

## مطالعه آزمایشگاهی خواص رئولوژیکی میکروژل آب-کربوپول\*

سعید توانگر روستا<sup>(۱)</sup> سید حسن هاشم‌آبادی<sup>(۲)</sup> علی صابری مقدم<sup>(۳)</sup>

**چکیده** در این مقاله خواص رئولوژیکی میکروژل در غلظت‌های مختلف کربوپول ۹۴۰ در آب با استفاده از رئومتر چرخشی و موئینه مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج در نرخهای برشی کمتر از  $1000 \text{ I/s}$  نشان داد زلهای مذکور از مدل رئولوژیکی هرشل بالکل پیروی می‌نمایند. بررسی تغییرات دمایی خواص رئولوژیکی این ژل نیز بیانگر پایداری آن تا دمای  $50^\circ\text{C}$  می‌باشد. اثر گذشت زمان بر خواص رئولوژیکی ژل‌ها بیانگر پایداری مناسب این ترکیبات در بازه زمانی ۴۰ روزه در دمای  $25^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد بود. با توجه به موثر بودن  $\text{pH}$  محیط بر رفتار ژل، اثر  $\text{pH}$  با اضافه نمودن سود سوزآور بررسی گردید و مشخص شد که در محیط خنثی، ژل دارای ویسکوزیته حداکثر است. رئومتری لوله موئینه با هدف بررسی رفتار سیال در نرخ برشی بالا (بازه نرخ برشی  $190000$  تا  $600000 \text{ I/s}$ ) انجام گردید. نتایج آزمایشات رئومتری تناوبی نیز بر روی نمونه‌های ژل بیانگر رفتار ویسکوالاستیک ضعیف و غیرخطی در این نوع ژل‌ها تا غلظت کربوپول  $0.5\%$  درصد در مقایسه با سایر ترکیبات ویسکوالاستیک نظیر محلول آب-متیل سلولز بود.

**واژه‌های کلیدی** رئولوژی، ژل آبی، کربوپول، هرشل بالکل، خواص ویسکوالاستیک.

## Experimental Study of Rheological Properties of Water-Carbopol Microgel

S. Tavangar Roosta S.H. Hashemabadi A. Saberimoghdam

**Abstract** In this article, microgel rheological properties has been studied at different Carbopol 940 concentrations in water using the rotational and capillary rheometer. The results obtained at shear rates less than  $1000 \text{ I/s}$  showed that the gels follow the Herschel-Bulkley rheological model. Investigation of the rheological properties' temperature variation indicated the stability of the gels up to  $50^\circ\text{C}$ . The effect of time on the rheological properties of the gels showed their appropriate stability in a period of 40 days at  $25^\circ\text{C}$ . With respect to the effectiveness of  $\text{pH}$  of the medium on the gels' behavior, the effect of  $\text{pH}$  was studied by addition of caustic soda and it was indicated that in a neutral medium, the gels have the maximum viscosity. The capillary tube rheometer was used to investigate the fluid behavior at high shear rates (shear rate range of  $190000$ - $600000 \text{ I/s}$ ). The results of the application of oscillatory rheometer showed a nonlinear and weak viscoelastic behavior of this kind of gels up to a Carbopol concentration of  $0.5\%$  compared to other viscoelastic fluids such as water-methyl cellulose solutions.

**Key Words** Rheology, Water-gel, Carbopol, Herschel-Bulkley, viscoelastic properties

\* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۰/۷/۱۰ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۰/۸/۱۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) آزمایشگاه تحقیقاتی CFD، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۲) نویسنده‌ی مسوول: آزمایشگاه تحقیقاتی CFD، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

## مقدمه

خشتی کننده نظیر محلول سود یا تری اتانول آمین، ژل تشکیل می شود [7].

در این مقاله کربوپول ۹۴۰ که از ترکیبات اکریلیک اسید پلیمری دارای پیوندهای عرضی ساکروز آلایل است با هدف بررسی خواص سیالات دارای تنش تسلیم و دارای خواص ویسکوالاستیک استفاده شده است. ذرات کربوپول بر اثر جذب آب در محیطهای آبی متورم شده و ساختار ژلی ایجاد می نمایند که در برگزیده شبکه پر شده از آب است. ساختار ژل پس از پراکنده شدن ذرات پلیمر در محیط آب و بعد از گذشت زمان متورم شدن و خشتی سازی محیط اسیدی با محلول باز شکل می گیرد که این ژل دارای ریزساختار کندویی شکل می باشد. در مرحله خشتی سازی، ماتریس ترکیب پلیمری به شکل یونی تشکیل می شود [13]. برای بررسی خواص رئولوژیکی این سیالات از سه روش ویسکومتری با دستگاه ویسکومتر چرخشی، لوله موینه و رئومتری با دستگاه رئومتری چرخشی و تناوبی استفاده می شود [14].

در این مطالعه خواص رئولوژیکی ژلهای آبی با غلظتهای متفاوت کربوپول در دماهای مختلف، pHهای اسیدی و بازی و خشتی و طول عمر و سرعتهای نوسانی مورد بررسی قرار گرفته است. رئومترهای چرخشی، رفتار رئولوژیکی سیال را تا نرخ برشی  $1000 \text{ s}^{-1}$  می تواند اندازه گیری کنند. جهت تعیین رفتار رئولوژیکی ژل با تغییر pH از ویسکومتر چرخشی بروکفیلد (Brookfield DV-II+) استفاده شد. رفتار سیالات غیرنیوتنی در دامنههای مختلف نرخ برشی متفاوت است و برای فرآیندهایی نظیر پاشش و روانکاری، سیال تحت نرخ برشی بالایی قرار می گیرد لذا بررسی رفتار سیال در این شرایط از اهمیت زیادی برخوردار است. در این مطالعه برای بررسی خواص رئولوژیکی ژل در نرخ برشی بالا، رئومتر لوله موینه

کربوپولها ( $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n$ ) ترکیبات پلیمری هستند که از پلیمر شدن اسید اکریلیک با پیوندهای عرضی پلی آلکلنیل اترها یا گلیکول دی ونیل ایجاد می شوند [1]. این ترکیبات دارای اندازه ذرات ۲۰۰ نانومتر تا ۶ میکرومتر هستند [2]. این ذرات قابلیت جذب آب تا ۱۰۰۰ برابر حجم خود و ایجاد سیال متورم شده (Swelled) به شکل ژل را دارا می باشند [3]. عدد مشخص کننده پیوند عرضی (Cross-linked) نشان دهنده رفتار این نوع پلیمرها در جذب آب است [4]. این ماده از این ترکیبات برای ساخت ساختارهای ژلی مورد نیاز ترکیبات دارویی و بهداشتی با خواص رئولوژیکی مناسب [5,6] و مطالعات در زمینه سیالات غیرنیوتنی دارای تنش تسلیم با کاربردهایی در صنایع غذایی [7]، رنگ [8]، پاشش [9]، نساجی [10]، کاغذ [11] و مطالعات عام بر هیدرودینامیک سیالات غیرنیوتنی [12-13] به عنوان یک شبیه ساز (Simulant) استاندارد استفاده می شود. به علت دارا بودن حفرههای بسیار ریز میکرونی در بین ساختارهای ذرات پلیمر، از این ترکیبات به عنوان میکرو ژل نیز نام برده می شود. با توجه به کاربردهای مختلف میکروژل کربوپول در زمینه دارویی و خواص پیچیده ساختاری شبکه ژل و تاثیر عوامل مختلف بر این خواص، مطالعه رئولوژیکی آن از اهمیت بالایی برخوردار است. ویسکوزیته بالا و دارا بودن تنش تسلیم در غلظتهای بسیار کم از ویژگی های این ژل شفاف است. متورم شدن ذرات کربوپول و تداخل شبکه بین ذرات متورم شده تابع پیوندهای عرضی ذرات کربوپول می باشد که در بررسی رئومتری در غلظتهای مختلف به شکل تغییر پارامترهای مدل رئومتری قابل تفسیر است. از خشتی سازی این محلول پلیمری که بصورت آنیونیک می باشد با یک

ای طراحی و ساخته شد.

خنثی سازی با محلول سود ساخته می شود.

رئومتر. خواص رئولوژیکی ژلهای ساخته شده با استفاده از دستگاه رئومتر مکانیکی ساخت شرکت پار فیزیکا (Physica UDS 300) مدل ۳۰۰ در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد اندازه گیری شد. از هندسه مخروط - صفحه (Cone and plate) با شکاف ۰/۰۵ میلی متر و قطر ۵۰ میلی متر و زاویه ۲ درجه نیز برای انجام آزمایشات حالت برشی پایا استفاده شد. برای انجام آزمایشات فرکانس متغیر (Frequency Sweep Test) نیز از هندسه صفحه-صفحه ۲۵ میلی متر با شکاف ۱ میلی متر استفاده شد. قبل از انجام هر آزمایش فرکانس متغیر، نرخ برشی ۱/۱ s به شکل حالت پایا برای مدت ۶۰ ثانیه و قطع آن به مدت ۱۲۰ ثانیه بر روی ژلها اعمال می شود تا تنشهای موجود در ساختار ژل از بین برود و ساختار تعادلی ژل مورد آزمایش قرار گیرد [6]. آزمایشات فرکانس متغیر با مقدار کرنش ثابت ۱ درصد، دامنه فرکانس ۰/۱ تا ۶۰۰ رادیان بر ثانیه و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام شد.

با توجه به عدم امکان رئومتری در محدودههای نرخ برشی بالا، دستگاه رئومتری لوله موئینه (Capillary Rheometer) مطابق شکل (۱) ساخته شد. در این سیستم یک لوله باریک به قطر ۱ میلیمتر و طول ۵۰ میلیمتر به عنوان لوله موئینه در انتهای مسیر حرکت ژل قرار داده شد. ژل با استفاده از پیستونی که مطابق شکل (۱) بوسیله فشار گاز نیتروژن به جلو رانده می شود، و در مسیر جریان و لوله موئینه قرار می گیرد. تزریق ژل به مخزن اصلی با استفاده از یک مخزن دارای مسیر جریان ورودی گاز نیتروژن و خروجی ژل به شکلی انجام می شود که جریان نیتروژن به مخزن اولیه ژل وارد می شود و پس از آن ژل به مخزن اصلی که در آن پیستون فشار وجود دارد تزریق می شود. فشار جریان ژل در انتهای مسیر تزریق و ورودی لوله موئینه با

### مطالعات رئومتری ژلهای آب- کربوپول

آماده سازی ژل. پودر کربوپول ۹۴۰ محصول شرکت گودریچ (Goodrich) با جرم مولکولی ۱۰۴۰۰ و اندازه ذرات متوسط ۶۵۰ نانومتر برای دستیابی به غلظتهای ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۵ درصد وزنی به آب مقطر اضافه می شود و به مدت ۲ ساعت با همزن مکانیکی و با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه به خوبی مخلوط می شود. پس از این که ترکیب کربوپول در محیط آب حل شد، سرعت همزن به ۳۰۰ دور بر دقیقه افزایش یافته و به مدت یک ساعت همزدن ادامه می یابد. محلول آب و کربوپول جهت تکمیل مرحله هیدراسیون و متورم شدن و خارج شدن حبابها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد نگهداری می شود. پس از تعیین میزان اسیدیته محلولها، خنثی سازی آنها با افزودن محلول سود جهت دستیابی به pH برابر با ۷ انجام می گیرد. با استفاده از همزن با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه اختلاط محلول سود و محلول آب و کربوپول انجام می شود. محلول ژل در این مرحله به شکل شفاف شکل می گیرد [15].

بعضی از محلولهای پلیمری دارای خاصیت ویسکوالاستیک شدیدی می باشند. با توجه به وجود این خاصیت در ژل کربوپول، محلول ویسکوالاستیک آب و متیل سلولز به عنوان مرجع رفتار ویسکوالاستیک انتخاب گردید. در این مطالعه اثرات الاستیسیته محلول ۴ درصد وزنی متیل سلولز در آب با رفتار ویسکوالاستیک ژلهای آب-کربوپول مقایسه شده است. لازم به ذکر است که روش ساخت این محلول مشابه روش ساخت ژلهای کربوپولی است، با این تفاوت که محلول متیل سلولز در زمان هم خوردن یک ساعت با سرعت همزن ۴۰۰ دور بر دقیقه بدون انجام مراحل

با توجه به اثر بالای رفتار اسیدی ژل بر خواص رئولوژیکی، جهت تعیین اثر pH بر رفتار رئولوژیکی ژل از ویسکومتر چرخشی بروکفیلد استفاده شد.

**خواص رئولوژیکی ژل**. با توجه به وجود تنش تسلیم در این نوع سیالات، مدل رئولوژیکی تشریح کننده خواص غیر نیوتنی آنها، مدل هرشل بالکلی است [15-16].

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (3)$$

در این رابطه  $\tau_0$  تنش تسلیم،  $\dot{\gamma}$  نرخ برشی،  $n$  شاخص رفتار جریان و  $K$  ضریب قوام معادله هستند. خواص رئومتری تناوبی مربوط به رفتار ویسکوالاستیک با دو پارامتر  $G'$  مدول ذخیره (الاستیک) و  $G''$  مدول اتلاف (ویسکوز) به شکل زیر تعریف می شود [17].

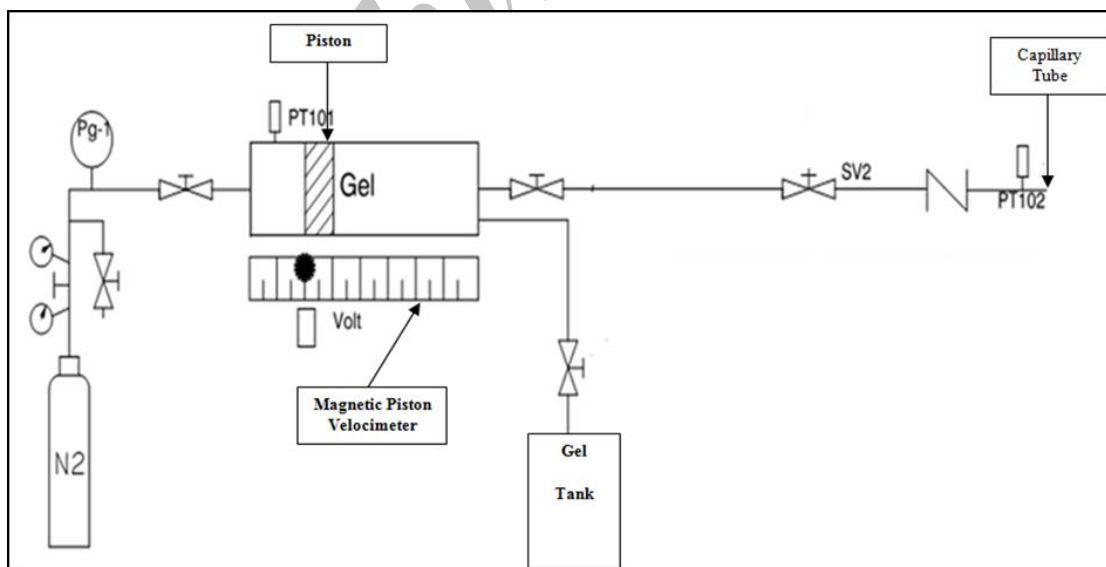
$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (4)$$

استفاده از یک ترنسدمیوسر ثبت می گردد. نرخ حجمی سیال نیز با استفاده از سیستم مغناطیسی پیستون و سنسور تعیین کننده طول آن مطابق شکل (۱) اندازه گیری می گردد. نرخ برشی  $\dot{\gamma}_w$  و تنش برشی دیواره  $\tau_w$  برای این رئومتر به ترتیب از روابط زیر محاسبه می شود [17-19].

$$\tau_w = \frac{\Delta p D}{4L} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_w = \left( \frac{-dV_z}{dr} \right)_W = f(\tau_w) = \left( \frac{8V}{D} \right) \left\{ \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln(8V/D)}{d \ln(\tau_w)} \right\} \quad (2)$$

که  $V, D, L$  و  $\Delta p$  به ترتیب سرعت خروج جریان ژل، قطر لوله موئینه، طول لوله موئینه و فشار تزریق پشت لوله موئینه است.



شکل ۱ شماتیک سیستم رئومتری لوله ای و تصویر رئومتری

$$E = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) \quad (7)$$

### نتایج و بحث

**اثر غلظت.** نتایج رئومتر چرخشی در حالت تنش برشی پایا مطابق شکل (۲) برای نمونه‌های مختلف ژل بدست آمده است. با توجه به این نتایج، پارامترهای مدل هرشل بالکلی (معادله ۳) بدست می‌آید. جدول (۱) پارامترهای این مدل را نشان می‌دهد. تنش تسلیم بر اساس روش غیرمستقیم [21] با برون‌یابی رابطه تنش برشی و نرخ برشی بدست آمده از داده‌های رئومتری تعیین گردید.

با افزایش غلظت کربوپول مقدار تنش تسلیم ژل‌ها و همچنین مقدار ویسکوزیته ظاهری آن‌ها افزایش می‌یابد. این موضوع بدلیل ساختار غلیظ‌تر ژلهای دارای ترکیب درصد بیشتر کربوپول است. با توجه به ویسکوزیته بسیار کم محلول ۰/۱ درصد نسبت به سایر ترکیبات و تنش تسلیم بسیار کم آن، احتمال عدم شکل‌گیری کامل ساختار متورم ژل وجود دارد.

در این معادله  $G^*$  مدول مرکب (Complex Modulus) است. ویسکوزیته مرکب سیال  $\mu^*$  نیز در این حالت در هر فرکانس چرخش  $\omega$  از رابطه زیر تعیین می‌شود.

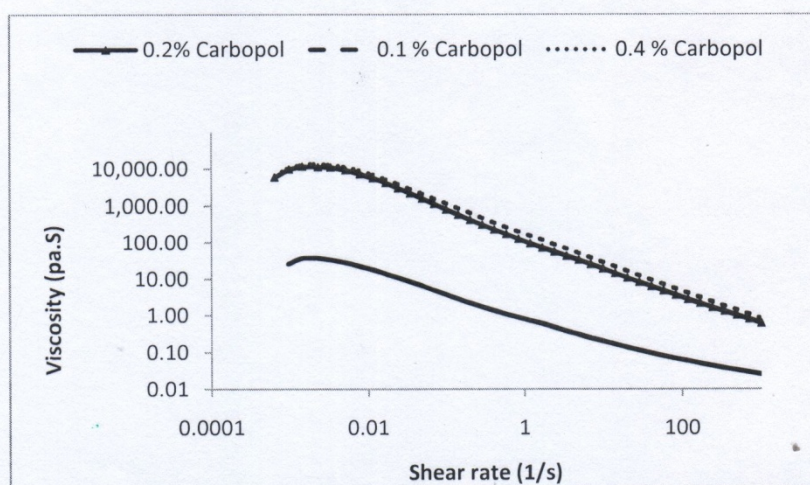
$$\mu^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (5)$$

اختلاف فاز بین کرنش با تنش،  $\delta$  در نظر گرفته می‌شود که از روابط زیر تعریف می‌شود.

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (6)$$

در صورتی که زاویه  $\delta$  صفر درجه باشد، سیال رفتار الاستیک ایده‌آل را نشان می‌دهد و در صورتی که  $\delta$ ، ۹۰ درجه باشد رفتار سیال نیوتنی خالص خواهد بود و ویسکوزیته مستقل از فرکانس نوسانی می‌گردد. در بین زاویه ۰ تا ۹۰ درجه نیز رفتار ویسکوالاستیک وجود دارد [18].

خواص ویسکوالاستیک ژل‌ها با پارامتر اختصاصی صلبیت ژل (Gel Rigidity) مطابق رابطه (۷) تعریف می‌شود که بیانگر رفتار الاستیک یک ساختار ژلی است [20].



شکل ۲ نتایج رئومتری ژلهای مختلف آب-کربوپول

جدول ۱ ثوابت مدل رئولوژیکی هرشل بالکلی برای نمونه‌های ژل کربول در دمای  $25^{\circ}\text{C}$

غلظت کربوپول (%)	K (Pa.s <sup>n</sup> )	$\tau_0$ (Pa)	n	R <sup>2</sup>
۰/۱	۰/۷۷۱	۰/۰۵۸	۰/۴۵۶	۰/۹۴۵
۰/۲	۹۲	۷/۳۶	۰/۲۷۸	۰/۹۹۱
۰/۴	۱۶۴	۱۳/۱۳	۰/۲۲	۰/۹۹۲

**اثر دما.** اثر دما بر خواص رئولوژیکی ژل ۰/۲ درصد به عنوان نمونه‌ای از ژلهای کربوپول-آب در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۵۰ درجه سانتی گراد بررسی گردید. نتایج آزمایشات در هر دما و با تغییر نرخ برشی در محدوده  $1/s$  تا  $1000/s$  در شکل (۳) نشان داده شده است. جدول (۲) اثر دما را بر پارامترهای مدل هرشل بالکلی (معادله ۳) نشان می‌دهد. نتایج بیانگر کاهش پارامترهای ضریب قوام و تنش تسلیم با افزایش دما در محدوده نرخ برشی  $1/s$  تا  $1000/s$  است ولی شاخص n تغییرات زیادی با دما ندارد.

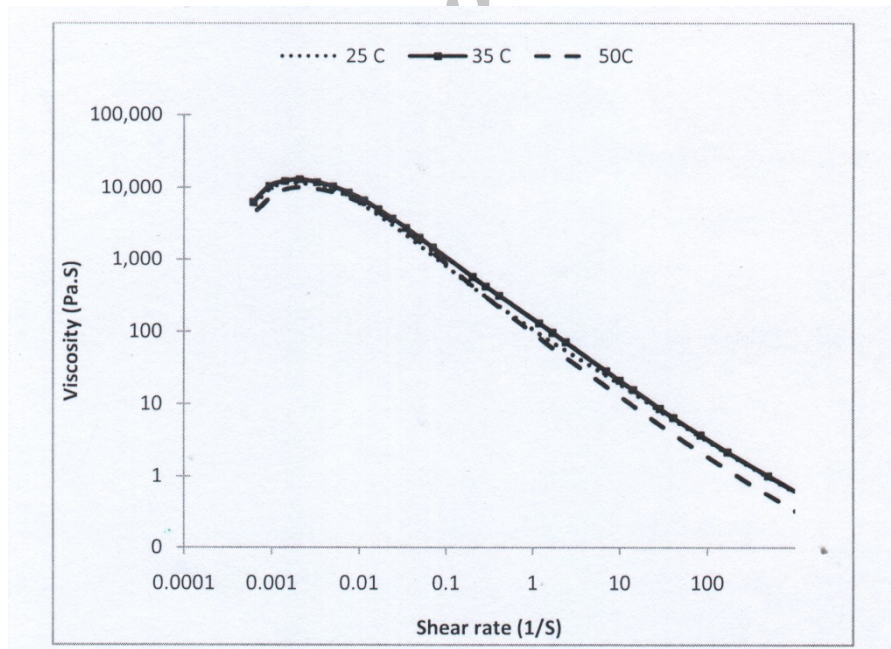
ویسکوزیته سیال در محدوده نرخ برشی کمتر از  $1/s$  تا  $1000/s$ ، برخلاف رفتار آن در سایر محدوده‌ها با زیاد شدن نرخ برشی، افزایش می‌یابد. در این محدوده با توجه به وجود تنش تسلیم سیال و وجود شبکه ماتریسی میکروژل، با افزایش نرخ برشی سطوح پلیمری میکروژلهای همسایه‌ی دارای پیوند عرضی، دچار درهم تنیدگی (Entanglement) می‌گردد. این پدیده باعث افزایش ویسکوزیته در ژل می‌شود [4,14]. با افزایش نرخ برشی این درهم تنیدگی توام با شکست شبکه خواهد بود که شکست شبکه ژل به مرور بر در هم تنیدگی غلبه نموده و رفتار کاهنده ویسکوزیته با افزایش نرخ برشی را نشان می‌دهد. در شکل (۳) این رفتار به شکل واضحتری در محدوده

نتایج رئومتری چرخشی روی نمونه‌های ژلهای کربوپول بیانگر رفتار دارای تنش تسلیم برای دو ژل ۰/۲ درصد و ۰/۴ درصد بود. برای ژل ۰/۱ درصد با توجه به عدم شکل‌گیری ساختار ژل و تشکیل شبکه یونیزه پلیمری، سیال تنش تسلیم بسیار کمی داشته و می‌توان بجای مدل هرشل بالکلی مدل پاورلا (Power Law) را پیشنهاد نمود. مقدار ضریب برآزش (-R Squared%) مدل رئولوژیکی تنها برای این غلظت ژل کننده، برای مدل پاولا بالاتر از مدل هرشل بالکلی (۹۹ درصد در برابر ۹۴ درصد) بود. مدل پاورلا، مدل رئولوژیکی مشابه مدل هرشل بالکلی است و تنها مقدار تنش تسلیم آن صفر است. در صورتی که مدل پاورلا برای ژل ۰/۱ درصد برآزش شود ثوابت آن برابر  $n=0/41$  و  $K=0/96 \text{ Pas.sn}$  می‌گردد. این موضوع به غلظت پایین ژل کننده کربوپول باز می‌گردد. چرا که نحوه شکل‌گیری ساختار ژل به نوع ترکیبات ژل کننده و در خصوص کربوپول به غلظت پیوندهای عرضی آن باز می‌گردد. برای هر ساختار ژل در غلظت حداقلی، ژل ایجاد می‌شود. با توجه به میزان ژل کننده، در درصدهای مختلف در صورتی که ساختار شبکه ژل به شکل کندویی و مستحکم شکل گیرد ساختار دارای تنش تسلیم، در سیال ایجاد می‌شود [15-16]. در سایر ترکیبات مدل هرشل بالکلی توصیه شده برای ژل‌ها کاملاً قابل توجیه می‌باشد.

درصد که در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد نگهداری شده بود، با انجام رئومتری چرخشی در حالت تنش برشی پایا و تغییر ثوابت مدل رئولوژیکی مطابق جدول (۳) بررسی گردید. همانطوریکه مشاهده می شود تا ۲۰ روز، گذشت زمان تاثیر زیادی روی خواص رئولوژیکی ژل آماده شده ندارد ولی با گذشت زمان بیشتر، پارامترهای رئولوژیکی تغییر می نماید. با توجه به اینکه ژل در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد نگهداری شده است با گذشت زمان ساختار آن دچار تغییرات جزئی شده است که می توان این ژل را در ردیف ترکیبات پایدار لحاظ نمود [22-25]. این پایداری به خواص خنثی این نوع ژل ها و پایدار بودن ساختار ژل نیز مربوط می شود. با گذشت زمان ساختار ژل دچار تورم بیشتر و تبخیر جزئی می شود که باعث افزایش تنش تسلیم و ویسکوزیته می گردد.

نرخ برشی بسیار کم نشان داده شده است. در این منطقه ویسکوزیته سیال در ۳۵ درجه سانتی گراد تغییر کمی نسبت به ویسکوزیته در ۲۵ درجه سانتی گراد دارد. از آنجائیکه با افزایش دما باید ویسکوزیته کاهش پیدا کند، اندازه گیری در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد سه بار تکرار گردید ولی تغییری در نتایج حاصل نشد. افزایش جزئی ویسکوزیته ژل در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد خارج از بازه نرخ برش  $1-0.1$  s تا ۱۰ به خطای اندازه گیری رئومتر مربوط می شود. ولی آنچه مشخص است در دماهای بالاتر تاثیر تغییر دما مشهودتر می باشد.

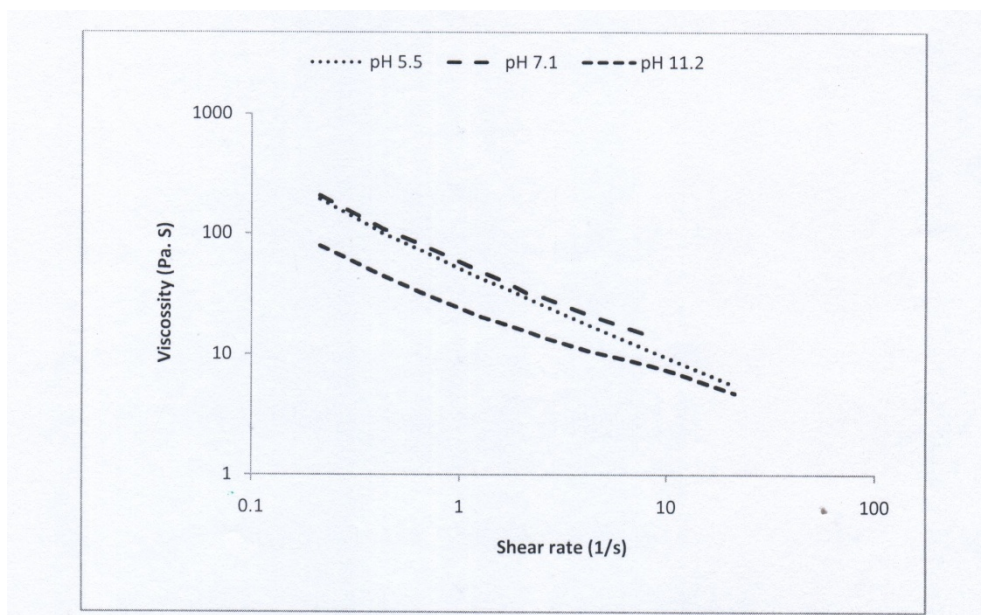
**اثر گذشت زمان (Aging).** تعیین رفتار ژل با گذشت زمان یکی از پارامترهای مهم در بررسی رفتار ژل ها است. تاثیر گذشت زمان بر نمونه ژل کربوپول ۰/۲



شکل ۳ نتایج رئومتری ژلهای مختلف آب-کربوپول ۰/۲ درصد در دماهای مختلف

جدول ۳ تاثیر زمان بر رفتار رئولوژیکی ژل کربوپول ۰/۲ درصد در دمای ۲۵ °C

R <sup>2</sup>	n	$\tau_0$ (Pa)	K (Pa.s <sup>n</sup> )	زمان رئومتری ژل ۰/۲٪ (روز)
۰/۹۹۱	۰/۲۷۸	۷/۳۶	۹۲	۰
۰/۹۸۸	۰/۲۴۸	۷/۴۴	۹۶	۲۰
۰/۹۹۲	۰/۲۳۸	۷/۹	۱۰۴	۴۰



شکل ۴ اثر pH بر رفتار رئومتری ژل کربوپول ۰/۲ درصد در دمای ۲۵ °C

است. در مرحله هیدراسیون و جذب آب، در صورت عدم خنثی سازی محیط اسیدی اولیه ترکیب آب و کربوپول، ساختار ژل شکل نمی‌گیرد و براساس مطالعات میکروسکوپی دما پایین (Cryo-SEM) انجام شده [7,20] بجای ساختار شبکه‌ای با قابلیت متورم شدن، ساختار سوزنی نامنظم ناشی از اختلاط آب و کربوپول ایجاد می‌شود. در نرخ برشی پایین ساختار ژل خنثی و اسیدی از پایداری بیشتری برخوردار است و با افزایش نرخ برشی ساختار ژل خنثی استحکام بالاتری نشان داده و دارای ویسکوزیته بیشتری است. بررسی مقدار تنش تسلیم در این محدوده نرخ برشی، تغییر ۲۷، ۳۷ و ۱۶ پاسکال را برای محیط‌های اسیدی، خنثی و بازی نشان می‌دهد. با توجه به بررسی های انجام

اثر pH. با استفاده از دستگاه ویسکومتر چرخشی بروکفیلد میزان اثر pH بر رفتار رئولوژی محلول ۰/۲ درصد کربوپول بررسی گردید. لازم به ذکر است ژلهای تهیه شده در سایر آزمایشات در شرایط خنثی (pH=۷) مورد آزمایش قرار گرفته اند. مطابق شکل (۴) نتایج بدست آمده بیانگر تاثیر pH بر تغییر ویسکوزیته با تغییر نرخ برشی است. با افزایش pH از ۵/۵ تا ۷/۱ ویسکوزیته سیال کمی بیشتر شده و پس از آن با افزایش غلظت سود و در pH برابر با ۱۱/۲ ویسکوزیته به شدت کاهش می‌یابد.

اثر تغییر اسیدیته محیط با توجه به اینکه ساختار متورم شده ژل به شدت تابع این پارامتر بوده، یکی از مهم ترین پارامترهای موثر در رفتار رئولوژیکی ژل



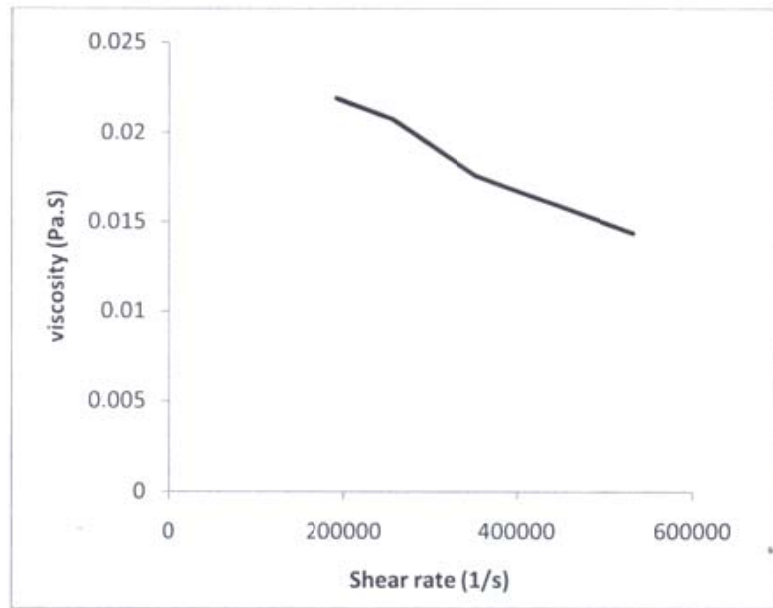
اختلاف دمای ناشی از اتلاف ویسکوز ۲ درجه سانتی گراد خواهد بود. تغییر دمایی در این ناحیه با توجه به متناسب بودن نمایی کاهش ضریب قوام با دما ( $K \propto \exp(-0.01T)$ ) برای غلظت ۰/۲ درصد و عدم وجود تابعیت قابل توجه در تنش تسلیم ( $\tau_0$ ) و شاخص رفتار جریان ( $n$ ) با دما [26]، منجر به تغییر ویسکوزیته جریان به مقدار ۱/۹۸ درصد خواهد شد. البته باید گفت تعیین میزان دقیق اثر اتلاف ویسکوز بر نتایج ویسکومتری لوله موئینه نیاز به آزمایشات و محاسبات دقیق تر دارد.

**اثرات الاستیسیته.** رئومتری تناوبی بر روی دو نمونه ۰/۵ درصد و ۰/۲ درصد کربوپول و نمونه محلول متیل سلولز ۴ درصد انجام شد. در شکل‌های (۶ و ۷) نتایج رئومتری روی نمونه‌های ژل کربوپول و محلول متیل سلولز نشان داده شده است. نتایج رئومتری تناوبی نمونه‌های ژلی نشانگر رفتار نسبتاً ضعیف ویسکوالاستیک تا سرعت زاویه ای ۱۰۰ 1/s است. این موضوع در رفتار تابعیت تانژانت اتلاف ژلهای کربوپول با فرکانس چرخش در محدوده کوچکتر از ۱۰۰ 1/s واضحتر است. مقدار زاویه  $\delta$  در این محدوده برای ژل کربوپول ۰/۲ درصد تقریباً ثابت و برابر ۱۱ درجه و برای ژل ۰/۵ درصد ۶ درجه است. ولی محلول متیل سلولز با تغییر فرکانس دارای خواص نسبتاً شدیدتر ویسکوالاستیک بوده و دارای نقطه تقاطع بین مدول‌ها می باشد که می توان از روی این نقطه، زمان بحرانی در مدل ماکسول را تعیین نمود [18]. منطقه ماکسول این نوع محلول‌ها تا فرکانس ۱۰ 1/s است که بزرگترین زمان آسودگی (Relaxation Time) آن ۰/۱ ثانیه است [18]. مقدار زاویه  $\delta$  نیز در محدوده فرکانس کمتر از ۱۰۰ 1/s بین ۸ تا ۸۵ درجه تغییر می نماید.

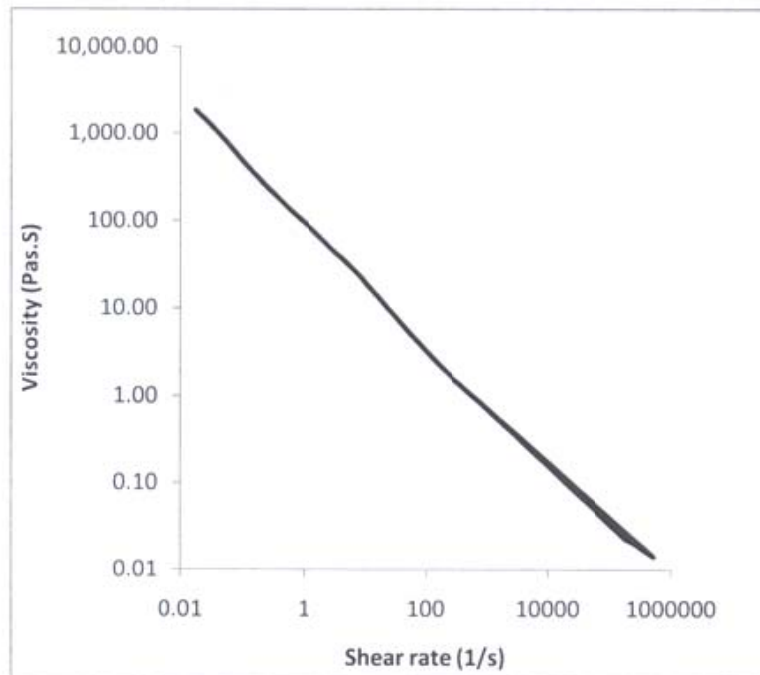
شده [7] در ساختار اولیه محلول آب و کربوپول، محیط اسیدی است و ساختار پلیمر در حال تورم، سوزنی و کاملاً تصادفی است و شبکه متورم شکل نگرفته است. برای محیط اسیدی در نرخ برشی‌های کم، ویسکوزیته در مقایسه با شرایط بازی بیشتر است. لازم به ذکر است که در محیط بازی شبکه ژل دچار شکست می شود.

**رئومتری ژل در نرخ برشی بالا.** نتایج رئومتری لوله موئینه برای ژل ۰/۲ درصد کربوپول در چهار فشار تزریق با استفاده از رئومتری لوله موئینه مطابق شکل (۵) بدست آمد. رئومتری در فشارهای تزریق ۷ تا ۱۵ بار انجام شد. در این فشار تزریق، نرخ برشی در محدوده ۱۹۰۰۰۰ تا ۶۰۰۰۰۰ 1/s تغییر می نماید. بررسی رفتار این سیال در این شرایط برای تحلیل شرایط فرآیندی نرخ برشی بالا از اهمیت بالایی برخوردار است. هر تست ۲ بار تکرار گردید که نتایج از تکرار پذیری مناسبی برخوردار بود. در شکل (الف - ۵) رابطه تنش برشی و ویسکوزیته که با استفاده از رئومتری لوله موئینه بدست آمده است نشان داده شده است. در شکل (ب - ۵) ترکیب نتایج رئومتری چرخشی و رئومتری لوله موئینه نشان داده شده است که نشان دهنده پیوستگی بین نتایج در دو ناحیه متفاوت نرخ برشی است. مطابق شکل (۵-ب) نتایج ویسکومتری در نرخ برشی بالا در امتداد نتایج ثبت شده در نرخ برشی کمتر از ۱۰۰۰ 1/s است. با توجه به نرخ برشی بسیار بالای اعمال شده به سیال مدل رئولوژیکی توانی با ثوابت  $n=0.52$  و  $K=4/01$  Pa.S0.52 قابل برازش است.

لازم به ذکر است در روابط ۱ و ۲ اصلاح ناشی از رخداد اتلاف ویسکوز (Viscous Dissipation) لحاظ نشده است. با توجه به فرآیند حرکت سیال در لوله موئینه و روابط تحلیلی موجود [26-28] حداکثر

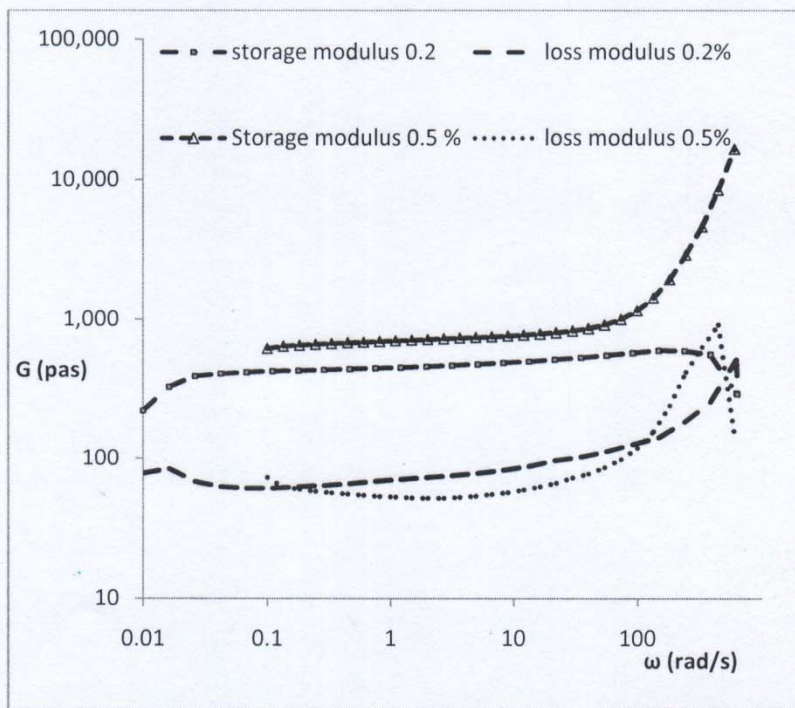


(الف)

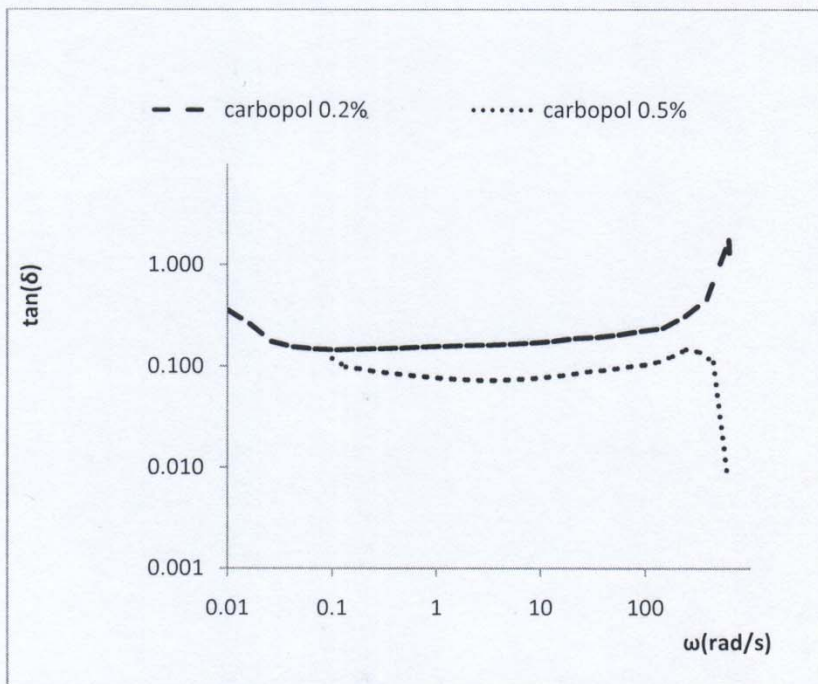


(ب)

شکل ۵ نتایج رئومتری ژل کربوپول ۰/۲ درصد الف) رئومتری لوله موئینه ، ب) ترکیب نتایج رئومتری لوله ای و چرخشی

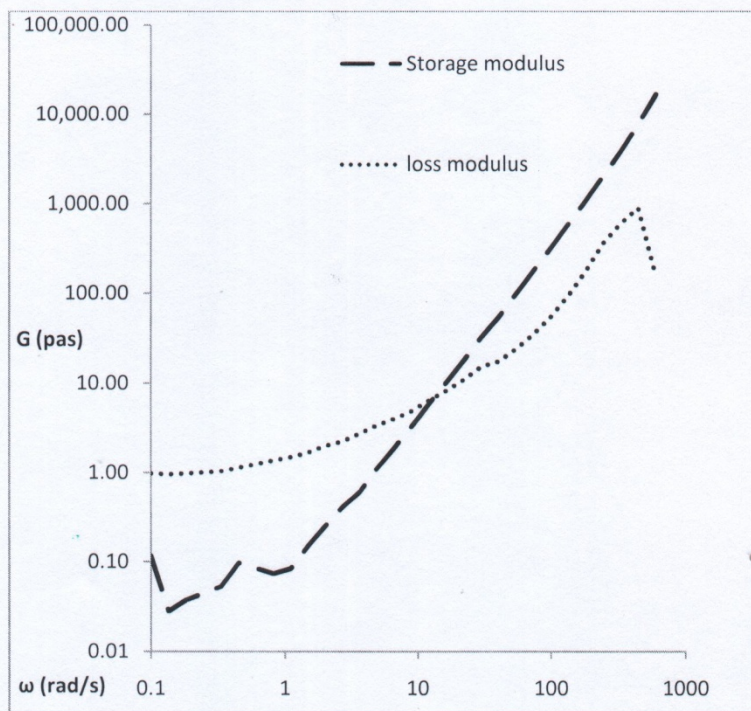


(الف)

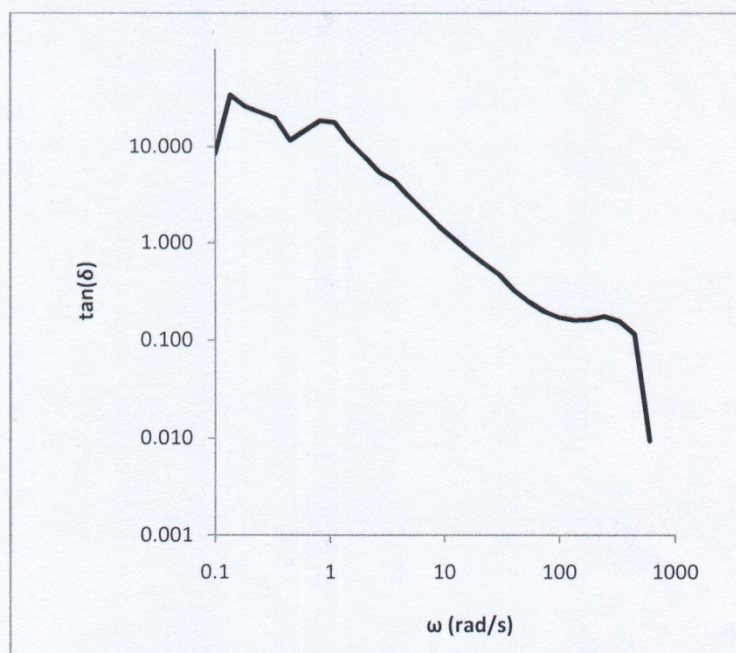


(ب)

شکل ۶ نتایج رئومترى تناوبى ژلهای کربوپول الف) تابعیت مدولها و فرکانس ب) تابعیت اختلاف فاز (تانزانة اتلاف) و فرکانس



(الف)



(ب)

شکل ۷ نتایج رئومتری تناوبی محلول آب-متیل سلولز ۴ درصد  
 الف) تابعیت مدولها و فرکانس ب) تابعیت اختلاف فاز (تانژانت اتلاف) و فرکانس

ترکیب درصد ژل کننده از ۰/۲ به ۰/۵ درصد، مقدار صلبیت ژلی نیز ۷۷ درصد افزایش می یابد (از ۳۲۲ پاسکال به ۵۶۹) در صورتی که مقدار این پارامتر برای محلول متیل سلولز بسیار کمتر است (۲/۵ پاسکال). از این پارامتر می توان به عنوان یک شاخص برای استحکام ساختاری ژلهای مختلف استفاده نمود. پارامتر صلبیت ژلها با برون یابی مقدار مدول ذخیره در فرکانس صفر برای ژلهای کربوپول و محلول متیل سلولز مطابق معادله (۷) بدست آمده است.

### نتیجه گیری

در این مقاله رفتار رئولوژیکی ژلهای کربوپول ۹۴۰ در غلظتهای مختلف بررسی شده است. مشخص شد که ژل کربوپول با غلظت ۰/۱ درصد دارای ساختار کامل ژلی نبوده و مدل رئولوژیکی آن از مدل دارای تنش تسلیم نظیر هرشل بالکلی برای ژلها پیروی نمی نماید. برای غلظتهای بالاتر رفتار ویسکوپلاستیک کامل مشاهده می شود و با افزایش درصد ژل کننده کربوپول، تنش تسلیم و ویسکوزیته سیال افزایش می یابد. حساسیت دمایی ژل کربوپول در دمای ۲۵ تا ۵۰ درجه سانتی گراد بیانگر کاهش ویسکوزیته در نرخهای برشی بالاتر از ۱/s ۰/۰۱ با افزایش دما بود. در نرخهای برشی کم رفتار غیرعادی ژل مربوط به ساختار درهم تنیده در شبکه پلیمری دارای پیوند عرضی می باشد. بررسی اثر pH بر رفتار رئولوژیکی بیانگر افزایش ویسکوزیته در شرایط خنثی و کاهش آن در شرایط اسیدی و بازی بود. این موضوع به ساختار متورم شده حداکثر ژل در شرایط خنثی باز می گردد. نتایج رئومتری لوله موینه بیانگر رفتار شل شوندگی با برش با توان ۰/۵ در محدوده اندازه گیری شده است. بررسی رفتار ویسکوالاستیک ژلهای کربوپول نیز بیانگر رفتار ویسکوالاستیک ضعیف در محدوده فرکانس کمتر از ۱/s ۱۰۰ است.

یکی از معتبرترین تعاریف برای ژل به این موضوع اشاره دارد که این ترکیبات دارای تانژانت اتلاف کمتر از یک هستند [20]. این تعریف در شکل (۶-ب) کاملاً مشهود است و زاویه اختلاف فاز بسیار کوچکتر از ۴۵ درجه است. علاوه بر این تابعیت بسیار کمی در مدولهای ذخیره و اتلاف در فرکانسهای پایین تر از 1/s ۱۰۰ دیده می شود. بعد از این ناحیه ساختار شبکه ماتریسی ژل متورم شده دچار تغییر شده و رفتار ویسکوالاستیک به شکل تابعیت بیشتر مدولهای دوگانه با فرکانس ایجاد می شود. با اضافه شدن درصد ژل کننده در شکل (۶-الف) از ۰/۲ به ۰/۵ مقدار مدول ذخیره نیز بیشتر می شود که این موضوع را می توان به افزایش خواص الاستیک و ایجاد شبکه مستحکم تر ژلی نسبت داد. در خصوص مدولهای اتلاف این موضوع متفاوت است و مدول اتلاف ۰/۲ درصد بزرگتر از مدول اتلاف ۰/۵ درصد است که این موضوع نیز به ساختار ویسکوز و رقیقتر بودن ژل ۰/۲ درصد باز می گردد. در خصوص محلول متیل سلولز با توجه به رفتار ویسکوالاستیک شدید این سیال و وجود دو منطقه ماکسول (قبل از تقاطع مدولها) و منطقه کلونین (بعد از تقاطع مدولها) و زمان آسودگی شکل (۷-الف)، می توان رفتار آنرا با ژلهای کربوپول مقایسه نمود. علاوه بر این رفتار تغییر زاویه اختلاف فاز در نمودار تانژانت اتلاف شکل (۷-ب) می تواند رفتار متفاوت این نوع سیال را با ژلهای کربوپولی بیان نماید. با توجه به رفتار ویسکوز این نوع سیالات و زمان آسودگی در حدود ۰/۱ ثانیه و پیروی از مدل ماکسول در محدوده قبل از تقاطع، این نوع محلولها به پلیمرهای زنده (Living Polymers) نیز معروف هستند. این نوع ترکیبات در صورتی که در اثر تنش بالا دچار شکست ساختاری گردند، قادر خواهند بود تحت شرایط تنش کم یا شرایط استراحت ساختار خود را بازسازی نمایند.

بر اساس معیار صلبیت مشخص می شود که با افزایش

علائم یونانی		فهرست علائم	
$\mu$	ضریب لزجت دینامیکی (Pa.S)	K	ضریب قوام هرشل بالکلی (Pa.S <sup>n</sup> )
$\tau$	تنش برشی (Pa)	n	شاخص رفتار جریان هرشل بالکلی
$\omega$	فرکانس زاویه ای چرخش رئومتر (1/s)	G'	مدول ذخیره (Pa)
$\dot{\gamma}$	نرخ برشی (1/s)	G''	مدول اتلاف (Pa)
		E	صلبیت ژل (Pa)
		D	قطر لوله موئینه (m)
		L	طول لوله موئینه (m)

### مراجع

1. Barry, B.W. and Meyer, M. C., " The rheological properties of carbopol gels I. Continuous shear and creep properties of carbopol gels", Int. J. Pharm., 2, pp. 1-25, (1979).
2. Grieldeglin, M., Chiari, B. and Ribeiro, H., " Rheological characterization of hydrophilic gels", J. Disper. Sci. Technol., 31, pp. 820-825, (2010).
3. Kelessidis, V. and Hatzistamou, V., " Preparation methodology and rheological properties of yield pseudoplastic transparent fluids", J. Disper. Sci. Technol., 32, pp.1-9, (2011).
4. Nae, H.N. and Reichert, W.W., " Rheological properties of lightly crosslinked carboxy copolymers in aqueous solutions", Rheol. Acta, 31, pp. 351-360, (1992).
5. Carnalli, J.O. and Naer, M.S., " The use of dilute solution viscometry to characterize the network properties of carbopol microgels", Colloid Polym. Sci., 270, pp. 183-193, (1992).
6. Hosmani, A.H., " Carbopol and its Pharmaceutical Significance: A Review", Latest Reviews, 4, pp. 1-13, (2006).
7. Curran, S.J., Hayes, R.E. and Afcan, M.C., " Properties of Carbopol solutions as models for yield-stress fluids", J. Food Sci., 67, pp. 176-180, (2002)
8. Hong, J. S. and Cooper-White, J., " Drop formation of Carbopol dispersions yield stress, shear thinning and elastic properties in a flow-focusing microfluidic channel", Korea-Aust. Rheol. J., 21, pp. 269-280, (2009).
9. Baek, G., " Rheological properties of Carbopol containing nanopartilces", J. Rheol., 55, pp. 313-330, (2011).
10. Metz, R. J., Prudhomme, R.K. and Graessley, W.W., " Rheology of concentrated microgel solutions", Rheol. Acta, 27, pp. 531-539, (1988).

11. Gomez, C., Derakhshandeh, B., Hatzikiriakos, S.G. and Bennington, C.P., " Carbopol as a model fluid for studying mixing of pulp fibre suspensions", Chem. Eng. Sci., 65, pp. 1288–1295, (2010).
12. Rudert A. and Schwarze, R., " Experimental and numerical investigation of a viscoplastic Carbopol gel injected into a prototype 3D mold cavity", J. Non-Newton. Fluid, 161, pp 60-68, (2009).
13. Dubash, N. and Frigaard, I.A., " Propagation and stopping of air bubbles in Carbopol solutions", J. Non-Newton. Fluid, 142, pp. 123-134, (2006).
14. Roberts G. and Branes H., " New measurements of the flow-curves for Carbopol dispersions without slip artefacts", Rheol. Acta, vol. 40, pp. 499-503, (2001).
15. Kim, J., Song, J., Lee, E. and Park, S., " Rheological properties and microstructures of Carbopol gel network system", Colloid Polym. Sci., 281, pp. 614-623, (2003).
16. Islam M., Rodriguez-Hornedo N. and Ciotti S., " Rheological characterization of topical carbomer gels neutralized to different pH", Pharmacol. Res., 21, pp. 1192-1199, (2004).
17. Tadros, T. F., " Rheology of Dispersions Principles and Applications", Wiley-VCH. (2010).
18. Barnes, H. A., " A Handbook of Elementary Rheology", Cambrian Printers. (2000).
19. Etemad, S. G., " Design and construction of capillary Rheometer", Iranian Polym. J., 7, pp. 73-78, (1998).
20. Almdal, K., Dyre, J. and Hvidt, S., " Towards a Phenomenological Definition of the Term 'Gel'", Polym. Gels and Networks, 1 pp. 5-17, (1993).
21. Nguyen, Q. and Boger D. V., " Measuring the flow properties of yield stress fluids", Annu. Rev. Fluid Mech., 24, pp. 47-88, (1992).
22. Wan, Nik W. and Ani, F. N., " Rheology of environmental friendly hydraulic fluid: effect of aging period, temperature and shear", Proceedings of the 1st International Conference on Natural Resources Engineering & Technology, Malaysia (2006).
23. Galindo-Rosales, F.J., Rubio Hernández, F.J. and Velázquez, J.F., " Rheological study on the aging process in a polymeric fumed silica suspension", Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 15, (2007).
24. Medina-Torres L., Calderas F. and Alberto Gallegos-Infante, J., " Mechanical properties of ovalbumin gels formed at different conditions of concentration, ionic strength, pH, and aging Time", Food Bioprocess Tech., 3 pp.150–154, (2010).
25. Hakert, H., Eckert, Th. and Mtiller, T., " Rheological and electron microscopic characterization of aqueous carboxymethyl cellulose gels Part I: Rheological aging of aqueous gels of carboxymethyl cellulose in the free acid form (HCMC)", Colloid Polym. Sci., 267, pp. 226-229, (1989).

26. Labsi N., Benkahla Y. K. and Boutra A., " Hydrodynamic and thermal characterization of the flow of a Herschel-Bulkley fluid in a pipe", 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, (2010).
- 27- Nouar C., Lebouche M., " Thermal convection in an annular duct for a thermodependent Herschel-Bulkley fluid", Heat and Mass Transfer, 31, pp. 257-267, (1996).
- 28- Elhweg B. ,Burns I.W. ,Chew Y.M.J. ,Martin P.J. , Russell A.B. and Wilson D.I., "Viscous dissipation and apparent wall slip in capillary rheometry of ice cream", food and bioproducts processing, 87, pp. 266–272 (2009).

Archive of SID