

Cross-linking of Poly(sodium acrylate)-Based Hydrogels by a Non-vinyl Cross-linker

Solmaz Mojarad Jabali, Kourosh Kabiri* and Hamidreza Motasadizadeh

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

Received: 22 August 2015, accepted: 22 December 2015

ABSTRACT

Polyvinyl-based cross-linkers are most frequently used for internal cross-linking of hydrogels, while non-vinyl cross-linkers are used for surface cross-linking of hydrogels by reactions between the pendant groups of hydrogel and functional groups of cross-linkers. The type of internal or external cross-linking of hydrogels strongly affects their final properties. The type of internal or external cross-linking of hydrogels strongly affects the final properties of the products. In this research, the superabsorbent polymers (SAPs) based on partially neutralized acrylic acid (AA-NaAA) were synthesized by solution polymerization, using a series of new multifunctional cross-linkers such as polyethylene glycol diglycidyl ether (PEGDGE-300), ethylene glycol diglycidyl ether (EGDGE), 1,4-butane diol (BDO) and [3-(2,3-epoxypropoxy)-propyl]-trimethoxysilane (GPS) in the presence of ammonium persulfate-tetramethyl ethylene diamine (APS/TMEDA) as initiator. The molecular structures of PEGDGE and GPS hydrogels were detected by FTIR and EDX analyses. The type and concentration of cross-linkers were studied in relation to hydrogels' free swelling capacity in distilled water and 0.9 wt% NaCl solution and their absorbency under load (AUL) and resulting rheological behavior. The result showed that the order of free swelling capacity in the hydrogels synthesized by these four cross-linkers was GPS > PEGDGE > EGDGE > BDO. In a constant free absorbency capacity (about 200 g/g), the cross-linked PEGDGE showed the highest amount of AUL. Furthermore, the rheological results showed the higher swollen gel strength in this hydrogel and confirmed the AUL result. The swelling properties of non-vinyl cross-linkers strongly depended on drying temperature, and hydrogels cured at different temperatures exhibited different rheological properties achieved by a constant amount of cross-linker. The use of non-vinyl cross-linker is a new approach to synthesize hydrogels without any polyvinyl-based cross-linkers.

Keywords:

superabsorbent,
absorbency under load,
ethylene glycol diglycidyl
ether,
1,4-butane diol,
[3-(2,3-epoxypropoxy)-
propyl]-trimethoxysilane

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

شبکه‌سازی هیدروژل‌های برپایه پلی (سدیم آکریلات) با شبکه‌ساز غیروینیلی

سولماز مجرد جبلی، کوروش کبیری*، حمیدرضا متصدی‌زاده

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

دریافت: ۱۳۹۴/۵/۳۱، پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۱

چکیده

برای شبکه‌سازی داخلی هیدروژل‌ها به‌طور عمده شبکه‌سازهای وینیلی کاربرد دارند. شبکه‌سازی غیروینیلی به‌طور عمده با استفاده ترکیبات گروه‌های عاملی برای شبکه‌بندی سطحی هیدروژل‌ها استفاده شده است. نحوه شبکه‌سازی داخلی یا سطحی هیدروژل‌ها به‌شدت خواص هیدروژل را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این پژوهش، هیدروژل‌های برپایه poly(AA-NaAA) با استفاده از سه شبکه‌ساز دو عاملی، ۴،۱-بوتان‌دی‌ال (BDO)، پلی‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌گلیسیدیل‌اتر (PEGDGE-300) و اتیلن‌گلیکول‌دی‌گلیسیدیل‌اتر (EGDGE) و شبکه‌ساز چند عاملی [۳-۲،۳-اپوکسی پروپوکسی]-پروپیل-تری‌متوکسی سیلان (GPS) در مجاورت آغازگر اکسایشی-کاهشی آمونیوم پرسولفات-تترامتیل‌اتیلن‌دی‌آمین (APS/TMEDA) به روش پلیمرشدن محلولی سنتز شدند. برای شناسایی ساختار مولکولی هیدروژل‌های سنتز شده با شبکه‌ساز PEGDGE و GPS، به ترتیب از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و پراش پرتو X استفاده شد. اثر نوع و غلظت این شبکه‌سازها روی ظرفیت تورم آزاد (در آب مقطر و محلول نمک ۰/۹ درصد)، جذب زیر بار (AUL) و رفتار رئولوژی بررسی شد. نتایج نشان داد، نمونه‌های سنتز شده با این چهار شبکه‌ساز، ظرفیت تورم آزاد به ترتیب GPS>PEGDGE>EGDGE>BBO را دارند و در تورم آزاد ثابت (حدود ۲۰۰ g/g) بیشترین مقدار در نمونه‌های شبکه‌ای شده با PEGDGE مشاهده شد. همچنین، نتایج رئولوژی نیز استحکام ژل متورم بیشتری را در این نمونه نشان داد که تأییدی بر نتایج حاصل از AUL بود. خواص تورم شبکه‌سازی غیروینیلی به‌شدت تابع دمای خشک‌کردن است و با تغییر دمای خشک‌کردن در مقدار شبکه‌ساز ثابت، نمونه‌هایی با خواص تورم و رئولوژی متفاوت حاصل می‌شود. شبکه‌سازی غیروینیلی راهکاری برای تهیه هیدروژل‌هاست که سبب حذف شبکه‌سازهای وینیلی در سنتز ابرجاذب می‌شود.

واژه‌های کلیدی

ابرجاذب،
جذب زیر بار،
اتیلن‌گلیکول‌دی‌گلیسیدیل‌اتر،
۴،۱-بوتان‌دی‌ال،
[۳-۲،۳-اپوکسی پروپوکسی]-
پروپیل-تری‌متوکسی سیلان

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

k.kabiri@ippi.ac.ir

مقدمه

هیدروژل‌های ابرجاذب، پلیمرهایی آبدوست با اتصالات عرضی هستند که قابلیت جذب و نگهداری مقادیر زیادی آب (صدها برابر وزن اولیه) و محلول‌های آبی را حتی زیر فشار دارند [۱,۲]. انواع اصلی این پلیمرها ساختار آکریلی دارند [۳,۴]. پلیمرهای ابرجاذب در زمینه‌های مختلف از جمله بهداشتی، کشاورزی، پزشکی و داروسازی کاربرد دارند. اما، بیشترین حجم تولید و مصرف این پلیمرها به مصارف بهداشتی (پوشک بچه، پوشک بزرگسالان و نوار بهداشتی) اختصاص دارد [۵-۸]. با توجه به اینکه ماهیت و مقدار شبکه‌ساز از اصلی‌ترین ارکان شیمیایی شبکه‌های پلیمری است، خواص هیدروژل‌های ابرجاذب به شدت به نوع و غلظت شبکه‌ساز وابسته است [۷,۹]. شبکه‌ساز افزون بر اینکه روی خواص جذبی و مکانیکی ابرجاذب اثر می‌گذارد، روی مقدار پلیمر محلول در آب (سل) [۱۰]، شکل‌شناسی [۱۱,۱۲] و خواص گرمایی [۹] ابرجاذب نیز اثر می‌گذارد.

ایجاد اتصالات عرضی میان زنجیرهای پلیمرهای آبدوست برای تشکیل شبکه سه‌بعدی با استفاده از روش‌های تابشی، فیزیکی یا شیمیایی می‌تواند انجام شود. شبکه‌ای کردن شیمیایی ابرجاذب‌ها اساساً به دو روش انجام می‌شود. روش اول با استفاده از کوپلیمر شدن رادیکالی با مقدار کمی از کومونومرهای پلی‌وینیلی است. در این حالت، شبکه‌ای شدن هم‌زمان با رشد زنجیرها انجام می‌شود. دی‌آکریلات یا بیس آکریل‌آمیدها اغلب به‌عنوان عوامل شبکه‌ای‌کننده غیراشباع استفاده می‌شوند [۴]. روش دوم شامل واکنش تراکمی یا هسته‌دوستی میان گروه‌های جانبی کربوکسیلیک یا کربوکسیلات پلیمر خطی با ترکیبات چندعاملی مناسب از قبیل پلی‌اپوکسیدها، هالوآپوکسیدها و پلی‌ال‌هاست [۴]. کوهستانیان و همکاران [۱۳] از شبکه‌ساز EGDGE برای سنتز میکروژل‌های برپایه پلی‌آکریلیک اسید به روش پلیمر شدن رسوبی استفاده کردند. همچنین، در دو کار دیگر برای شبکه‌سازی سطحی ابرجاذب‌های برپایه پلی(سدیم آکریلات) از اتیلن‌گلیکول‌دی‌گلیسیدیل‌اتر [۱۴] و رزین‌های بیس فنول A دی‌اتیلن‌گلیسیدیل‌اتر و دی‌اپوکسید سیکلوآلیفاتیک [۱۵] استفاده شد. در عمل، متداول‌ترین روش برای به‌دست آوردن شبکه‌های پلی‌آکریلات، استفاده از کومونومرهای غیراشباع است که در این میان، شبکه‌ساز چندوینیلی N,N'-متیلن‌بیس‌آکریل‌آمید (MBA) بیشترین استفاده را در سنتز ابرجاذب‌ها داشته است. نتایج پژوهشی‌های انجام‌شده در سال‌های اخیر، ضعف‌های عمده این شبکه‌ساز را آشکار ساخته است. MBA به‌ویژه در شرایط اسیدی مستعد تخریب آب‌کافتی است و اتصالات عرضی ناشی از این شبکه‌ساز هنگام فرایند خشک‌کردن

به‌سهولت تخریب می‌شوند و آثار نامطلوبی بر خواص ابرجاذب برج می‌گذارند که از راه آزمون تورم (افزایش تورم) و رئولوژی (کاهش مدول ذخیره) قابل شناسایی است. با آشکارشدن ضعف پایداری MBA به سایر شبکه‌سازها توجه شده است [۱۶-۱۸].

تا کنون کارهای پژوهشی متعددی در زمینه بررسی نوع و غلظت شبکه‌ساز روی خواص ابرجاذب‌ها انجام شده است، ولی در اکثر آن‌ها از شبکه‌سازهای چندوینیلی استفاده شده است. در این پژوهش، سنتز ابرجاذب‌های پایه آکریلی با استفاده از شبکه‌سازهای دوعاملی جدید EGDGE، PEGDGE-300 (شبکه‌سازهای با گروه‌های عاملی اپوکسیدی) و BDO (شبکه‌ساز با گروه‌های هیدروکسیلی) و شبکه‌ساز چندعاملی جدید GPS (شبکه‌ساز با گروه‌های عاملی اپوکسیدی و هیدروکسیلی) به روش پلیمر شدن محلولی انجام شد. نوآوری این کار استفاده از شبکه‌سازهایی بود که تاکنون در سنتز ابرجاذب‌های آکریلی از آن‌ها استفاده نشده بود. بدین ترتیب، ابرجاذب‌های آکریلی با سازوکار جدیدی شبکه‌ای شدند و مقایسه‌ای میان ابرجاذب‌های سنتز شده با این شبکه‌سازها برای دستیابی به نمونه‌ای با بیشترین مقدار استحکام ژل متورم (AUL)، در ضمن داشتن تورم آزاد قابل قبول، انجام شد. ابتدا برای بهینه‌سازی دما و زمان پخت، اثر آن‌ها روی رفتار تورم و رئولوژی نمونه‌های سنتز شده با شبکه‌ساز BDO بررسی شد. پس از آن رفتار تورم آزاد (در آب مقطر و آب نمک ۰/۹٪)، AUL و رفتار رئولوژی نمونه‌های سنتز شده با چهار شبکه‌ساز EGDGE، PEGDGE، BDO و GPS مطالعه شد.

تجربی

مواد

مونومر آکریلیک اسید (AA محصول شرکت DaeJung) به روش تقطیر در خلأ خالص‌سازی شد. پلی‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌گلیسیدیل‌اتر با وزن مولکولی ۳۰۰ (PEGDGE-300، Anhuni Xinyuan)، اتیلن‌گلیکول‌دی‌گلیسیدیل‌اتر (EGDGE، Anhuni Xinyuan)، ۴،۱-بوتان‌دی‌ال (BDO، Merck) و [۳-(۲،۳-اپوکسی پروپوکسی)-پروپیل]-تری‌متوکسی‌سیلان (GPS، Merck) به‌عنوان شبکه‌ساز و آمونیوم پرسولفات-تترامیتیل‌اتیلن‌دی‌آمین (APS/TMEDA، Fluka) به‌عنوان آغازگر اکسایشی-کاهشی بدون خالص‌سازی استفاده شدند. طرح ۱ ساختار شیمیایی شبکه‌سازهای به‌کار رفته در این پژوهش را نشان می‌دهد.

آزمون رئولوژی

اندازه‌گیری‌های رئولوژی با استفاده از رئومتر نوسانی مدل Paar-Physica MCR300 ساخت آلمان در دمای محیط انجام شد. قطر صفحه‌های موازی رئومتر، ۲۵ mm و فاصله بین آن‌ها ۳ mm انتخاب شد. این شرایط براساس مقاله‌ای در نظر گرفته شد که در زمینه مطالعه خواص رئولوژی هیدروژل‌ها منتشر شده بود [۱۹]. بدین ترتیب، آزمون رویش بسامد در محدوده ۰/۱ Hz تا ۱۰۰ Hz در کرنش ثابت ۰/۲٪ انجام شد. روش نمونه‌سازی برای این دستگاه بدین ترتیب است که ۰/۲ g از نمونه به دقت با ترازوی رقمی وزن شده و در ته یک بشر پخش و ۵ mL آب مقطر به آن اضافه شد.

آزمون FTIR

دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل BRUKER-IFS 48 و BRUKER EQUINOX 55 برای شناسایی گروه‌های عاملی در ساختار شیمیایی نمونه‌های تهیه شده، استفاده شد.

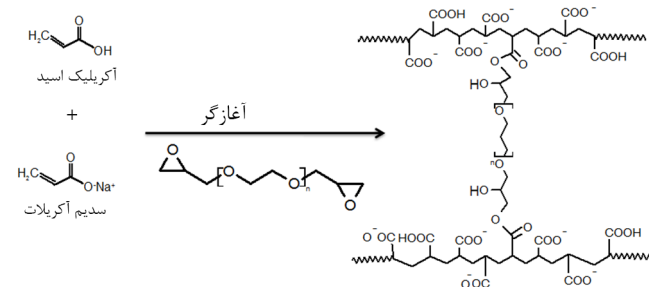
آزمون EDX

دستگاه EDX مدل INCAPentaFET x3 از شرکت Oxford، ساخت انگلستان برای تعیین پخش عنصر سیلیسیم شبکه‌ساز GPS در ماتریس پلیمری استفاده شد. بدین منظور بررسی با استفاده از نمونه ابرجاذب پودری انجام شد.

نتایج و بحث

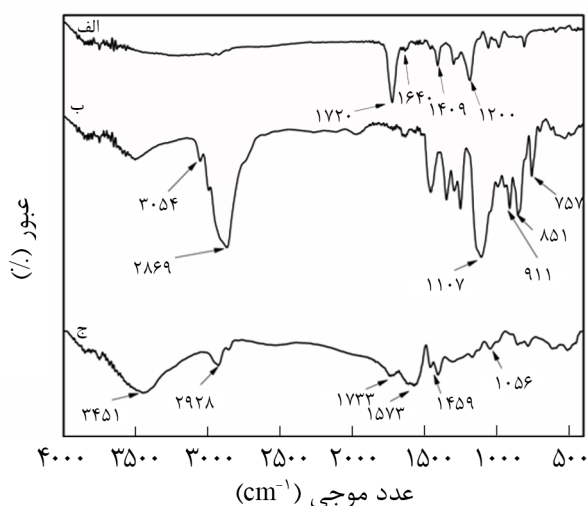
از مهم‌ترین ابزار شناسایی و تعیین ساختار مولکولی، طیف‌سنجی زیرقرمز است. سازوکار ایجاد اتصالات عرضی با استفاده از شبکه‌ساز PEGDGE در طرح ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اتصالات عرضی با حمله گروه‌های هسته‌دوست (مونومر کربوکسیلات) به حلقه اپوکسی شبکه‌ساز و باز شدن این حلقه ایجاد می‌شوند [۴،۱۳،۱۵]. در شکل ۲ طیف‌های FTIR مربوط به مونومر PEGDGE، AA و هیدروژل ابرجاذب برپایه (AA-NaAA) poly شبکه‌ای شده با شبکه‌ساز PEGDGE، نشان داده شده است.

در طیف FTIR مربوط به AA خالص (طیف الف) پیک‌های موجود در اعداد موجی ۱۷۲۰ و 1640 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل اسیدی و پیوند C=C است که پس از پلیمر شدن و ایجاد اتصالات عرضی پیک در عدد موجی 1720 cm^{-1} به طول موج‌های بیشتر (1733 cm^{-1}) که مشخصه ارتعاش کششی گروه کربونیل استری



طرح ۲- طرح سنتز ابرجاذب poly(AA-NaAA) با شبکه‌سازهای دی‌گلیسیدیل اتری [۳۰].

است، منتقل شده و پیک موجود در عدد موجی 1640 cm^{-1} به علت پلیمر شدن حذف شده است. همچنین، در طیف مربوط به PEGDGE خالص (طیف ب) پیک‌های موجود در اعداد موجی ۹۱۱ و 851 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-O-C حلقه اپوکسی، پیک موجود در عدد موجی 757 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوندهای CH_2 حلقه اپوکسی و پیک موجود در عدد موجی 3054 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-H حلقه اپوکسی موجود در ساختار PEGDGE است. در طیف ج پیک‌های موجود در اعداد موجی ۱۷۳۳، ۱۵۷۳، ۱۴۵۹ و 1056 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C=O گروه استری، -COO- نامتقارن، -COO- متقارن گروه کربوکسیلات و ارتعاش کششی C-O گروه عاملی استری است. تشکیل اتصال استری تأییدکننده سازوکار پیشنهادی برای سنتز هیدروژل است [۲۰،۲۱] که در طیف مربوط به نمونه تهیه شده با PEGDGE دیده می‌شود. پیک‌های اصلی آمده در طیف ب که نشان‌دهنده وجود حلقه اپوکسی در نمونه‌هاست،



شکل ۲- طیف FTIR مربوط به: (الف) مونومر AA، (ب) شبکه‌ساز PEGDGE و (ج) ابرجاذب poly(AA-NaAA) شبکه‌ای شده با PEGDGE.



۳۰۰ μm

Si Ka1

الف



۴۰۰ μm

Si Ka1

ب

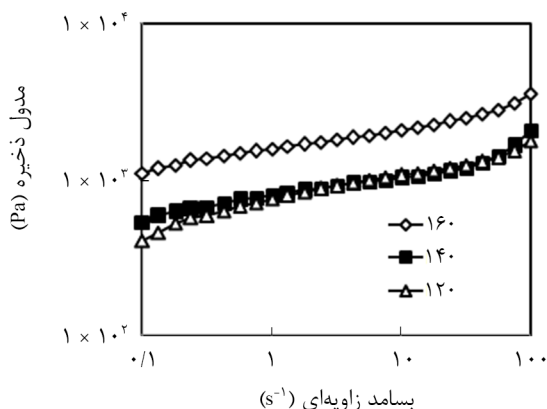
شکل ۳- پخش عنصر سیلیسیم (Si-Map) در بستر ذرات ابرجاذب مربوط نمونه‌های با غلظت شبکه‌ساز: (الف) ۰/۲۵ mmol/L و (ب) ۱ mmol/L با استفاده از آزمون EDX.

متغیر در نظر گرفته شد). همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود،

پس از واکنش با مونومر آکریلیک اسید به‌طور کامل حذف شده‌اند (طیف ج). حذف این پیک‌ها بیانگر دو پدیده در این رابطه است. اول اینکه واکنش میان شبکه‌ساز PEGDGE و مونومر AA در اثر حمله گروه‌های هسته‌دوست AA به حلقه اپوکسی انجام شده است که این واکنش باعث باز شدن حلقه اپوکسی و در نتیجه حذف پیک‌های مربوط به پیوندهای این گروه عاملی در طیف FTIR نمونه‌ها پس از واکنش شده است. دوم اینکه تقریباً همه مولکول‌های شبکه‌ساز استفاده شده، به علت نسبت کمی که در مقایسه با مولکول‌های مونومر AA دارند، در واکنش حلقه‌گشایی شرکت کرده‌اند [۲۲،۲۳]. البته در طیف FTIR مربوط به PEGDGE پیک‌های شاخص دیگری مانند پیک موجود در عدد موجی 1107 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-O-C موجود در زنجیر اتری یا پیک موجود در عدد موجی 2869 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-H گروه‌های CH و CH_2 موجود در ساختار مولکول PEGDGE، نیز قابل تشخیص است که به علت عدم شرکت در واکنش شیمیایی خاصی پس از واکنش PEGDGE با مونومرهای AA در محل مربوط به خود ظاهر می‌شوند.

EDX ابزار قوی است که برای شناسایی عناصر شیمیایی موجود روی نمونه استفاده می‌شود. در اینجا برای تأیید واکنش شبکه‌ای شدن و مشاهده توزیع عامل شبکه‌ساز در ساختار ابرجاذب‌های سنتز شده با شبکه‌ساز GPS با آزمون Si-Map، پخش ترکیب سیلانی (شبکه‌ساز GPS) بررسی شد. شکل ۳ تصاویر EDX دو نمونه شبکه‌سازی شده با غلظت متفاوت شبکه‌ساز GPS را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، شکل ۳-الف دارای تعداد عناصر سیلان کمتری است که این نشان‌دهنده چگالی شبکه‌ای شدن کمتر نسبت به شکل ۳-ب است که این مطلب با مقادیر ظرفیت تورم آزاد در این دو نمونه مطابقت دارد و نمونه الف دارای تورم (187 g/g) بیشتری نسبت به نمونه ب (52 g/g) است.

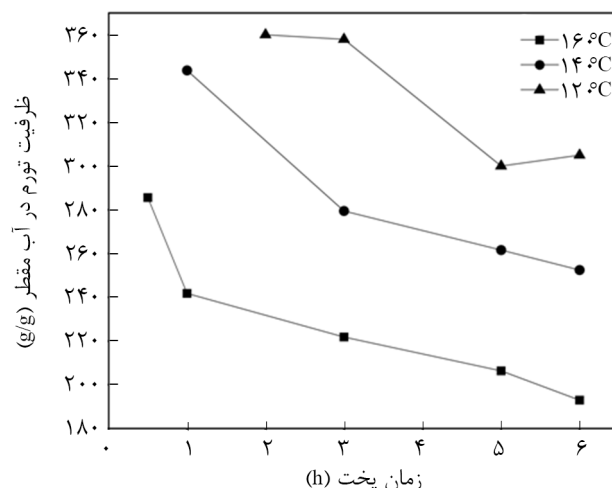
با توجه به اینکه واکنش تشکیل اتصالات عرضی با استفاده از این عوامل شبکه‌ساز چندعاملی، واکنشی‌های تراکمی هستند (برخلاف شبکه‌سازهای رایج که با واکنش رادیکالی و حین سنتز اتصال عرضی تشکیل می‌دهند) و هنگام پخت انجام می‌شوند، ابتدا اثر زمان و دمای پخت و تعیین شرایط بهینه برای سنتز ابرجاذب‌ها بررسی شد. شکل ۴ تغییرات تورم آزاد در آب برحسب زمان پخت در سه دمای پخت ۱۲۰، ۱۴۰ و 160°C را برای ابرجاذب‌های سنتز شده با شبکه‌ساز BDO نشان می‌دهد (البته در دمای 120°C در زمان‌های پخت کمتر از ۲ h و در دمای 140°C در زمان پخت کمتر از ۱ h به دلیل خشک‌نشدن ابرجاذب‌های سنتز شده، زمان پخت به ترتیب از ۲ تا ۶ h و ۱ تا ۶ h



شکل ۵- تغییرات مدول ذخیره برحسب بسامد زاویه‌ای در کرنش ثابت ۰/۲٪ برای نمونه‌های سنتز شده با BDO در دماهای پخت ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰°C.

تورم شبکه‌های پلیمری در حالت کلی تحت تأثیر چهار عامل است، شامل نیروی کشسانی شبکه، برهم‌کنش پلیمر-حلال، برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک یون‌های مستقر بر زنجیر و نیروی یونی محیط که باعث اختلاف فشار بین درون و بیرون شبکه می‌شود. مورد آخر به مشاهده اثر نمک منجر می‌شود. جذب آب به وسیله ژل فشار اسمزی را تا زمانی که غلظت یون‌ها به تعادل برسد، کاهش می‌دهد از این‌رو، محلول نمکی موجب کاهش پتانسیل آب احاطه‌کننده پلی‌الکترولیت می‌شود و در نتیجه تورم کاهش می‌یابد [۴]. برای بررسی اثر غلظت شبکه‌ساز، تغییرات تورم آزاد در آب مقطر و محلول آب نمک ۰/۹٪، نمونه‌های ابرجاذب سنتز شده با مقادیر مختلف شبکه‌ساز BDO در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل در غلظت‌های کم شبکه‌ساز BDO، همان‌طور که انتظار می‌رود، به دلیل کم بودن چگالی شبکه‌ای شدن امکان برهم‌کنش حلال-پلیمر بیشتر فراهم می‌شود. این موضوع، باعث افزایش نفوذ آب در پلیمر و در نتیجه بیشتر شدن حجم هیدرودینامیکی پلیمر می‌شود [۲۶، ۲۷]. بنابراین، ظرفیت تورم نمونه‌های گفته شده افزایش یافته است. با افزایش غلظت شبکه‌ساز، چگالی اتصالات عرضی افزایش می‌یابد که موجب کاهش شایان توجه مقدار جذب می‌شود. در واقع، شبکه پلیمری بسیار متراکم شده و ذرات نمی‌توانند به‌طور کامل در حلال باز شوند، بنابراین ظرفیت تورم کاهش می‌یابد [۲۶].

شکل ۷ تغییرات AUL را برحسب غلظت شبکه‌ساز BDO نشان می‌دهد. برای اینکه بتوان تغییرات AUL را به‌خوبی مشاهده و با روند تغییرات تورم آزاد مقایسه کرد، برای این مجموعه از نمونه‌ها، مقادیر جذب بدون اعمال فشار (جذب آزاد در آب مقطر) نیز در شکل رسم شده است. در واقع، کاهش تورم آزاد در آب نمک به ازای



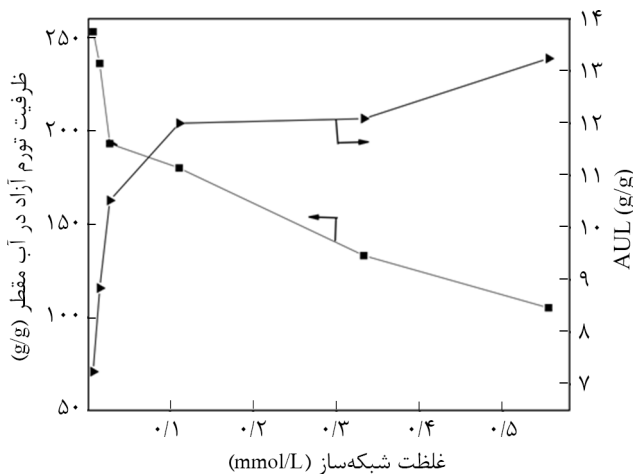
شکل ۴- تغییرات ظرفیت تورم در آب مقطر با زمان پخت در سه دمای مختلف برای نمونه‌های سنتز شده با BDO.

مقدار تورم هیدروژل‌های سنتز شده، با افزایش زمان و دمای پخت، به دلیل افزایش درصد شبکه‌ای شدن کاهش می‌یابد. هیدروژل‌های سنتز شده در دماهای پخت ۱۲۰ و ۱۶۰°C به ترتیب بیشترین و کمترین تورم آزاد را دارند. این روند با توجه به تراکمی بودن واکنش تشکیل اتصالات عرضی با استفاده از این عوامل شبکه‌ساز به هنگام پخت، نتیجه‌ای کاملاً قابل انتظار است و تغییر اندکی در دما و زمان پخت، اثر بسزایی روی خواص ابرجاذب‌های تهیه شده می‌گذارد.

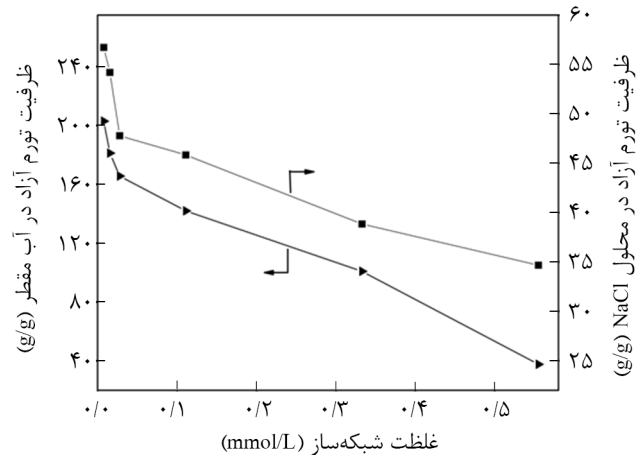
از مهم‌ترین خواص ژل‌ها ظرفیت تورم آن‌ها زیر فشار یا بار خارجی است. استحکام یا سفتی ژل در حالت متورم می‌تواند معیاری از جذب آن زیر فشار باشد [۲۴]. بنابر مطالعات انجام شده، استحکام ژل متورم با استفاده از رئومتر نوسانی با صفحه‌های موازی قابل اندازه‌گیری است [۲۵]. شکل ۵ تغییرات مدول ذخیره به ازای افزایش بسامد زاویه‌ای برای نمونه‌های تهیه شده در دماهای پخت ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰°C، زمان پخت ۶ h و غلظت ثابت ۰/۰۲۷ mmol/L شبکه‌ساز BDO، را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، در بسامد ثابت، با افزایش دمای پخت از ۱۲۰°C به ۱۶۰°C، مدول ذخیره افزایش می‌یابد، ولی تفاوت میان دو دمای ۱۲۰ و ۱۴۰°C اندک است. این موضوع حاکی از آن است که در دمای ۱۶۰°C واکنش استری شدن گروه‌های جانبی کربوکسیلیک اسید موجود روی poly(AA-NaAA) انجام می‌شود و چگالی اتصالات عرضی افزایش می‌یابد، در نتیجه هیدروژل تهیه شده استحکام بهتری نسبت به نمونه‌های تهیه شده در دماهای ۱۲۰ و ۱۴۰°C پیدا می‌کند. از این‌رو، دمای پخت ۱۶۰°C و زمان پخت ۶ h به‌عنوان شرایط بهینه برای ادامه سنتزها انتخاب شدند.

زیاد با استحکام کم شبکه همراه است و در بیشتر از این مقدار با وجود بیشتر بودن مقادیر AUL، به دلیل کم بودن جذب آزاد این پلیمرها از نظر خاصیت ابرجاذب بودن چندان حائز اهمیت نیست و هدف این پژوهش نیز سنتز ابرجاذبی با حداکثر مقدار AUL و ظرفیت تورم آزاد در آب مقطر نزدیک به ۲۰۰ g/g است.

تغییرات تورم آزاد در آب مقطر و AUL برحسب غلظت شبکه‌سازهای PEGDGE، EGDGE و GPS به ترتیب در شکل‌های ۸ تا ۱۰ نشان داده شده است. در اینجا نیز روند تغییرات جذب آزاد در آب مقطر و AUL در برابر غلظت شبکه‌ساز، روندی مشابه BDO (با افزایش غلظت شبکه‌ساز جذب آزاد کاهش و AUL افزایش می‌یابد) دارد. در مقایسه ظرفیت تورم ابرجاذب‌های تهیه شده با این چهار شبکه‌ساز (شکل ۱۱)، ظرفیت تورم آزاد ترتیب $\text{PEGDGE} > \text{EGDGE} > \text{BDO}$ را دارند. دلیل کمتر بودن ظرفیت تورم آزاد در نمونه‌های مجموعه BDO به طول زنجیر کوتاه‌تر این شبکه‌ساز در مقایسه با سایر شبکه‌سازها مربوط می‌شود. در مقایسه دو شبکه‌ساز EGDGE و PEGDGE که هر دوی آنها شبکه‌سازها گروه‌های عاملی اپوکسیدی دارند، شبکه‌ساز PEGDGE دارای ظرفیت تورم بیشتری از EGDGE است. این رفتار به دلایل مختلف توجه‌پذیر است. نفوذ شبکه‌ساز EGDGE به‌عنوان شبکه‌ساز کوچک مولکول در میان زنجیرهای پلیمری بیشتر بوده و پلیمر حاصل دارای چگالی شبکه‌ای بیشتر است. به دلیل بلند بودن طول زنجیر PEGDGE فاصله میان زنجیرهای پلیمر سنتز شده بیشتر است. در نتیجه، حفره‌های نفوذ آب بزرگ‌تر و قابلیت نفوذ آب افزایش می‌یابد. در واقع، ابرجاذب‌های تهیه شده با شبکه‌ساز بلند زنجیر، چگالی شبکه‌ای کمتری دارد. مطلب دیگر اینکه در ساختار شبکه‌ساز

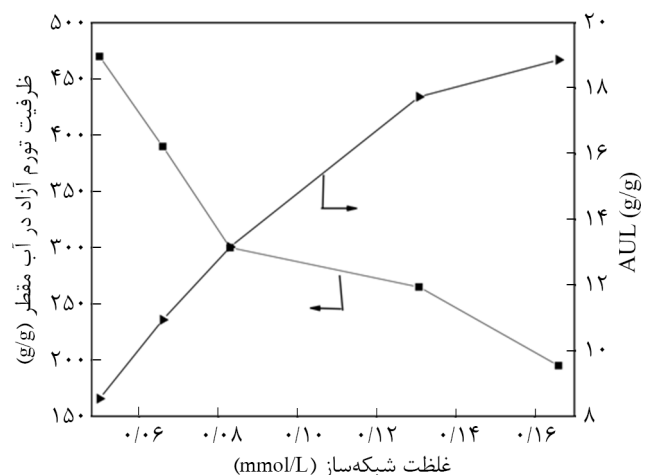


شکل ۸- تغییرات ظرفیت تورم آزاد در آب مقطر و AUL برحسب مقادیر متفاوت از شبکه‌ساز PEGDGE.



شکل ۶- ظرفیت تورم آزاد در آب مقطر و محلول آب نمک ۰/۹٪ برحسب غلظت شبکه BDO.

افزایش غلظت شبکه‌ساز در گستره مورد مطالعه، چنان اندک است که نمی‌توان اثر چگالی شبکه‌ای شدن را بر مقدار AUL مقایسه کرد. همان‌طور که انتظار می‌رود، روند تغییرات AUL، با روند تغییرات تورم آزاد کاملاً مخالف است و با افزایش چگالی شبکه‌ای شدن، در حالی که تورم آزاد به‌طور نمایی کاهش یافته است، AUL با شیب مشابهی روند عکس را پیموده و افزایش یافته است. این موضوع به‌طور دقیق به دلیل افزایش استحکام مکانیکی شبکه هیدروژل در غلظت‌های زیاد شبکه‌ساز (چگالی‌های زیاد شبکه‌ای شدن) است [۱۹]. در این مجموعه، غلظت شبکه‌ساز ۰/۰۲۷ mmol/L بهترین مقدار تورم آزاد در آب مقطر (۱۹۵ g/g) و AUL (۱۰/۵ g/g) را نشان می‌دهد. در کمتر از این مقدار، AUL به دلیل تشکیل شبکه هیدروژلی با چگالی کم اتصالات عرضی، کاهش می‌یابد. در نتیجه، مقدار تورم

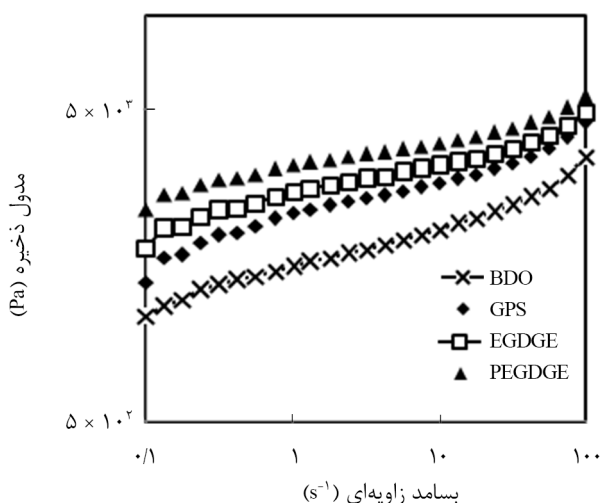


شکل ۷- تغییرات تورم آزاد در آب مقطر و AUL نمونه‌های سنتز شده با وجود مقادیر متفاوت از BDO.

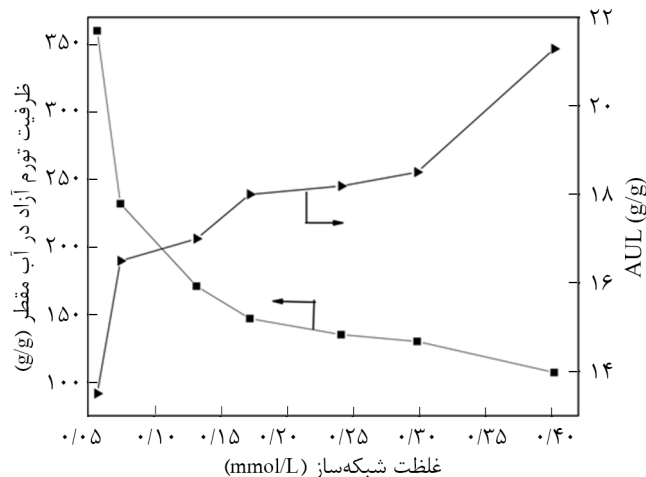
PEGDGE تعداد اتم الکترون‌خواه (اتم اکسیژن) بیشتری نسبت به ساختار شبکه‌ساز EGDGE وجود دارد. بنابراین، امکان تشکیل پیوند هیدروژنی میان آب و ابرجاذب افزایش می‌یابد که این مطالب سبب افزایش تورم می‌شوند. نمونه‌های مجموعه GPS بیشترین ظرفیت تورم آزاد را دارند که می‌تواند ناشی از حجیم‌بودن این شبکه‌ساز و وجود اتم‌های اکسیژن و گروه‌های هیدروکسیل در ساختار این شبکه‌ساز باشد.

در تورم آزاد ثابت (تورم آزاد نزدیک 200 g/g) تورم زیر بار نمونه‌های تهیه شده با این چهار شبکه‌ساز دارای روند $\text{PEGDGE} > \text{EGDGE} > \text{GPS} > \text{BDO}$ است. با این مشاهدات می‌توان گفت، بین این چهار مجموعه نمونه، نمونه‌های تهیه شده با شبکه‌ساز PEGDGE بهترین ویژگی تورم و استحکام را دارند. استحکام یا سفتی ژل در حالت متورم می‌تواند معیاری از جذب آن زیر فشار باشد.

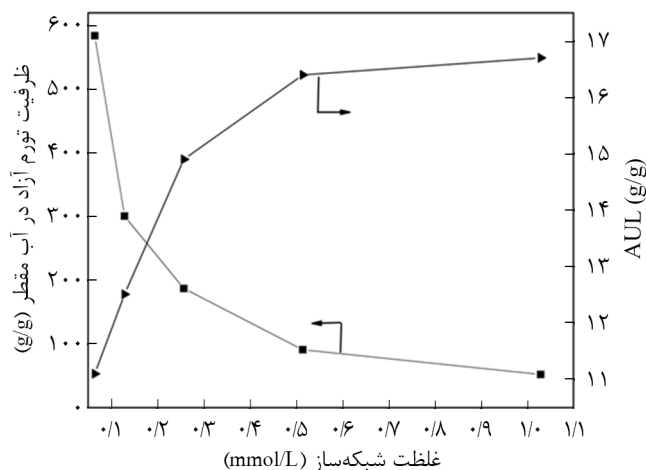
برای ارزیابی رفتار رئولوژی ابرجاذب‌های سنتز شده با این چهار شبکه‌ساز، تغییرات مدول ذخیره برحسب بسامد زاویه‌ای برای ابرجاذب‌های سنتز شده با این شبکه‌سازها اندازه‌گیری شد که دارای تورم آزاد نزدیک 200 بودند (شکل ۱۲). همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود، مدول ذخیره برای هر نمونه با افزایش بسامد زاویه‌ای به تدریج افزایش می‌یابد. در بسامدهای کم، نمونه زمان کافی برای آسایش دارد و زنجیرهای پلیمر قابلیت تغییرشکل در برابر نیروی وارد شده را دارند. اما در بسامدهای بیشتر، زنجیرهای پلیمر زمان کافی برای آسودگی ندارند. بنابراین، انعطاف‌پذیری زنجیر کاهش و مدول ذخیره افزایش می‌یابد. افزایش مدول ذخیره نشان‌دهنده



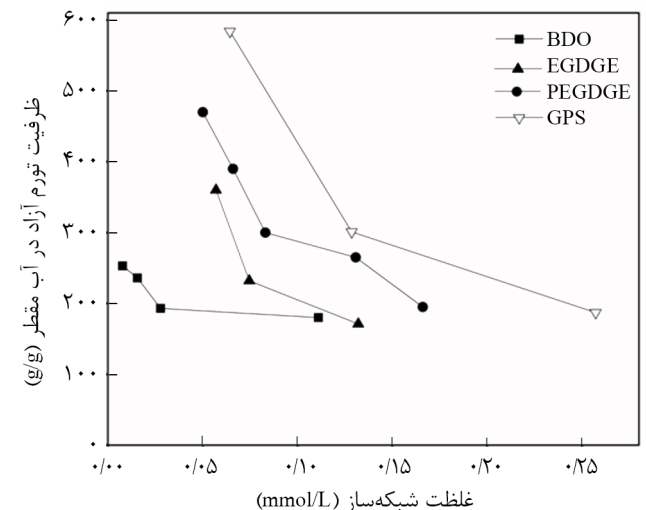
شکل ۱۲- تغییرات مدول ذخیره برحسب بسامد زاویه‌ای در کرنش ثابت 0.2% برای نمونه‌های سنتز شده با شبکه‌سازهای مختلف در تورم نزدیک 200 g/g .



شکل ۹- تغییرات ظرفیت تورم آزاد در آب مقطر و AUL با استفاده از مقادیر متفاوت از شبکه‌ساز EGDGE.



شکل ۱۰- تغییرات ظرفیت تورم آزاد در آب مقطر و AUL با وجود مقادیر متفاوت از شبکه‌ساز GPS.



شکل ۱۱- مقایسه تورم آزاد در آب مقطر برحسب غلظت شبکه‌ساز برای نمونه‌های تهیه شده با چهار شبکه‌ساز.

جدول ۱- مقادیر درصد ژل به‌عنوان تابعی از غلظت شبکه‌ساز.

محتوای ژل (%)				غلظت (mmol/L)			
GPS	BDO	EGDGE	PEGDGE	GPS	BDO	EGDGE	PEGDGE
۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۰	۰	۰	۰
۹۰	۸۶	۸۲	۷۰	۰/۶۴	۰/۰۷۷	۰/۷۴	۰/۰۵
۹۱	۸۴	۸۵	۷۵	۰/۱۳	۰/۱۱	۰/۱۳	۰/۰۶۶
۹۲/۵	۸۹	۹۰	۸۰	۰/۲۵	۰/۳۳	۰/۱۷	۰/۰۸۳
۹۰	۹۰	۹۲	۸۰	۰/۵۱	۰/۵۵	۰/۲۴	۰/۱۳
۹۰	-	۹۲	۸۶	۱	-	۰/۳	۰/۱۶

مقدار ژل نمونه‌های سنتز شده با EGDGE است. افزایش مقدار ژل به چگالی اتصالات عرضی نسبت داده شده است. پلیمر با اتصالات عرضی بیشتر، دارای مقدار ژل بیشتر و سل کمتر است. یعنی پلیمر سنتز شده با شبکه‌ساز کوچک مولکول دارای اتصالات عرضی بیشتری از پلیمر سنتز شده با شبکه‌ساز بلندزنجیر است [۲۹]. این مطلب به کمک نتایج پیشین تورم آزاد نیز تأیید شده است.

نتیجه‌گیری

بررسی خواص تورم و استحکام ابرجاذب‌های پایه آکریلی شبکه‌ای شده با چهار شبکه‌ساز چندعاملی جدید به روش محلولی مطالعه شد. نتایج نشان داد، استفاده از شبکه‌ساز بلندزنجیر PEGDGE-300 سبب می‌شود، ابرجاذب سنتز شده در ظرفیت تورم آزاد معقول (حدود ۲۰۰ g/g) دارای AUL خیلی خوب (۱۸۷ g/g) و در نتیجه استحکام ژل متورم زیاد باشد. همچنین، نتایج حاصل از آزمون رئولوژی نیز بیشتر بودن مدول ذخیره را در این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های سنتز شده با سه شبکه‌ساز چندعاملی دیگر نشان داد که تأییدی بر نتایج به‌دست آمده از AUL بود. این استحکام ژل متورم زیاد در این ابرجاذب‌ها را می‌توان ناشی از حجیم بودن این شبکه‌ساز در نتیجه ایجاد شبکه‌ای با حفره‌های بزرگ‌تر و وجود اتم‌های الکترون‌خواه اکسیژن و به دنبال آن افزایش پیوندهای هیدروژنی در شبکه سه‌بعدی نسبت داد.

سخت‌تر شدن پلیمر است [۱۹،۲۵]. مطابق شکل در بسامد ثابت، نمونه سنتز شده با شبکه‌ساز PEGDGE بیشترین مقدار مدول ذخیره و نمونه سنتز شده BDO کمترین مقدار مدول ذخیره را دارند. با توجه به نتایج حاصل از AUL مشاهده می‌شود، با افزایش AUL، مدول ذخیره نیز افزایش می‌یابد و برعکس. برداشت کیفی از این ارتباط را می‌توان بدین‌گونه بیان داشت، هر چه یک هیدروژل در حالت متورم، سفت‌تر باشد، قابلیت جذب سیال آن زیر فشار (AUL)، بیشتر است. ابرجاذب شبکه‌ای شده از دو بخش زنجیرهای شبکه‌ای شده (جزء انحلال‌ناپذیر) و زنجیرهای غیردرگیر (جزء انحلال‌پذیر) تشکیل می‌شوند. زنجیرهای درگیر، آن‌هایی هستند که به واسطه اثر شبکه‌ساز در شبکه محصور می‌شوند. زنجیرهای غیردرگیر زمانی به وجود می‌آیند که امکان برخورد یک مولکول از این زنجیرهای کوچک به شبکه در حال رشد، مهیا نباشد. در این حالت، زنجیر از شبکه مجزا بوده و با آن هیچ پیوندی ندارد. بنابراین، با قراردادن ابرجاذب در آب، زنجیرهای غیردرگیر انحلال‌پذیرند [۲۸].

محتوای ژل در واقع مقدار جزء انحلال‌ناپذیر از پلیمر شبکه‌ای شده را نشان می‌دهد. جزء انحلال‌ناپذیر با مقدار پیوند عرضی رابطه مستقیم دارد. در جدول ۱ محتوای ژل نمونه‌های سنتز شده با این چهار شبکه‌ساز در غلظت‌های مختلف آورده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار شبکه‌ساز، امکان برخورد شبکه‌ساز به زنجیر در حال رشد افزایش می‌یابد. بدین ترتیب موجب افزایش چگالی اتصالات عرضی و محتوای ژل می‌شود. در مقایسه درصد ژل نمونه‌های شبکه‌ای شده با PEGDGE و EGDGE مشاهده می‌شود، مقدار ژل نمونه‌های سنتز شده با PEGDGE کمتر از

مراجع

- Cipriano B.H., Banik S.J., Sharma R., Rumore D., Hwang W., and Briber R., Superabsorbent Hydrogels that Are Robust and Highly Stretchable, *Macromolecules*, **47**, 4445-4452, 2014.
- Sawut A., Yimit M., Sun W., and Nurulla I., Photopolymerisation and Characterization of Maleylated cellulose-g-poly(acrylic acid) Superabsorbent Polymer, *Carbohydr. Polym.*, **101**, 231-239, 2014.
- Ma S., Liu M., and Chen Z., Preparation and Properties of a Salt-Resistant Superabsorbent Polymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2532-2541, 2004.
- Zohuriaan-Mehr M.J., *Superabsorbents*, Iran Polymer Society, Tehran, 140, 2006.
- Ullah F., Othman M.B.H., Javed F., Ahmad Z., and Md. Akil H., Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review, *Mater. Sci. Eng.*, **57**, 414-433, 2015.
- Abedi Koupai J. and Sohrab F., Evaluating the Application of Superabsorbent Polymers on Soil Water Capacity and Potential on Three Soil Textures, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **3**, 163-173, 1383.
- Zohuriaan-Mehr M.J. and Kabiri K., Superabsorbent Polymer Materials: A Review, *Iran. Polym. J.*, **17**, 451-477, 2008.
- Zohuriaan-Mehr M.J., Omidian H., Doroudiani S., and Kabiri K., Advances in Non-Hygienic Applications of Superabsorbent Hydrogel Materials, *J. Mater. Sci.*, **45**, 5711-5735, 2010.
- Yavari-Gohar M.R., Kabiri K., Zohuriaan-Mehr M.J., and Hashemi S., Thermo-Hydrolytic Stability of Swelling Capacity of Superabsorbing Composite Hydrogels based on AMPS and Acrylamide, *J. Polym. Res.*, **17**, 151-159, 2009.
- Es-haghi H., Bouhendi H., Bagheri Marandi G., Zohurian-Mehr M.J., and Kabiri K., An Investigation into Novel Multifunctional Cross-linkers Effect on Microgel Prepared by Precipitation Polymerization, *React. Funct. Polym.*, **73**, 524-530, 2013.
- Zhang J., Zhao Y., and Wang A., Superabsorbent Composite. XIII. Effects of Al³⁺-Attapulgit on Hydrogel Strength and Swelling Behaviors of Poly(acrylic acid)/Al³⁺-Attapulgit Superabsorbent Composites, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 619-624, 2007.
- Pourjavadi A. and Hosseinzadeh H., Synthesis and Properties of Partially Hydrolyzed Acrylonitrile-co-Acrylamide Superabsorbent Hydrogel, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 3163-3172, 2010.
- Kohestanian M. and Bouhendi H., Novel Cross-linking Mechanism for Producing PAA Microgels Synthesized by Precipitation Polymerization method, *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 1983-1995, 2015.
- Chen Z., Liu M., and Ma S., Synthesis and Modification of Salt-Resistant Superabsorbent Polymers, *React. Funct. Polym.*, **62**, 85-92, 2005.
- Moini N. and Kabiri K., Effective Parameters in Surface Cross-linking of Acrylic-Based Water Absorbent Polymer Particles Using Bisphenol A Diethylene Glycidyl Ether and Cycloaliphatic Diepoxide, *Iran. Polym. J.*, **24**, 977-987, 2015.
- Kabiri K., Nafisi S., Zohuriaan-Mehr M.J., and Yousefi A.A., Long-Chain Diacrylate Crosslinkers and Use of PEG Crosslinks in Poly(potassium acrylate-acrylic acid)/Kaolin Composite Superabsorbents, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **22**, 107-116, 2009.
- Kabiri K., Mirzadeh H., and Zohuriaan-Mehr M.J., Undesirable Effects of Heating on Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3420-3430, 2008.
- Ebrahimi R., Influence of Ultrasonic Parameters on Degradation of Acrylic Acid/Acrylamide Copolymer Based Superabsorbent Hydrogels Cross-linked with NMBA, *Iran. Polym. J.*, **21**, 11-20, 2011.
- Yousefi A.A., Kabiri K., Ramazani-Harandi M.J., Zohuriaan-Mehr M.J., and Ershad-Langroudi A., Effects of Structural Variables on AUL and Rheological Behavior of SAP Gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3676-3686, 2009.
- Dash R., Cateto C., and Ragauskas A.J., Synthesis of a Co-cross-linked Nanocomposite Hydrogels from Poly(methyl vinyl ether-co-maleic acid)-Polyethylene glycol and Nanofibrillated Cellulose, *Cellulose*, **21**, 529-534, 2013.
- Magalhães A.S.G., Almeida Neto M.P., Bezerra M.N., Ricardo N.M.P.S., and Feitosa J.P.A., Application of Ftir in the Determination of Acrylate Content in Poly(sodium acrylate-co-acrylamide) Superabsorbent Hydrogels, *Química Nova*, **35**, 1464-1467, 2012.
- Ahn S.H., Kim H.W., Lee S.H., Chi W.S., Choi J.R., and Shul Y.G., Effect of Oligomer on Dye-sensitized Solar Cells Employing Polymer Electrolytes, *Korean J. Chem. Eng.*, **28**,

- 138-142, 2010.
23. González M., Cabanelas C.J., and Baselga J., Applications of FTIR on Epoxy Resins-Identification, Monitoring the Curing Process, *Mater. Sci. Eng. Technol.*, **2**, 261-284, 2012.
 24. Kabiri K., Azizi A., Zohuriaan-Mehr M.J., Marandi G.B., and Bouhendi H., Poly(acrylic acid-sodium styrene sulfonate) Organogels: Preparation, Characterization, and Alcohol Superabsorbency, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2759-2769, 2010.
 25. Ramazani-Harandi M.J., Zohuriaan-Mehr M.J., Yousefi A.A., Ershad-Langroudi A., and Kabiri K., Rheological Determination of the Swollen gel Strength of Superabsorbent Polymer Hydrogels, *Polym. Test.*, **25**, 470-474, 2006.
 26. Eshaghi H., Marandi G., Boohendi H., Zohurian-Mehr M.J., and Kabiri K., Crosslinkers of Different Types in Precipitation Polymerization of Acrylic Acid , *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **23**, 75-84, 2010.
 27. Es-haghi H., Bouhendi H., Bagheri-Marandi G., Zohurian-Mehr M.J., and Kabiri K., Cross-Linked Poly(acrylic acid) Microgels from Precipitation Polymerization, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **49**, 1257-1264, 2010.
 28. Ohurian-Mehr M.J. , The First Course-Educational of Resin Water Systems, 2001
 29. Zohuriaan-Mehr M.J., Motazedi Z., Kabiri K., and Ershad-Langroudi A., New Super-Absorbing Hydrogel Hybrids from Gum Arabic and Acrylic Monomers, *J. Macromol. Sci.*, **42**, 1655-1666, 2005.
 30. Buchholz F.L.G.A., *Modern Superabsorbent Polymer Technology*, Wiley-VCH, New York, 1998.