دمایی بیشتر و کمتر از آن به حالت ژل در می‌آیند [۱].

فرایند ژل شدن برای ژلهای شیمیایی و فیزیکی با سازوکارهای مختلفی انجام می‌گیرد. مثلاً در مورد ژل آگار که ژلی فیزیکی سرماسخت است در ماههای زیاد مولکولهای آگار در حالت صورتبندی اتفاقی‌اند. اما، طی فرایند سرد کردن مولکولهای آگار با هم تجمع یافته، ساختارهای ماریچی، پیچیده‌تر و منظم‌تری را تشکیل می‌دهند [۲]. در حالی که ژلهای شیمیایی با تشکیل پیوندهای عرضی بوجود می‌آیند. به عنوان مثال پلیمر شدن رادیکال آزاد اینولین با گلیسیدیل متاکریلات منجر به تولید هیدروژلهای شبکه‌ای اینولین متاکریلات می‌شود [۳].

در این پژوهش، شبکه ژل جدیدی معرفی می‌شود که به وسیله چسبی آب پایه و عامل شبکه‌ای کننده بوراکس (سدیم بورات آبکافت شده) ایجاد می‌شود. این چسب آب پایه که در کشورمان کاربرد زیادی در صنایع رنگ و چسبهای آماده دارد، چسب سریش نامیده می‌شود. سریش پودری است که از ریشه و غده‌های گیاه *Asphodel* بدست می‌آید.

پودر سریش وقتی با آب سرد مخلوط شود، متورم شده، چسبی قوی را تشکیل می‌دهد. این چسب پس از تبخیر حلال (آب) استحکام بسیار خوبی نشان می‌دهد. پودر بدست آمده ترکیبات زیادی از مواد آلی دارد. ریشه و غده‌های سریش از کربوهیدراتها غنی‌اند که در میان آنها قندها فراوان‌ترند. در مجموع مقدار قندی که بدست می‌آید از ۱۴ تا ۲۲ درصد تغییر می‌کند. عصاره حاصل از غده‌ها دارای سلولوز است، ولی عصاره و باقی‌مانده فاقد نشاسته است. توده شربتی غلیظ با افزودن الکل و

تجربی

مواد

سیریش مورد استفاده از تولیدی سیریش خراسان و سدیم بورات آبکافت شده (بوراکس) با فرمول شیمیایی $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ از مجتمع شیمیایی یزد تهیه شد. برای تهیه ژل از آب مقطر یون زدوده استفاده شد. پودر آگار مورد استفاده نیز محصول کشور کره جنوبی بوده و از شرکت شیمیایی Myeong Shin تهیه شد.

دستگاهها

در این پژوهش، برای رئومتری ژلهای تهیه شده از رئومتر با صفحات موازی به قطر 25 mm و در حالت پویای چرخشی استفاده شد. فاصله صفحات 2 mm انتخاب و برای آزمایش رویش بسامد از محدوده 10^{-1} تا 10^1 s^{-1} استفاده شد. قبل از این آزمایش از روش آزمون رویش محدوده کرنش ویسکوالاستیک خطی معین شد. برای بررسی اثر دما، رئومتری در محدوده دمایی 30°C تا 90°C با سرعت $5^\circ\text{C}/\text{min}$ و در بسامد زاویه ای 100 s^{-1} انجام شد. مطالعات رئومتری به کمک دستگاه MCR300 از شرکت Paar Physica در محدوده ویسکوالاستیک خطی نمونه‌ها انجام شد.

برای تعیین جرم مولکولی اینولین در ابتدا استخراج پلیمر به وسیله حل کردن سیریش در آب و رسوب دادن پلی ساکارید با متانول (به مقدار سه برابر وزنی محلول) انجام گرفت. سپس جرم مولکولی متوسط وزنی (\bar{M}_w) اینولین با دستگاه پراکندگی نور لیزر ساخت شرکت SEMATech Laboratory اندازه گیری شد.

روشها

اندازه گیری جرم مولکولی اینولین با روش پراکندگی نور لیزر در زوایای $30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ, 105^\circ, 120^\circ$ و 135° درجه روی محلولهای بسیار رقیق اینولین در آب (غلظتهای کمتر از 0.2 g/L) در طول موج 633 nm انجام شد. ضریب پراکندگی نور (dn/dc) اینولین در آب طبق مراجع برابر 0.142 قرار داده شد. با استفاده از منحنی زیم (Zimm) اطلاعات مربوط به جرم مولکولی متوسط وزنی و ضریب دوم ویریا قابل محاسبه است.

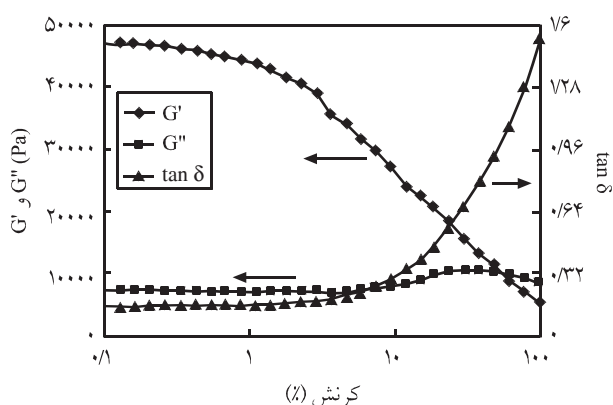
برای بررسی اثر مقدار عوامل مختلف 9 ژل نمونه تهیه شد. درصد وزنی سیریش در سه مقدار 5، 10 و 20 درصد و نسبت وزنی سیریش به بوراکس (B/A) در سه عدد 0.1، 0.2 و 0.3 ثابت شده، 9 نمونه با این مقادیر تهیه شد. نامگذاری عمومی این ژلهای به شکل A-B است، مثلاً در نمونه 0.2-10 عدد اول یعنی 10 درصد وزنی سیریش و عدد دوم یعنی 0.2 نسبت وزنی بوراکس به سیریش را نشان می دهد. برای تهیه ژلهای ابتدا

سیریش مورد استفاده پس از توزین با 80 درصد وزنی کل آب مقطر مورد نیاز برای تهیه ژل مخلوط شد، سپس به وسیله همزن چهارپره معمولی با دور در محدوده 300-500 rpm به مدت 5 min به شدت همزده شد تا با توجه به درصد سیریش، محلول یا خمیر متورم بدست آید. مقدار مورد نظر از بوراکس نیز در باقیمانده آب مقطر مورد نیاز در دمای بیشتر از 70°C حل شد. سپس، محلول بوراکس به مخلوط سیریش اضافه و به شدت مخلوط شد. به محض اضافه شدن عامل ژل ساز خمیر چسبناک یا محلول چسبنده سیریش شروع به تشکیل شبکه ژل یکپارچه کرده، چسبندگی آن به دیواره ظرف از بین می رود. ژلهای تهیه شده برای مدت 24 h در ظرف درب بسته به حالت فشرده شده نگهداری شد تا تمام آب جذب توده ژل شود. در نهایت، نمونه‌ها آماده آزمایش هستند.

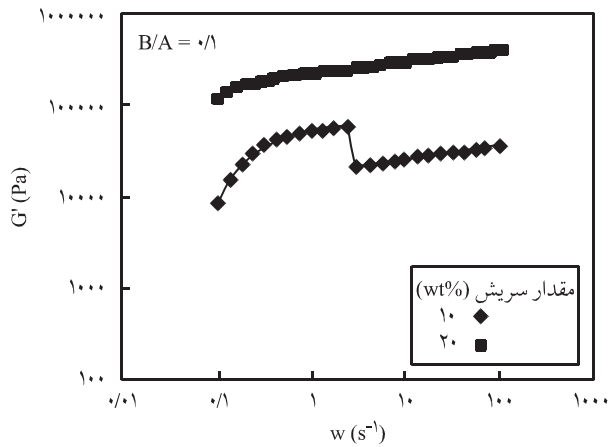
نتایج و بحث

جرم مولکولی متوسط وزنی اینولین به روش پراکندگی نور برابر 21000 g/mol بدست آمد. این جرم مولکولی متوسط، معادل درجه پلیمر شدن متوسط 115 برای مولکولهای اینولین موجود در سیریش است. ضریب دوم ویریا (A_2) در آب معادل $10^{-3} \times 708472$ - بدست آمد که نشان دهنده انحلال پذیری کم این ماده در آب است.

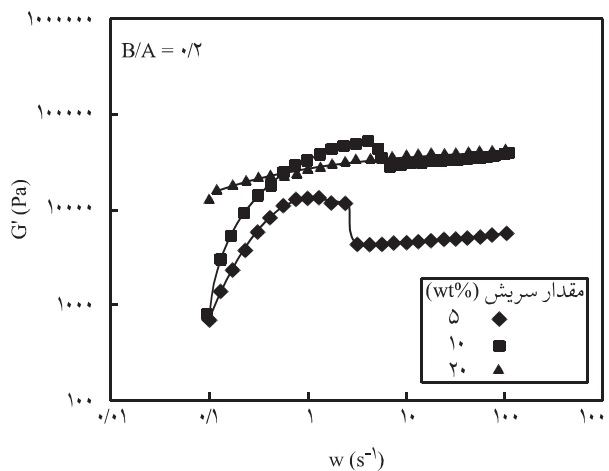
در بررسی ظاهری ژلهای مشاهده شد که نمونه 5-0.1 خواص سایر ژلهای را نداشته، بسیار چسبناک است، به همین دلیل کنار گذاشته شد. در ابتدا برای تعیین محدوده ویسکوالاستیک خطی ژلهای آزمایش رویش کرنش در بسامد زاویه ای 100 s^{-1} روی نمونه 20-0.2 انجام شد. در شکل 1 نمودار مدول اتلاف و ذخیره و پارامتر اتلاف در برابر کرنش مشاهده



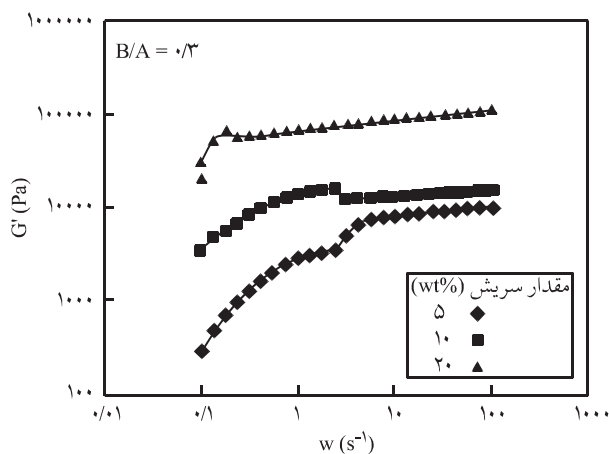
شکل 1 تعیین محدوده ویسکوالاستیک خطی ژل 20-0.2 به عنوان نماینده ژلهای سیریش.



(الف)



(ب)



(ج)

می شود. در کرنشهای کمتر از ۱ درصد منحنی G' ، G'' و $\tan \delta$ در برابر کرنش خطی است. بنابراین، رئومتر تمام نمونه ها در کرنش ۱ درصد انجام شد. محدود بودن ناحیه ویسکوالاستیک خطی نشان دهنده حالت فیزیکی ناپایدار کشسان این ژل است که به زودی دچار تغییر شکلهای برگشت ناپذیر می شود.

اثر مقدار پلیمر و عامل ژل کننده

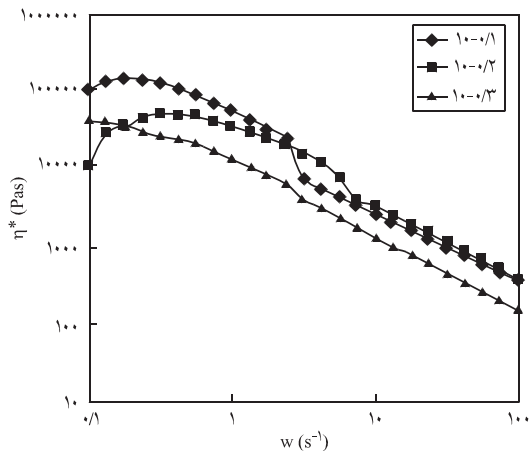
انتظار می رود که مقدار سریش و عامل ژل کننده آثار مهمی روی خواص رئولوژی ژل داشته باشند. افزایش مقدار سریش استحکام عمومی ژل را افزایش می دهد، اما این رفتار در نسبتهای متفاوت بوراکس به سریش یکسان نیست. در شکل ۲ مدول ذخیره به عنوان نماد استحکام ژل در برابر بسامد تغییر شکل، برای سه نسبت بوراکس به سریش ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ نشان داده شده است. در نسبت $B/A = 0/1$ با افزایش مقدار سریش از ۱۰ به ۲۰ درصد افزایش قابل توجهی در مدول ناحیه مسطح لاستیکی دیده می شود. اما، این افزایش در نسبت $B/A = 0/2$ مشاهده نمی شود، بلکه با افزایش مقدار سریش از ۵ به ۱۰ درصد مدول ناحیه مسطح افزایش قابل توجهی نشان می دهد. مجدداً در نسبت $B/A = 0/3$ افزایش قابل توجهی در تغییر مقدار سریش از ۱۰ به ۲۰ درصد رخ می دهد.

در شکل ۲ ژلها بر اساس نسبت بوراکس به سریش استفاده شده در آنها به سه گروه دسته بندی و اثر تغییر مقدار سریش بر مدول ذخیره ژل بررسی شده است. اما در شکل ۳، ژلها بر اساس مقدار سریش به سه گروه دسته بندی شده و اثر تغییر نسبت بوراکس به سریش روی مدول ذخیره ژلها بررسی شده است. در مورد ژل حاوی ۵ درصد سریش مشاهده می شود که با افزایش نسبت B/A از ۰/۲ به ۰/۳ مدول ناحیه مسطح دو برابر افزایش یافته است. اما، در مورد ژلهای دارای ۱۰ درصد سریش، روند کاملاً متفاوت است. تغییر نسبت B/A از ۰/۱ به ۰/۲ موجب افزایش جزئی مدول شده اما افزایش این نسبت به ۰/۳ باعث کاهش شدید مدول می شود. این روند مجدداً در ژلهای دارای ۲۰ درصد وزنی سریش تغییر کرده، ژل با نسبت بوراکس به سریش ۰/۱ بیشترین و ژل با نسبت ۰/۲ کمترین مدول مسطح را نشان می دهد. رفتار مشابهی را می توان در مورد گرانیوی مختلط همین ژلها مشاهده کرد. گرانیوی این ژلها بر اساس طرح اخیر در شکل ۴ دیده می شود. رفتار رقیق شونده برشی برای گرانیوی مختلط این ژلها مشاهده می شود.

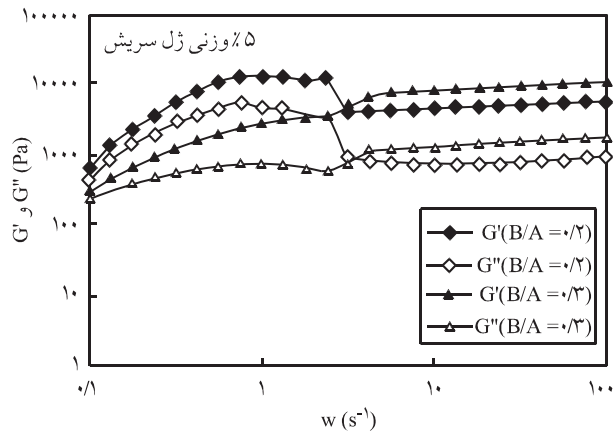
در شکل ۵ مدول متوسط ناحیه مسطح برای ۸ ژل مورد نظر بر اساس نسبت B/A رسم شده است. تمام تغییرات پیش گفته در این شکل قابل مشاهده است. رفتار ژل ۱۰ درصد کاملاً برعکس رفتار ژل ۲۰ درصد بوده، هیچ کدام قابل مقایسه با رفتار ژل ۵ درصد نیستند.

همان طور که در شکلهای ۲ و ۳ دیده می شود سه ژل ۰/۲-۵ و ۰/۱-۱۰ و

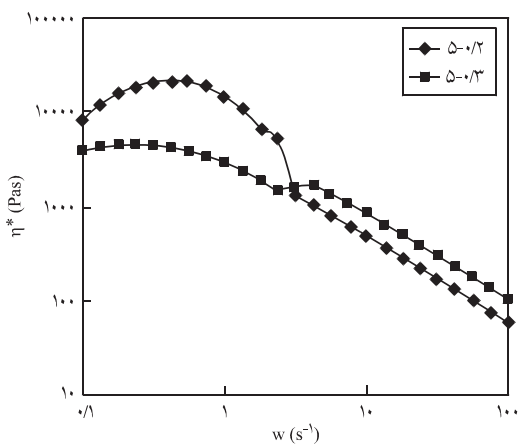
شکل ۲ مدول ذخیره ژلهای سریش با تفکیک بر اساس نسبت B/A .



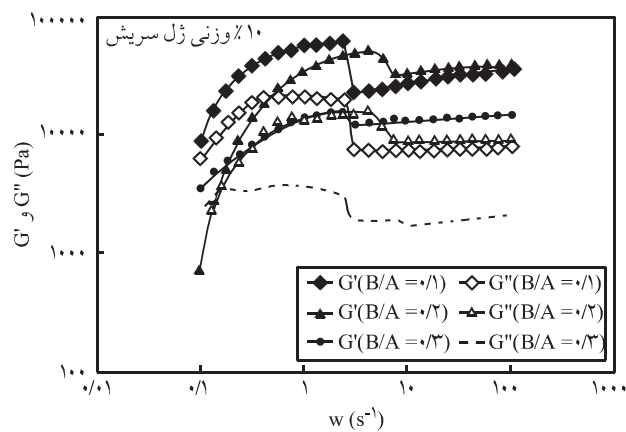
(الف)



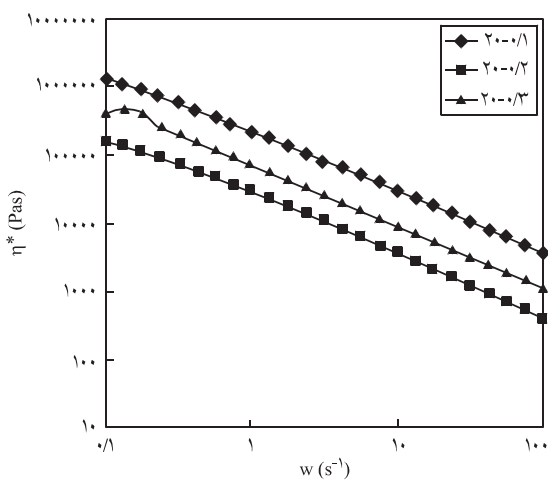
(الف)



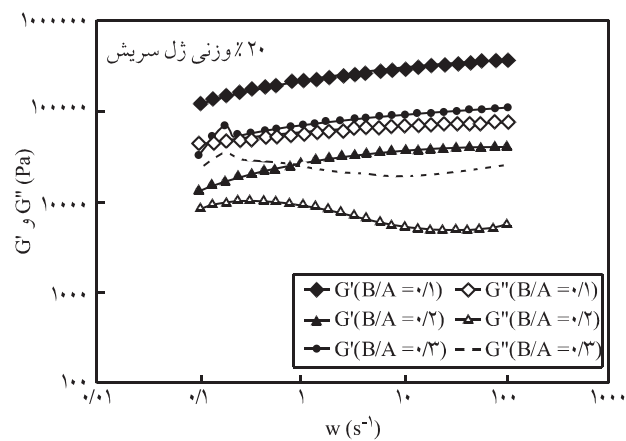
(ب)



(ب)



(ج)



(ج)

شکل ۴ تغییرات گرانروی مختلط ژلهای سربیش با تغییر عامل ژل کننده در مقادیر ثابت سربیش.

شکل ۳ مدول ذخیره و اتلاف ژلهای سربیش با دسته بندی بر اساس درصد وزنی سربیش.

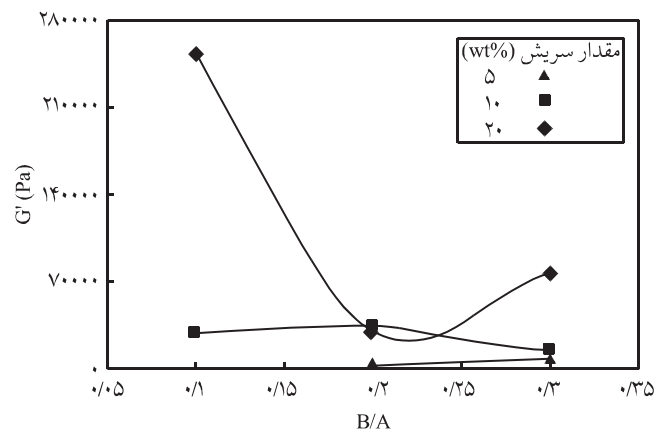
برابر تغییر تنش اعمالی تغییر می کند. این موضوع می تواند توجیهی برای عدم وجود خواص ژل در نمونه ۵-۰/۱ باشد. طبق نظریه کشسانی، مدول ناحیه مسطح رابطه مستقیمی با چگالی پیوندهای عرضی دارد [۷،۸] و به شکل معادله (۱) بیان می شود:

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

در این معادله c غلظت پلیمر، M_c وزن مولکولی زنجیر پلیمر بین پیوندهای عرضی و R ثابت گاز است [۷،۸]. اما، تصحیحاتی روی این مدل انجام گرفته که شامل آثار نقایص شبکه مثل انتهای آزاد زنجیرها یا آثار گر خوردهای فیزیکی می شود [۷]. پس از تصحیح، معادله (۱) به شکل معادله (۲) بیان می شود:

$$G' = \frac{c}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_r}\right) (1 - w_s) RT \quad (2)$$

در این معادله M_r جرم مولکولی متوسط پلیمر در ژل و w_s بخشی از سامانه است که در شبکه سه بعدی وارد نشده است [۹]. بر اساس این معادله ها جرم مولکولی متوسط بین پیوندهای عرضی و تعداد متوسط پیوندهای عرضی به ازای هر زنجیر پلیمری در ژل بدست می آید [۱۰]. نتایج این محاسبات در جدول ۱ مشاهده می شود. مشخص است که چگالی پیوندهای عرضی نیز تغییراتی مشابه تغییرات مدول ذخیره ژلهای دارند.

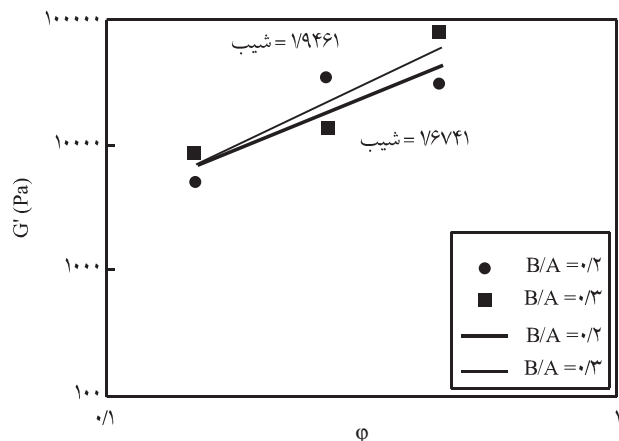


شکل ۵ تغییرات متوسط مدول ذخیره نواحی مسطح لاستیکی ژلهای سریش با تغییر نسبت B/A در مقادیر ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی از سریش.

۱۰-۰/۲ در محدوده بسامدی s^{-1} ۳-۵ کاهش مدول ذخیره و اتلاف یا انتقال ناحیه مسطح لاستیکی نشان می دهند. این انتقال بیانگر آن است که استحکام ژل در برشهای زیاد کاهش یافته، چگالی پیوندهای عرضی کم خواهد شد. اما، با افزایش مقدار سریش و عامل ژل کننده نقاط تسلیم از بین رفته، کاهشی در نواحی مسطح دیده نخواهد شد. البته توجیه کامل و دقیق این پدیده در شرایط حاضر امکان پذیر نیست و نیاز به پژوهشهای بیشتری دارد. آنچه که احتمال داده می شود بروز تنش تسلیم در درصدهای کم سریش است. در مقادیر کم سریش ساختار ژل در

جدول ۱ وزن مولکولی متوسط زنجیر پلیمر بین پیوندهای عرضی و چگالی پیوندهای عرضی ژلهای سریش.

مقدار خالص سریش (wt%)	غلظت خالص اینولین (kg/m^3)	مدول ذخیره برشی (Pa)	M_c (g/mol)	تعداد پیوندهای عرضی به ازای هر مولکول
۵ (۵-۰/۲)	۳۴/۴۲	۴۹۸۰	۶۲۴۱	۴/۳
نقطه تسلیم	۳۴/۴۲	۱۲۵۵۰	۳۸۶۰	۶/۴
۵ (۵-۰/۳)	۳۴/۴۲	۸۷۰۰	۴۷۹۰	۵/۳
۱۰ (۱۰-۰/۱)	۶۷/۸	۲۹۴۰۰	۳۵۲۰	۶/۹
نقطه تسلیم	۶۷/۸	۵۱۱۰۰	۲۳۶۱	۹/۸
۱۰ (۱۰-۰/۲)	۶۷/۸	۳۴۵۰۰	۳۱۵۵	۷/۶
نقطه تسلیم	۶۷/۸	۳۸۳۹۰	۲۹۲۵	۸/۱
۱۰ (۱۰-۰/۳)	۶۷/۸	۱۳۴۰۰	۵۵۱۶	۴/۷
۲۰ (۲۰-۰/۱)	۱۲۶/۶	۲۵۳۰۰۰	۱۱۲۶	۱۹/۵
۲۰ (۲۰-۰/۲)	۱۲۶/۶	۳۰۲۰۰	۵۲۶۵	۵
۲۰ (۲۰-۰/۳)	۱۲۶/۶	۷۷۶۰۰	۲۹۵۴	۸

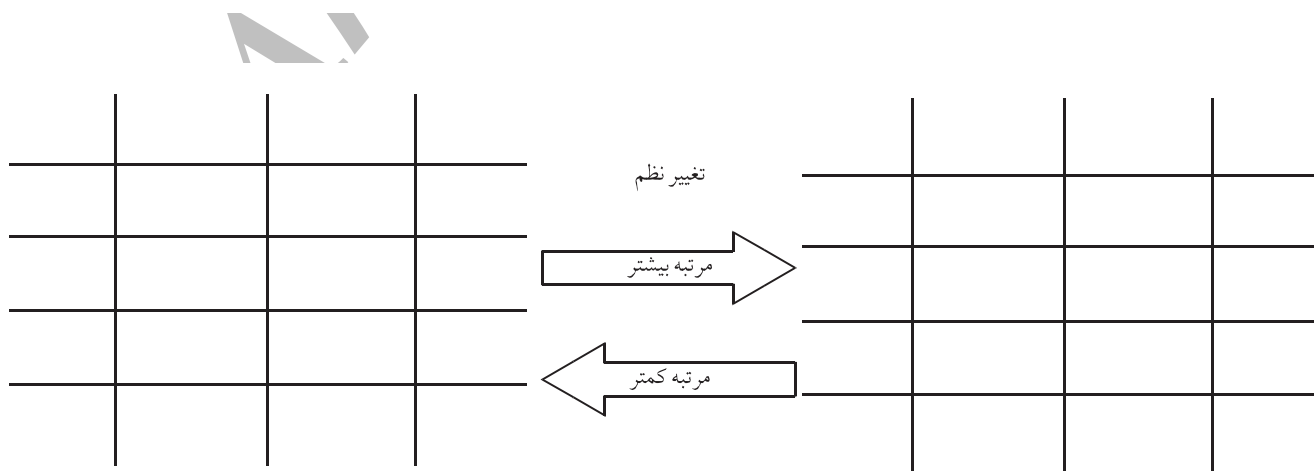


شکل ۶ بررسی صحت قانون دی جن در دو دسته از ژل‌های سریش (اینولین).

را به مرتبه بیشتر افزایش داده، موجب استحکام بیشتر کلویید قبل از تبدیل شدن به ژل می‌شود [۱۱، ۱۲]. نمای تغییر نظم بین ذرات کلویید در طرح ۲ نشان داده شده است. به دلیل تغییر ساختار هیدروکلویید رقابت بین واکنش‌های تعادلی با واکنش‌های ایجاد پیوند عرضی در مقادیر کمتری از عامل ژل کننده رخ می‌دهد. البته افزایش مجدد مقدار عامل ژل کننده موجب افزایش جزئی در استحکام ژل می‌شود که قابل مقایسه با مقدار کمتر عامل ژل کننده نیست.

برای بررسی اثر کسر حجمی پلیمر بر مدول ژل سریش و ارزیابی صحت قانون تناسب دی جن (de Gennes scaling law) مدول متوسط ناحیه مسطح ژل‌ها در دو نسبت B/A ثابت رسم می‌شود (شکل ۶) [۱۳].

$$G' \propto \phi^{2/25} \quad (3)$$



طرح ۲ تغییر نظم یافتگی سامانه‌های کلوییدی [۱۱].

به همین ترتیب مشاهده می‌شود که چگالی پیوندهای عرضی در اثر گذر از نقطه تسلیم کاهش محسوسی می‌یابد. این مطلب نشان دهنده عدم پایداری دایمی پیوندهای عرضی تشکیل شده به وسیله یونهای بورات است که با تعادلی بودن واکنش تولید این پیوندها هم ارز در نظر گرفته می‌شود.

برای درک بهتر این رفتار باید به نکاتی توجه کرد. پلی ساکاریدها در آب هیدروکلوییدهایی تشکیل می‌دهند که رفتار خاصی دارند. مولکولهای پلی ساکارید به شکل ذره‌هایی در آب در می‌آیند که به کمک مولکولهای آب، آبکافت شده در محیط پایدار می‌شوند. البته پایداری این کلوییدها بستگی به نیروهای بین مولکولی با آب دارد. با افزایش غلظت، ذرات کلوییدی به هم نزدیکتر شده، در غلظتی بحرانی گره خوردگی بین ذرات کلوییدی بوجود می‌آید. پس از این غلظت، رفتار هیدروکلویید کاملاً متفاوت می‌شود.

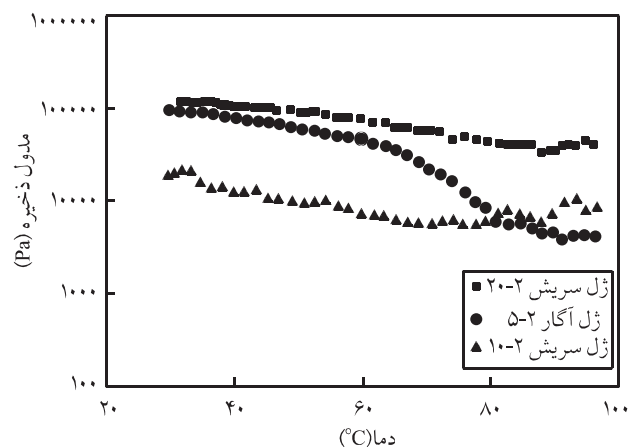
در مورد ژل حاوی ۵ درصد سریش، سامانه در حالتی قرار دارد که ذرات از هم جدا بوده به وسیله عامل ژل کننده به هم پیوند می‌خورند. به همین دلیل با افزایش عامل ژل کننده استحکام ژل زیاد می‌شود. اما، با افزایش مقدار سریش به ۱۰ درصد سامانه تغییر فاز داده، رفتار ماده تغییر می‌کند. در این حالت با افزایش مقدار عامل ژل کننده در ابتدا استحکام ژل زیاد می‌شود، اما افزایش بیش از ۰/۲ باعث کور شدن نقاط واکنش پذیر ژل شده، رقابت بین واکنش‌هایی که منجر به پیوند عرضی می‌شوند با واکنش‌های تعادلی عامل ژل ساز با گروه‌های OH زنجیر پلیمر موجب کاهش چگالی پیوندهای عرضی می‌شود، در نهایت مدول ذخیره کاهش می‌یابد.

افزایش مقدار سریش به ۲۰ درصد باز هم گره خوردگی فیزیکی بین ذرات کلوییدی را افزایش داده، افزون بر آن بر نوع نظم قرارگیری ذرات نیز اثر می‌گذارد. افزایش مقدار سریش، نظم قرارگیری ذرات کلوییدی

تبدیل حالت ژل به سل کاهش نمی یابد، اما ژلهای آگار در محدوده نسبت باریکی از دما از حالت ژل خارج شده، جاری می شوند. شایان ذکر است که ژل آگاری که مورد مقایسه قرار گرفته دارای ۵ درصد وزنی آگار و نسبت بورات به آگار ۰/۲ است. مشاهده این رفتار ویژه، ژلهای سریش را از تمام حالتها ذکر شده برای دسته بندی ژلهای فیزیکی بر اساس دما خارج می کند. در حالت دسته بندی این ژل در رده ژلهای شیمیایی، این رفتار قابل توجیه است.

نتیجه گیری

ژلهای آب پایه سریش با ایجاد پیوندهای عرضی بوراتی بین و درون ذرات کلوییدی اینولین تشکیل شده، خواص رئولوژی خاصی نشان می دهند. با افزایش مقدار اینولین در مقادیر ثابت عامل ژل کننده، استحکام ژل زیاد می شود. این رفتار با قانون تناسب دی جن در مورد ژلها تطبیق خوبی دارد. اما، تغییر حالت کلوییدی اینولین در اثر تغییر مقدار آن باعث می شود که در مقادیر خاصی از بوراکس، استحکام ژل به حداکثر مقدار افزایش یابد. این مقدار حداکثر با تغییر مقدار سریش تغییر می کند. تغییرات چگالی پیوندهای عرضی نیز شاهد دیگری بر این رفتار ژلهای پایه سریش است. ژلهای سریش در اثر افزایش دما تغییر فاز نشان نمی دهند و همواره در محدوده دمای کاربرد (کمتر از ۱۰۰°C) در حالت ژل باقی می مانند.



شکل ۷ مقایسه اثر دما بر حالت فیزیکی و استحکام ژلهای سریش و آگار.

در نسبت $B/A = 0/3$ شیب منحنی لگاریتمی برابر ۱/۹۴۶ است که به قانون دی جن نزدیکتر است. دلیل انحراف جزئی از قانون دی جن عدم دقت کسر حجمی پلیمر به دلیل چند جزئی بودن سریش است که مانع محاسبه دقیق کسر حجمی پلیمر (اینولین) در ژل می شود.

اثر دما

در شکل ۷ اثر دما بر مدول ذخیره دو نمونه ژل سریش و یک نمونه ژل آگار با هم مقایسه شده است. حالت فیزیکی ژلهای سریش در محدوده کاربرد بین دمای محیط تا دمای جوش آب حفظ شده، استحکام آن با

مراجع

- Fang Y., Takahashi R. and Nishinari K., A Gel Constituted by Rigid Schizophyllan Chains and Nonpermanent Cross-links, *Biomacromoleules*, **5**, 126-136, 2004.
- Labropoulos K.C., Niesz D.E., Danforth S.C. and Keverekidis P.G., Dynamic Rheology of Agar Gels: Theory and Experiments, Part II: Gelation Behaviour of Agar Sols and Fitting of a Theoretical Rheological Model, *Carbohydr. Polym.*, **50**, 407-415, 2002.
- Vervoort L., Vinckier I., Moldenaers P., Mooter V.D.G., Augustijns P. and Kinget R., Inulin Hydrogels as Carriers for Colonic Drug Targeting, Rheological Characterization of the Hydrogel Formation and the Hydrogel Network, *J. Pharmaceut. Sci.*, **88**, 209-214, 1999.
- Hajebi G., *Study and Comparison of Asphodel Glue with other Glues in Tablet Making*, PhD Thesis, Tehran University, 1974.
- Rubin R., The Melagria: On Anchorites and Edible Roots in Judaeen Desert, *LA* **52**, 347-352, 2002.
- Nikoli G.S., Caki M.D. and Ili L.A., Specific Refractive Index Increments of Inulin, *J. Serb. Chem. Soc.*, **66**, 397-401, 2001.
- Rubinstein M. and Colby R., *Polymer Physics*, Oxford University, Oxford, Chap. 10, 2003.
- Gedde U.W., *Polymer Physics*, Chapman and Hall, London, Chap. 3, 1995.
- Van F.S.M., Leef K., Boskamp J.V. and Tempel V.D.M., Determination of the Number of Cross-links in a Protein Gel from its Mechanical and Swelling Properties, *Biopolymers*, **17**, 225-235, 1978.
- Seidel C. and Kulicke W.M., Carboxymethyl Starch Gels for

- Ultrasonic Examinations, fur den Rheofuture Young Scientist Award 2002 der Firma ThermoHaake (<http://www.rheofuture.de/award/papers.shtm>), 2002.
11. Zhong Q., Daubert C.R. and Velev O.D., Cooling Effects on a Model Rennet Casein Gel System: Part II. Permeability and Microscopy, *Langmuir*, **18**, 7406-7411, 2004.
 12. Zhong Q., Daubert C.R. and Velev O.D., Cooling Effects on a Model Rennet Casein Gel System: Part I. Rheological Characterization, *Langmuir*, **18**, 7399-7405, 2004.
 13. Richter S., Mechanical Properties of Poly(vinyl methyl ether) Hydrogels Below and Above their Volume Phase Transition, *Colloid Polym. Sci.*, **282**, 1221-1231, 2004.

Archive of SID