



چکیده

در این پژوهش، شبکه‌سازهای دی‌آکریلاتی بلندزنجیر بر پایه ω, α -دیول‌های خطی تهیه و با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته و زیرقرمز شناسایی شدند. در این میان، پلی‌اتیلن گلیکول دی‌آکریلات ۱۰۰۰ (PEGDA-۱۰۰۰) با بیشترین بازده (۹۹/۵ درصد) تهیه شد و با استفاده از آن، ابرجاذب‌های غیرکامپوزیتی و کامپوزیتی بر پایه پلی‌پتاسیم آکریلات - آکریلیک اسید) - کائولن نیز تهیه شدند. اثر غلظت شبکه‌ساز بر خواص تورمی، رئولوژیکی و گرمایی - مکانیکی این هیدروژل‌ها مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت جذب و نگه‌داری آب به وسیله نمونه‌های کامپوزیتی (حاوی ۳۸ درصد کائولن) بر خلاف انتظار از تورم نمونه‌های غیرکامپوزیتی بیشتر بود (حدود ۶۰۰ g/g). این مشاهده بیشتر به نقش اختلالی کائولن در واکنش پلیمر شدن ارتباط داده شد. دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش درصد شبکه‌ساز و همچنین افزودن جزء معدنی، به ترتیب تا حدود ۱۰ و ۲۸°C افزایش یافت. ساخت این ابرجاذب‌های پتاسیم دار، گام مقدماتی مؤثری در راستای دست‌یابی به ابرجاذب‌های ارزان‌تر و بادوام‌تر در زمینه کاربردهای کشاورزی تلقی می‌شود.

واژه‌های کلیدی

شبکه‌ساز،
ابرجاذب کامپوزیتی،
هیدروژل، کائولن،
پلی‌اتیلن گلیکول دی‌آکریلات

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

k.kabiri@ippi.ac.ir

Long-Chain Diacrylate Crosslinkers and Use of PEG Crosslinks in Poly(potassium acrylate-acrylic acid)/Kaolin Composite Superabsorbents

K. Kabiri*, S. Nafisi, M.J. Zohuriaan-Mehr, and A.A. Yousefi

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box:14965-115, Tehran, Iran

Received 27 December 2008, accepted 4 May 2009

Abstract

Long-chain diacrylate crosslinkers based on linear α, ω -diols were synthesized and characterized using FTIR and ^1H NMR spectroscopy. The highest reaction yield (99.5%) was due to polyethylene glycol diacrylate 1000 (PEGDA-1000). Then, kaolin-containing poly(potassium acrylate-acrylic acid) superabsorbent composites and kaolin-free counterparts were synthesized using PEGDA-1000. The effect of the crosslinker concentration on swelling, rheological and thermo-mechanical properties was investigated. Absorption capacity of the composite hydrogels (having ~38% kaolin) was unexpectedly higher than that of kaolin-free hydrogels. This was attributed to an interfering effect of kaolin during the polymerization. Glass transition temperature was increased with crosslinker concentration enhancement and addition of kaolin up to about 10°C and 28°C, respectively. Making such K-containing superabsorbents may be taken as an effective action to achieve more durable and cheaper superabsorbents for agricultural uses.

Key Words

crosslinker,
composite superabsorbent,
hydrogel, kaolin,
polyethylene glycol diacrylate

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: k.kabiri@ippi.ac.ir

مقدمه

ماهیت و مقدار شبکه‌ساز و هم‌چنین مونومر، ارکان شیمیایی شبکه‌های پلیمری را تشکیل می‌دهند. خواص تورمی هیدروژل به شدت به نوع و مقدار شبکه‌ساز وابسته است [۱]. متداول‌ترین شبکه‌ساز برای سنتز بیشتر هیدروژل‌ها، ترکیب آشنای N,N' -متیلن بیس آکریل آمید (MBA) است. این شبکه‌ساز آکریل آمیدی، به طور گسترده‌ای در تهیه هیدروژل‌های ابرجاذب نیز استفاده شده است [۱،۲]. به تازگی پژوهش‌هایی انجام شده که در خلال آنها ضعف‌های عمده این شبکه‌ساز آشکار شده است [۳،۴].

متیلن بیس آکریل آمید مستعد تخریب آب کافتی به ویژه در شرایط اسیدی است [۳]. اتصالات عرضی ناشی از این شبکه‌ساز، هنگام فرایند خشک کردن هیدروژل به ویژه در هیدروژل‌های حاوی گروه‌های سولفونیک اسید به سهولت تخریب می‌شود و آثار بسیار نامطلوبی بر خواص هیدروژل می‌گذارد که از راه آزمون‌های تورمی (افزایش تورم) و رئولوژیکی (کاهش مدول ذخیره) قابل ردیابی است [۳].

اثر تابش پرتو فرابنفش بر تخریب اتصالات عرضی ابرجاذب پلی (سدیم آکریلات - آکریل آمید) شبکه‌ای شده با متیلن بیس آکریل آمید نیز گزارش شده است [۴]. با آشکار شدن ضعف‌های MBA، توجه به سایر شبکه‌سازها بیشتر شده است، به ویژه آنهایی که از سایر جهت‌ها (مثلاً آب دوستی، سمیت کم و قیمت مناسب) نیز ویژگی‌های مساعدی داشته باشند. شبکه‌سازهای بلندزنجیر به ویژه آنهایی که بر پایه پلی اتیلن گلیکول (PEG) هستند از آن جمله‌اند. زنجیر پلی اتری PEG، ضمن انحلال‌پذیری در آب و زیست‌سازگاری، کاملاً پایدار است. پیوندهای عرضی حاصل از این شبکه‌سازها، بر خلاف MBA، هنگام گرمادهی در هیدروژل‌های بر پایه پلی (۲- آکریل آمیدو-۲- متیل پروپان سولفونیک اسید و پلی (پتاسیم آکریلات - آکرلیک اسید) تخریب نمی‌شود [۳].

هیدروژل‌های کامپوزیتی و نانو کامپوزیتی در دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴،۵]. مواد معدنی نظیر کائولن، مونت موریلونیت، میکا و خاک‌های رس اصلاح شده با نمک‌های آلکیل آمونیوم عموماً برای تهیه این هیدروژل‌ها استفاده شده‌اند [۵-۷].

خواص مکانیکی و استحکام ژل که از ویژگی‌های کاربردی یک هیدروژل است، در نمونه‌های کامپوزیتی و نانو کامپوزیتی به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود یافته است و به علت ارزان بودن جزء معدنی، قیمت محصول نهایی نیز کاهش می‌یابد [۵،۷].

در دو دهه اخیر، هیدروژل‌های ابرجاذب حاوی پتاسیم (که یکی از عناصر اصلی تغذیه گیاه است) در زمینه‌های مختلف کشاورزی، به ویژه در مناطق خشک مانند ایران، توجه روزافزونی را به خود جلب کرده‌اند

[۱]. در این میان، ادامه حدود دو دهه پژوهش مستمر در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران برای ساخت و بهینه‌سازی این مواد در مقیاس آزمایشگاهی و تولید صنعتی، ارزیابی اثر آنها را در طرح‌های متعدد کشاورزی [۸] معلوم کرده است. در کنار همه مزایا، بزرگ‌ترین عیب ابرجاذب‌های کشاورزی، گرانی آنهاست. از این رو، مصرف آنها در سطح هکتار (مثلاً برای کشت محصولات راه‌بردی مانند گندم، ذرت و سویا) از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست. هدف اصلی این پژوهش، برداشتن گامی در جهت تهیه ابرجاذب‌های کارآمدتر (بادوام‌تر و به مراتب ارزان‌تر) از انواع کنونی است.

ابرجاذب‌های کامپوزیتی به طور عمومی با استفاده از شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل آمید تهیه و مطالعه شده‌اند. شبکه‌سازهای بلند زنجیر، فقط در موارد بسیار نادر در تهیه هیدروژل‌های کامپوزیتی و غیر کامپوزیتی استفاده شده‌اند. در مقاله حاضر، تهیه شماری از شبکه‌سازهای بلند زنجیر بر پایه دیول‌های خطی انتهایی (ω, α -دیول‌ها) و پلی اتیلن گلیکول‌ها گزارش می‌شود. هم‌چنین، هیدروژل‌های کامپوزیتی بر پایه پلی (پتاسیم آکریلات - آکرلیک اسید) - کائولن تهیه و خواص تورمی، مکانیکی و رئولوژیکی آنها مطالعه شده است.

تجربی

مواد

آکرلیک اسید از شرکت BASF و کائولن (نوع KSP، دارای اندازه ذرات کوچک‌تر از $5 \mu\text{m}$) از شرکت کائولن خراسان تأمین شد. از تولون، سولفوریک اسید ۹۸-۹۵ درصد، هیدروکینون، ۴،۱- بوتان دیول، ۵،۱- پنتان دیول، ۶،۱- هگزان دیول، ۱۰،۱- دکان دیول، پلی اتیلن گلیکول ۲۰۰ (PEG-۲۰۰)، ۴۰۰ (PEG-۴۰۰) و ۱۰۰۰ (PEG-۱۰۰۰)، پتاسیم هیدروکسید (پتاس)، آمونیوم پرسولفات و سدیم متابی سولفیت استفاده شد که همه محصول شرکت Merck بودند.

دستگاه‌ها

اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی با استفاده از رئومتر نوسانی Paar-Physica مدل MCR300 دارای صفحات موازی در 25°C انجام شد. قطر صفحه 25 mm و فاصله بین آن 3 mm انتخاب شد.

تجزیه گرمایی دینامیکی - مکانیکی (DMTA) با استفاده از دستگاه Polymer Laboratories انجام شد. نمونه به حالت پودر و اندازه ذرات آن مش ۱۰۰-۳۵ بود. آزمایش در دمای بین 80°C تا 160°C با سرعت

افزایش یافت. پس از اتمام واکنش، محصول لاستیکی به قطعات کوچک‌تر بریده و در گرم‌خانه با دمای 70°C به مدت ۲۴ h قرار گرفت. سپس، نمونه‌های خشک شده به کمک آسیاب چکشی خرد و دانه‌بندی شدند.

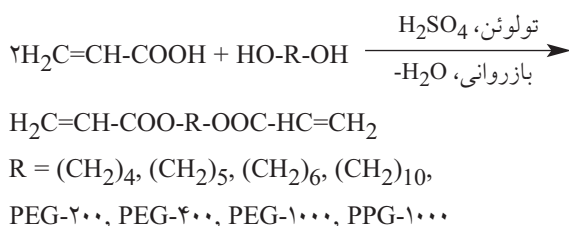
اندازه‌گیری تورم

از روش متداول موسوم به روش کیسه چای [۸، ۵، ۱] برای سنجش ظرفیت تورم نمونه‌های ابرجاذب (اندازه ذرات، مش ۶۰-۴۰) استفاده شد. خطای این روش $\pm 3\%$ درصد معین شده است.

نتایج و بحث

سنتز و شناسایی شبکه‌سازها

شبکه‌سازهای تهیه شده، در واقع دی‌استرهای آلیفاتیک حاصل از واکنش تراکمی کربوکسیلیک اسید (آکریلیک اسید) و الکل دوعاملی (دیول‌های مختلف) در مجاورت کاتالیزور اسیدی (سولفوریک اسید) هستند. استری شدن، واکنشی تعادلی است و برای این که واکنش به طرف محصول پیش‌رفت کند، آب متراکم شده باید از محیط واکنش خارج شود. این کار به طور معمول از راه ایجاد مخلوط آزنوتروپ آب با یک حلال آلی مناسب (تولون) انجام می‌شود. بدین ترتیب، دی‌استرهای آکریلاتی با بازده زیاد تهیه شدند:



مقادیر دیول، شرایط واکنش و بازده تهیه شبکه‌سازهای دی‌آکریلاتی در جدول ۱ خلاصه شده است.

پس از تهیه و تخلیص دی‌استرهای آکریلاتی، ساختار شیمیایی آنها (به جز دو مورد) به وسیله روش‌های طیف‌سنجی متداول، شناسایی و تأیید شد. در طیف‌های FTIR، پیک شدید و شاخص مربوط به ارتعاش کششی کربونیل استری در حدود $1726-1720\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود (جدول ۱، شکل ۱). ظهور این پیک همراه با ناپدید شدن کامل پیک پهن و شدید مربوط به OH الکلی، دال بر انجام کامل واکنش است. در

گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و بسامد ۱ Hz در شیوه خمشی انجام شد. طیف‌های $^1\text{H NMR}$ در حلال CDCl_3 و استاندارد داخلی TMS به کمک دستگاه Jeol JMX 60 SI و Bruker H NMR 500 MHz برداشت شد.

روش‌ها

سنتز شبکه‌سازها

روش کلی سنتز شبکه‌سازها به طور خلاصه به شرح زیر بود [۹، ۱۰]: در بالن دو دهانه ۲۵۰ mL، مقدار ۱ mol دیول مورد نظر، ۱۰۰ mL حلال تولون و هیدروکینون (به مقدار ۱ درصد وزنی آکریلیک اسید) افزوده و ۲/۱ mol آکریلیک اسید تقطیر شده و مقدار لازم سولفوریک اسید به آن اضافه شد. سپس، بالن به مبرد حباب‌دار و تله دین - استارک (به ظرفیت ۱۴/۵ mL) متصل شد و در حمام روغن روی صفحه داغ در دمای 135°C ، گرمادهی و محلول بازروانی شد. مقدار آب متراکم و جمع شده در تله دین - استارک به روش آزنوتروپ، به عنوان معیاری از پیش‌رفت واکنش در نظر گرفته شد. سپس، مخلوط با محلول سود خنثی و پس از جدا کردن لایه آلی (حاوی حلال و محصول) باقی‌جاکننده جدا شد. رطوبت یا قطره‌های بسیار ریز آب پراکنده در آن، به کمک سدیم کربنات خشک خارج شد. مایع حاصل در حلال تقطیر شد، تا محصول واکنش (در دمای محیط به شکل مایع گرانبوی رنگ) به دست آید. در شبکه‌سازهای درشت مولکول، محصول با خلوص زیاد در لایه آبی قرار می‌گیرد. سپس، محصول در گرم‌خانه خلاء حاوی سیلیکاژل به مدت ۶ h در دمای $90-100^{\circ}\text{C}$ قرار داده شد تا ماده‌ای بسیار گرانبوی تا نیمه جامد موم‌مانند به دست آید. جدول ۱ مقادیر دیول و شرایط واکنش را نشان می‌دهد.

سنتز هیدروژل‌ها

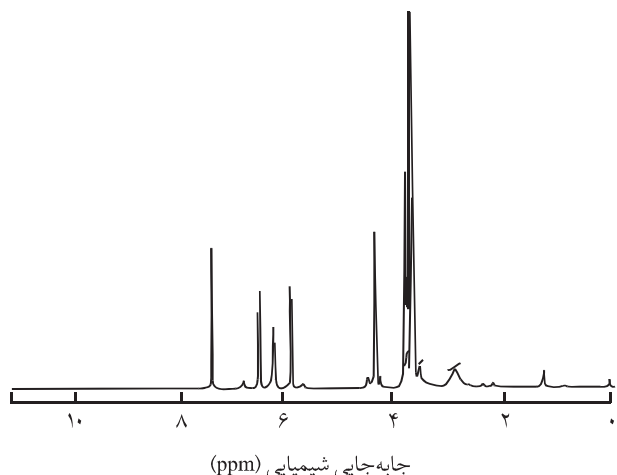
۳۰ g آکریلیک اسید، در حالی که دمای آن به کمک مخلوط آب و یخ در حدود 35°C کنترل می‌شد، به کمک محلول پتاسم هیدروکسید (۲۰/۳ g) پتاس در ۱۷ g آب مقطر) خنثی شد تا محلول جزئی خنثی شده (۷۵ درصد مولی) به دست آید. سپس، طبق مقادیر مندرج در جدول ۲، محلول شبکه‌ساز (در ۲ g آب مقطر) و کائولن به محلول مونومر اضافه شد. سپس، آغازگر (۰/۰۷ g آمونیوم پرسولفات در ۲ g آب مقطر و ۰/۰۶ g سدیم متابی سولفیت در ۲ g آب مقطر) به ترتیب به محلول اضافه شدند (جدول ۲). دما پس از افزودن آغازگر و با پیش‌رفت پلیمر شدن

جدول ۱ - مقادیر دیول و شرایط واکنش برای تهیه شبکه‌سازهای دی‌آکریلاتی و مهم‌ترین مشخصات شناسایی طیفی آنها.

مشخصات طیفی	بازده (%)	درصد کاتالیزور و زمان بازروانی (min)	دیول	شبکه‌ساز دی‌آکریلاتی
FTIR: (کربونیل) 1724 cm^{-1} NMR (ppm): ۶/۴ و ۵/۹ (متیلن اولفینی)، ۶/۱ (متین اولفینی)، ۴/۲ (متیلن متصل به استر)، ۱/۸ (سایر متیلن‌ها)	۹۵/۲	۱۲۰، ۰/۵	۴،۱- بوتان دیول	BDDA
—	۹۵/۲	۱۸۰، ۰/۵	۵،۱- پنتان دیول	PDDA
FTIR: (کربونیل) 1726 cm^{-1} NMR (ppm): ۶/۴ و ۵/۹ (متیلن اولفینی)، ۶/۱ (متین اولفینی)، ۴/۲ (متیلن متصل به استر)، ۱/۵ (سایر متیلن‌ها)	۹۵/۷	۱۸۰، ۰/۵	۶،۱- هگزان دیول	HDDA
—	۹۸/۵	۱۷۰، ۰/۵	۱۰،۱- دکان دیول	DDDA
FTIR: (کربونیل) 1722 cm^{-1} NMR (ppm): ۶/۳۷ و ۵/۷۵ (متیلن اولفینی)، ۶/۱ (متین اولفینی)، ۴/۲ (متیلن متصل به استر)، ۳/۷ (سایر متیلن‌ها)	۹۶/۴	۱۵۰، ۰/۲	PEG ۲۰۰	PEGDA-۲۰۰
FTIR: (کربونیل) 1722 cm^{-1} NMR (ppm): شبیه PEGDA-۲۰۰	۷۷/۹	۱۳۰، ۰/۵	PEG ۴۰۰	PEGDA-۴۰۰
FTIR: (کربونیل) 1722 cm^{-1} NMR (ppm): شبیه PEGDA-۲۰۰	۹۹/۵	۱۵۰، ۰/۵	PEG ۱۰۰۰	PEGDA-۱۰۰۰
FTIR: (کربونیل) 1724 cm^{-1} NMR (ppm): ۶/۳ و ۵/۷ (متیلن اولفینی)، ۶/۱ (متین اولفینی)، ۱/۲ (متیل‌های مجاور استر)، ۱/۰۳ (سایر متیل‌های وسط زنجیر)، ۴/۳ (متیلن متصل به استر)، ۳/۰۷ (متیلن مجاور استر)، ۳/۳ (سایر متیلن‌های وسط زنجیر)، ۴/۹۵ (متین انتهایی متصل به استر)، ۴/۳ (متین مجاور استر)، ۳/۴ (سایر متین‌های وسط زنجیر)	۹۶/۴	۱۷۰، ۰/۵	PPG ۱۰۰۰	PPGDA-۱۰۰۰

پیک کوچکی در ناحیه حدود 3500 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به گروه هیدروکسیل آب است (در طیف‌های NMR نیز، پیک تیزی در حدود $7/3$ ظاهر می‌شود که مربوط به CHCl_3 موجود در حلال CDCl_3 است که بر اثر تبادل پروتون با رطوبت هوا ایجاد شده است). در طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط به دی‌آکریلات‌های مبتنی بر PEG، افزون بر پیک‌های مربوط به پروتون‌های آکریلاتی با جفت شدن‌های مشخصه خود در نواحی $5/75$ ، $6/1$ و $6/37$ ppm، پیک‌های گروه‌های متیلنی که به طور مستقیم به اکسیژن استری متصل‌اند، واپوشیده شده و در ناحیه $4/2$ ppm ظاهر می‌شوند. پیک‌های متیلن انتهایی متصل به اکسیژن اتری

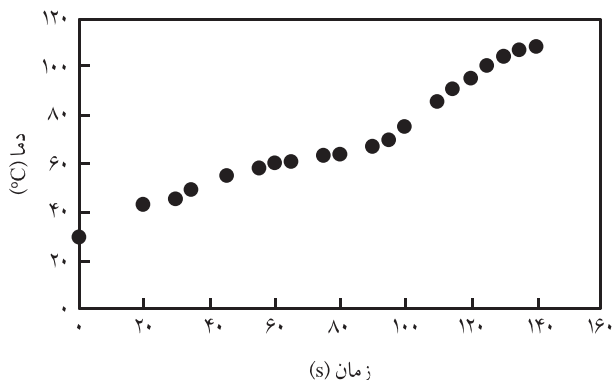
طیف‌های $^1\text{H NMR}$ نیز پیک‌های مورد انتظار در ساختار دی‌استر ظاهر شدند و پیک مربوط به پروتون اسیدی در بالای 10 ppm مشاهده نشد (جدول ۱، شکل ۲) که مؤید ساختار مورد نظر برای هر ترکیب و خلوص زیاد آنهاست. شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب نمونه‌ای از طیف‌های FTIR و $^1\text{H NMR}$ (مربوط به پلی‌اتیلن گلیکول دی‌آکریلات 1000) را نشان می‌دهد. گفتنی است، فقط شبکه‌سازهای مبتنی بر پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) و پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG) در آب انحلال پذیرند و بقیه در آب حل نمی‌شوند. به دلیل آب دوستی شدید ترکیبات نام‌برده، آنها به سرعت رطوبت هوا را جذب می‌کنند. بنابراین، در طیف‌های زیر قرمز،



شکل ۲ - طیف $^1\text{H NMR}$ مشتق دی‌آکریلات پلی‌اتیلن گلیکول ۱۰۰۰.

(۶۰s) ادامه می‌یابد. پس از ژل شدن، دما به سرعت با افزایش زمان زیاد می‌شود که پدیده‌ای متداول در پلیمر شدن شبکه‌ای است [۲]. از نقطه ژل شدن به بعد، از مقدار واکنش‌های اختتام به ویژه از راه تسهیم نامتناسب کاسته می‌شود و پلیمر شدن زنجیری در عین شبکه‌ای شدن، با شدت بیشتری ادامه می‌یابد و شبکه رشد می‌کند. در نمونه‌های کامپوزیتی، به طور عمده درصد زیادی از کاتولن (۳۸٪) استفاده شد، تا افزون بر احتمال دستیابی به خواص تورمی و مکانیکی بهتر، به کاهش قیمت تمام شده محصول ابرجاذب نیز منجر شود. زیرا، استفاده از مقادیر اندک مواد معدنی (آن‌طور که متداول‌تر است، مثلاً زیر ۷ درصد)، با این که می‌تواند موجب بهبود قابل ملاحظه خواص مکانیکی شود، اما باعث افت قیمت محصول نمی‌شود و مشکل اصلی، یعنی گرانی محصول، هم چنان باقی می‌ماند.

پیش از بررسی خواص تورمی، نکاتی چند در باره دلایل خنثی سازی



شکل ۳ - نیم‌رخ دما - زمان برای سنتز هیدروژل پلی‌(پتاسیم آکریلات) شبکه‌ای شده با PEGDA-۱۰۰۰.

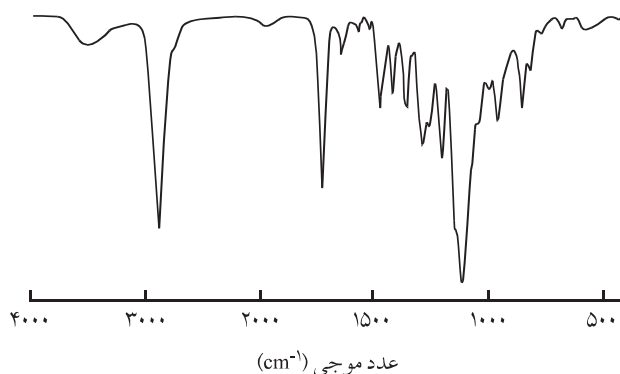
جدول ۲ - مقادیر شبکه‌ساز و کاتولن در تهیه هیدروژل‌های کامپوزیتی و غیر کامپوزیتی بر پایه پلی‌(پتاسیم آکریلات - آکرلیک اسید).

نمونه	شبکه‌ساز ۱۰۰۰-PEGDA (g)	کاتولن (g)
۱-س	۰/۱۵	-
۲-س	۰/۳	-
۳-س	۰/۴۵	-
۴-س	۰/۶	-
۵-س	۰/۱۲	-
۶-س	۰/۲۴	-
۷-س	۰/۳۶	-
۸-س	۰/۴۸	-
۱-ک	۰/۰۲	۳۰
۲-ک	۰/۰۳	۳۰
۳-ک	۰/۰۴۸	۳۰
۴-ک	۰/۰۶	۳۰
۵-ک	۰/۰۸	۳۰
۶-ک	۰/۱۲	۳۰

و پیک‌های سایر متیلن‌های وسط زنجیر نیز به ترتیب در محدوده ۳/۷ و ۳/۶ ppm ظاهر می‌شوند (جدول ۱).

تهیه و خواص هیدروژل‌ها

شکل ۳ رفتار پلیمر شدن را به شکل نیم‌رخ دما - زمان طی سنتز پتاسیم آکریلات - آکرلیک اسید با استفاده از شبکه‌ساز ۱۰۰۰-PEGDA نشان می‌دهد. دو ناحیه متفاوت در این شکل مشاهده می‌شود. دما در ناحیه اول به آرامی با افزایش زمان، زیاد می‌شود. این ناحیه تا مرحله ژل شدن



شکل ۱ - طیف FTIR مشتق دی‌آکریلات پلی‌اتیلن گلیکول ۱۰۰۰.

می‌دهد که حساسیت تورم به غلظت شبکه‌ساز در مقادیر کم شبکه‌ساز بسیار زیاد است. با ازدیاد غلظت شبکه‌ساز، وابستگی تورم به مقدار آن به شدت کاهش می‌یابد و به یک حالت خطی افقی می‌رسد. رفتار نمایی تورم با غلظت شبکه‌ساز در شبکه‌ساز کوچک مولکول متیلن بیس آکریل آمید (MBA) و بوتان دیول دی‌آکریلات (BDDA) در هیدروژل ابرجاذب پلی‌پتاسیم آکریلات گزارش شده است [۲]. نقطه ضعف شبکه‌ساز MBA تخریب آن هنگام خشک شدن هیدروژل در گرم‌خانه به ویژه در دماهای بالاتر از دمای محیط است. به تازگی پایداری شبکه‌ساز بلند زنجیر بر پایه پلی‌اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (PEGDMA) هنگام فرایند خشک شدن نیز بررسی و معلوم شده است که این شبکه‌ساز، هیدروژل‌هایی را با پایداری گرمایی و آب‌کافتی قابل توجهی به دست می‌دهد و دوام بیشتری در مقایسه با هیدروژل‌های حاصل از شبکه‌ساز متداول متیلن بیس آکریل آمید دارد [۳].

تورم در محلول نمکی در کمترین و بیشترین غلظت شبکه‌ساز به ترتیب ۵۸ و ۳۲ g/g است (شکل ۴). کاهش اختلاف فشار اسمزی بین فاز ژل و فاز محلول دلیل این افت تورم زیاد است. این رفتار تابع نوع شبکه‌ساز نیست و در هیدروژل‌های بر پایه آکرلیک اسید با شدت زیاد مشاهده می‌شود [۲]. کاهش وابستگی تورم به غلظت شبکه‌ساز در محلول نمکی با شدت بیشتری مشاهده می‌شود. در غلظت‌های زیاد شبکه‌ساز، تورم در حدود ۳۳ g/g ثابت می‌ماند. به عبارت دیگر می‌توان گفت که تورم، در چگالی‌های شبکه‌ساز زیاد، عملاً مستقل از غلظت شبکه‌ساز می‌شود. رفتار نمایی کاهش شدید تورم به ازای افزایش غلظت شبکه‌ساز و عدم وابستگی ظاهری تورم به غلظت زیاد شبکه‌ساز، پدیده‌ای کاملاً شناخته شده است. تورم شبکه پلیمری، تحت تاثیر چهار عامل عمده است [۸، ۱]:

- نیروهای کشسان شبکه،

- برهم کنش‌های پلیمر-حلال،

- برهم کنش‌های الکتروستاتیک یون‌های مستقر بر زنجیر و

- نیروهای یونی محیط که باعث اختلاف فشار اسمزی بین درون و بیرون شبکه می‌شود.

کاهش شدید تورم به ازای افزایش غلظت شبکه‌ساز، به علت ازدیاد عامل اول (نیروهای کشسان) در ازای بیشتر شدن چگالی شبکه است. اما از یک حد بیشتر، تورم به حالت افقی نزدیک و تقریباً مستقل از غلظت شبکه‌ساز می‌شود. زیرا، عوامل دیگر نیز در حال عمل کردن هستند. زنجیر پلیمر حاوی گروه‌های بسیار آب‌دوست و یونی است، بنابراین هنوز تمایل شدیدی به جذب آب و تورم دارد و اجازه نمی‌دهد تورم بیش از حد کاهش یابد.

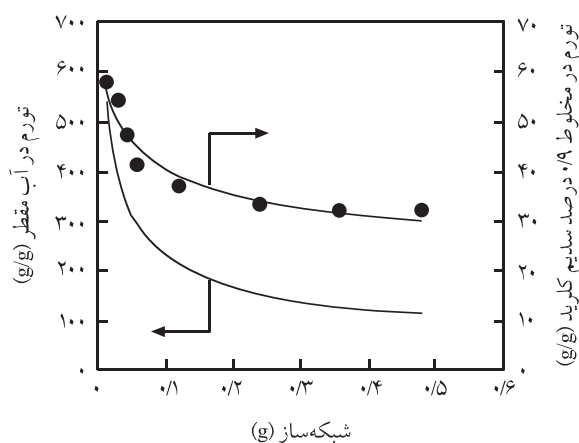
شکل ۵ تورم در هیدروژل‌های کامپوزیتی را بر حسب مقدار

جزیی آکرلیک اسید به وسیله باز و نوع باز مورد استفاده، شایان توجه است. هدف اصلی خنثی کردن آکرلیک اسید با بازهایی نظیر سود یا پتاس، ایجاد قدرت تفکیک گروه‌های عاملی در هیدروژل و ایجاد برهم کنش‌های یونی است که سبب افزایش بسیار زیاد تورم هیدروژل در محیط آبی می‌شود. علت دیگر این است که وجود گروه‌های اسید ضعیف و نمک آن در ساختار هیدروژل، محیط خنثی و بافری (pH=۷) را تأمین و تضمین می‌کند. در این راستا نوع باز، اثری بر خواص تورمی نمی‌گذارد و گزارشی هم در این زمینه مشاهده نشده است.

از دید کاربردی، در کاربردهای کشاورزی ابرجاذب‌ها، مانند پتاسیم یکی از سه ماده غذایی اصلی گیاه است، ابرجاذب افزون بر حفظ آب، در نقش تغذیه‌ای گیاه نیز شرکت می‌کند. بنابراین، به جای سود (که گرچه ارزان‌تر است، اما سدیم موجود در آن باعث افزایش شوری خاک می‌شود و مضر است) از پتاس برای خنثی‌سازی مونومر استفاده می‌شود. در ضمن، جرم اتمی پتاسیم از سدیم بیشتر است. بنابراین در سطح تولید در مقیاس صنعتی، اقتصادی‌تر است. در کاربردهای بهداشتی به علت ارزان‌تر بودن سود، از این ماده برای خنثی‌سازی استفاده می‌شود.

خواص تورمی

شکل ۴ تورم در آب مقطر و محلول نمکی بر حسب مقدار شبکه‌ساز بلند زنجیر PEGDA-۱۰۰۰ را نشان می‌دهد. ظرفیت جذب آب به وسیله محصول به دست آمده با استفاده از کمترین مقدار شبکه‌ساز ۶۰۰ g/g است. تورم با افزایش مقدار شبکه‌ساز به طور نمایی کاهش می‌یابد که رفتاری قابل انتظار و شناخته شده است. این رفتار نشان



شکل ۴ - تغییرات تورم در آب مقطر و محلول نمکی برای ابرجاذب غیر کامپوزیتی تهیه شده با استفاده از شبکه‌ساز PEGDA-۱۰۰۰.

که سبب کاهش تورم می‌شوند غلبه کرده و بر این اثر آنها، به شکل افزایش تورم (در مقایسه با نمونه‌های فاقد خاک رس) ظاهر می‌شود. روند کاهشی غیرنمایی تورم در شکل ۵ را می‌توان با مجموعه همین آثار مختلف در نمونه کامپوزیتی مربوط دانست. در این جا نمودار تورم - غلظت شبکه‌ساز، نه تنها به شکل متداول آن، یعنی نمایی، شبیه نیست و تقریباً خطی است، بلکه شیب آن نیز کند است. گویی عاملی در کار است که در برابر افزایش چگالی شبکه مقاومت می‌کند. این عامل همان است که پیشتر به آن اشاره شد و به نحوی به درصد زیاد ذرات معدنی در محیط واکنش پلیمر شدن مربوط می‌شود.

خواص گرمایی دینامیکی - مکانیکی

گرمانگاشت‌های DMTA برای دو نمونه ابرجاذب غیر کامپوزیتی و یک نمونه کامپوزیتی در شکل ۶ نشان داده شده است. دمای انتقال شیشه‌ای برای نمونه ۲- س که مقدار شبکه‌ساز در آن کم است، 96°C است. افزایش مقدار شبکه‌ساز (نمونه ۸-س) سبب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای به 106°C می‌شود که می‌توان آن را به افزایش چگالی شبکه و در نتیجه کاهش تحرک زنجیرها مربوط دانست.

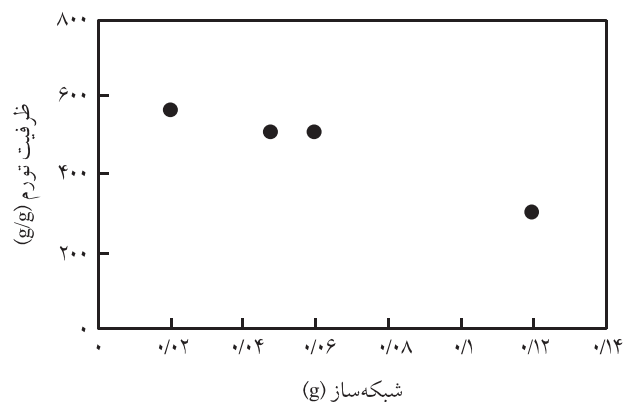
دمای انتقال شیشه‌ای برای نمونه کامپوزیتی ۲- ک، باز هم به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و به 124°C می‌رسد که ۲۸ درجه از نمونه غیر کامپوزیتی متناظر با آن بیشتر است. ذرات معدنی کائولن در ابرجاذب کامپوزیتی می‌تواند سبب کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری شود و در نتیجه دمای انتقال شیشه‌ای، به شدت افزایش می‌یابد. چنین افزایشی در پلیمرهای کامپوزیتی یا نانوکامپوزیتی با استفاده از مواد معدنی گزارش شده است. به عنوان مثال، افزایش 20°C دمای انتقال شیشه‌ای برای اپوکسی رزین - دی‌اتیل تولوئن دی‌آمین در ۵ درصد خاک رس گزارش شده است. علت آن را به دام افتادن زنجیرهای پلیمری بین لایه‌های خاک رس نسبت داده‌اند [۱۱]. اما، بیشتر افزایش دمای انتقال شیشه‌ای در پلیمرهای اپوکسی - آکریلات و یورتان - آکریلات در مجاورت خاک رس را به افزایش چگالی اتصالات عرضی ربط داده‌اند. خاک رس می‌تواند نقش شبکه‌ساز را ایفا کند، در نتیجه چگالی اتصالات عرضی در پلیمر کامپوزیتی افزایش می‌یابد [۱۲]. در پلی (آکریلیک اسید - کائولن)، ایجاد واکنش‌های استری شدن بین گروه‌های هیدروکسیل سطح ذرات کائولن و کربوکسیل آکریلیک اسید [۵] می‌تواند سبب افزایش چگالی اتصالات عرضی و در نتیجه مشاهده افزایش ۲۸ درجه‌ای دمای انتقال شیشه‌ای در مقایسه با نمونه غیر کامپوزیتی همتای آن باشد.

بر اساس شکل ۶- الف، مدول نمونه غیر کامپوزیتی ۲- س در 150°C ،

شبکه‌ساز نشان می‌دهد. در این جا نیز با افزایش مقدار شبکه‌ساز، تورم کاهش می‌یابد و روند این کاهش نمایی نیست. از سوی دیگر، بر خلاف انتظار، نمونه‌های کامپوزیتی در مقایسه با نمونه‌های فاقد خاک رس (شکل ۴) تورم بیشتری دارند. انتظار می‌رفت وجود جزء معدنی، خیلی بیشتر سبب کاهش تورم شود. زیرا، اولاً احتمال انجام واکنش‌های استری شدن بین گروه‌های کربوکسیلیک اسید متعلق به آکریلیک اسید و گروه‌های هیدروکسیل سطح کائولن وجود دارد. بنابراین، ایجاد اتصالات عرضی اضافی باعث کاهش تورم می‌شود. مولفان قبلاً وقوع چنین واکنش‌هایی را به کمک طیف سنجی اثبات کرده‌اند [۵].

ثانیاً مقدار آب دوستی کائولن بسیار کمتر از کوپلیمر آکریلیک اسید و نمک آن است. در نتیجه افزودن مقدار زیادی از آن (۳۸ درصد) به پلیمر باید به کاهش تورم منتهی شود. اما در کنار پدیده‌های پیش گفته، به نظر می‌رسد پدیده سومی نیز وجود دارد که در جهت عکس دو دلیل گفته شده عمل می‌کند و باعث می‌شود تورم در نمونه‌های کامپوزیتی بیشتر از نمونه‌های غیر کامپوزیتی باشد. از آن جا که مقدار کائولن استفاده شده در تهیه این ابرجاذب‌ها بسیار زیاد است، هنگام فرایند پلیمر شدن، کائولن ضمن این که باعث افزایش شدید گرانشی محیط واکنش می‌شود، نقش عامل اختلال را در برابر پیش رفت واکنش ایفا می‌کند (از نفوذ شبکه‌ساز به درون شبکه حین پلیمر شدن جلوگیری می‌کند). در نتیجه مقداری از شبکه‌ساز وارد واکنش نمی‌شود و چگالی اتصالات عرضی، کمتر از همتای غیر کامپوزیتی است.

جذب فیزیکی مولکول‌های عامل شبکه‌ساز بر سطح ذرات کائولن نیز می‌تواند دلیل احتمالی دیگری برای کاهش چگالی شبکه و افزایش تورم باشد. بنابر این، در هیدروژل مطالعه شده در این پژوهش، هر سه پدیده به طور هم زمان روی می‌دهد. ولی عامل سوم بر دو عامل پیشین

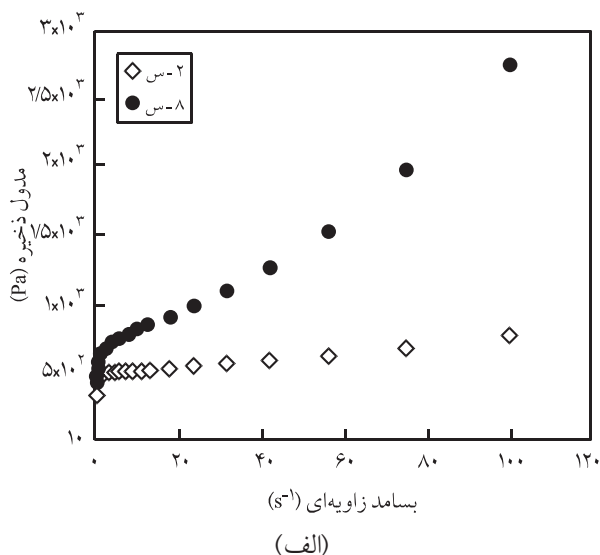


شکل ۵- تغییرات تورم در آب مقطر برای ابرجاذب کامپوزیتی تهیه شده با استفاده از شبکه‌ساز PEGDA-1000.

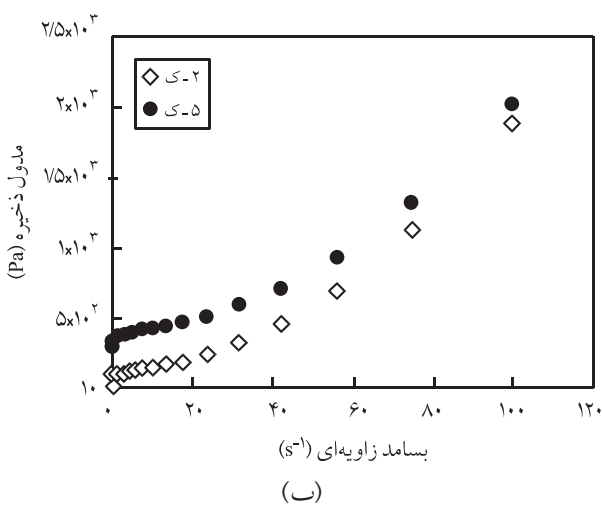
بر این است که افزایش دما، بیشتر باعث تحرک زنجیرها می‌شود (تغییر در انتقال) و اثر قابل توجهی بر تحرک گروه‌های جانبی در این شبکه‌های پلیمری ندارد.

خواص رئولوژیکی

مدول ذخیره بر حسب بسامد زاویه‌ای برای دو نمونه غیر کامپوزیتی با مقادیر مختلف شبکه‌ساز در شکل ۷-الف نشان داده شده است. مدول ذخیره نمونه ۲-س که مقدار شبکه‌ساز کمتری در تهیه آن استفاده شده است، بسیار کمتر از نمونه ۸-س است. به عنوان مثال، مدول ذخیره در بسامد زاویه‌ای 376 s^{-1} برای این دو نمونه به ترتیب 565 Pa و 1090 Pa

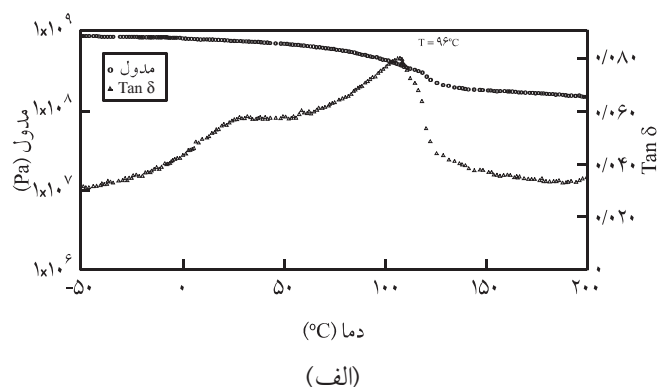


(الف)

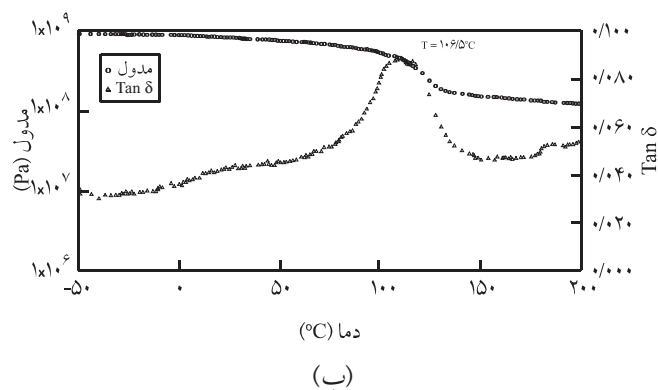


(ب)

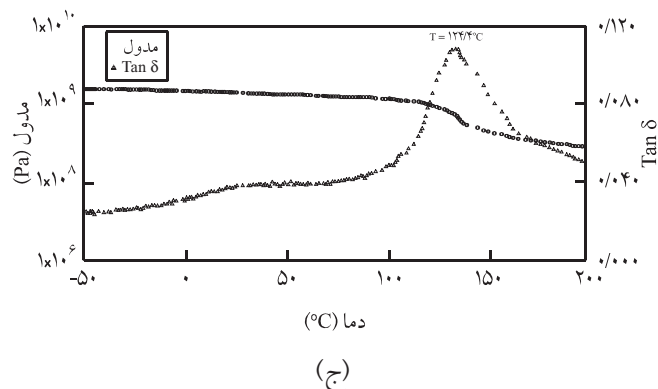
شکل ۷ - مدول ذخیره بر حسب بسامد زاویه‌ای برای نمونه‌های ابرجاذب: (الف) غیر کامپوزیتی و (ب) کامپوزیتی.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۶ - گرم‌انگاشت گرمایی دینامیکی - مکانیکی نمونه‌های مختلف: (الف) نمونه ۲-س، (ب) نمونه ۸-س و (ج) نمونه ۲-ک.

برابر $782 \times 10^8 \text{ Pa}$ است. این مدول، بنا بر دلایل پیش گفته، در نمونه ابرجاذب کامپوزیتی متناظر (شکل ۶-ج)، به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و به $4/41 \times 10^8 \text{ Pa}$ می‌رسد. شایان ذکر است، در نمودارهای $\text{Tan } \delta$ ، افزون بر پیک مربوط به انتقال که در ناحیه حدود دمای انتقال شیشه‌ای ظاهر شده است، پیک کوچکی (مربوط به انتقال واقع در ناحیه دمایی حدود 30°C - 25°C) مربوط به تحرک گروه‌های جانبی کربوکسیلات نیز مشاهده می‌شود که به ازای تغییرات درصد شبکه‌ساز بود یا نبود کاتولن، جابه‌جایی چندانی نشان نمی‌دهد. این مشاهده دال

ابرجاذب‌های پتاسیم‌دار که به طور عمده برای کاربردهای کشاورزی پیش‌بینی شده‌اند:

- به دلیل جای‌گزینی شبکه‌ساز بسیار متداول MBA با نوع بلند زنجیر گفته شده، پایداری و دوام به مراتب بیشتری در شرایط گرمایی و هیدرولیتیکی دارند. این بدان معنی است که این ابرجاذب‌ها در شرایط حاد خاک، ماندگاری بسیار بیشتری دارند.

- به دلیل گنجاندن و جای‌گزینی حدود ۳۸ درصد از اجزای پتروشیمیایی (مونومرهای آکریلی) با یک جزء معدنی بسیار ارزان‌تر (کائولن)، قیمت تمام شده محصول ابرجاذب نهایی به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است.

- این ابرجاذب‌های کامپوزیتی بر خلاف انتظار، ظرفیت جذب بیشتری در مقایسه با همتای غیرکامپوزیتی خود نشان دادند.

- فاقد هر نوع اجزای آکریل‌آمید هستند (بنابراین نسبت به انواع حاوی آکریل‌آمید، حساسیت یونی بیشتری دارند). ساختار آنها که به طور عمده متشکل از پتاسیم آکریلات، آکریلیک اسید و کائولن است، بر اثر تجزیه نهایی در خاک به وسیله ریز موجودات به کربن دی‌اکسید، آب و کائولن تبدیل می‌شود. جزء اندک شبکه‌ساز آنها نیز در خاک اندکی پلی‌اتیلن گلیکول تولید می‌کند که کاملاً زیست‌سازگار است.

ویژگی‌هایی مانند مقایسه حساسیت یونی و جذب زیر بار، از جمله سایر مواردی هستند که در ادامه این طرح باید مورد بررسی قرار گیرند.

قدردانی

از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران به دلیل حمایت‌های مالی و مدیریتی این طرح قدردانی می‌شود.

مراجع

- Zohuriaan-Mehr M.J. and Kabiri K., Superabsorbent Polymer Materials: A Review, *Iran. Polym. J.*, **17**, 451-477, 2008.
- Kabiri K., Omidian H., Hashemi S.A., and Zohuriaan-Mehr M.J., Synthesis of Fast-swelling Superabsorbent Hydrogels: Effect of Crosslinker Type and Concentration on Porosity and Absorption rate, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1341-1348, 2003.
- Kabiri K., Mirzadeh H., and Zohuriaan-Mehr M.J., Undesirable Effects of Heating on Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3420-3430, 2008.
- Li X. and Cui Y., Ultraviolet-induced Decomposition of Acrylic

است. مدول ذخیره با وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی نسبت عکس دارد. افزایش مقدار شبکه‌ساز باعث کاهش وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی و در نتیجه افزایش مدول ذخیره می‌شود.

شکل ۷- ب مدول ذخیره بر حسب بسامد زاویه‌ای را برای نمونه‌های کامپوزیتی نشان می‌دهد. در این جا نیز، با افزایش مقدار شبکه‌ساز از نمونه ۲- ک به ۵- ک مدول ذخیره افزایش می‌یابد. نکته قابل ملاحظه، کمتر بودن مدول ذخیره نمونه کامپوزیتی از نمونه غیرکامپوزیتی متناظر با آن است. به عنوان مثال، مدول ذخیره نمونه ۲- س و ۲- ک در بسامد زاویه‌ای 376 s^{-1} به ترتیب ۵۶۵ و 331 Pa است. به عبارت دیگر، کاهش ۴۲ درصدی مدول ذخیره نمونه کامپوزیتی در مقایسه با نمونه فاقد کائولن مشاهده می‌شود. همان‌طور که پیش‌تر نیز بیان شد، درصد زیاد ذرات معدنی، در پیش‌رفت واکنش پلیمر شدن اختلال ایجاد می‌کند و ضمن افزایش گرانیروی محیط واکنش، می‌تواند موجب کاهش مقدار شبکه‌ساز واکنش کرده شود. در نتیجه وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی متوالی افزایش می‌یابد که به معنای کاهش چگالی شبکه است. کاهش چگالی شبکه منجر به کاهش مدول ذخیره می‌شود.

نتیجه‌گیری

شبکه‌ساز بلند زنجیر پلی‌اتیلن گلیکول دی‌آکریلات (PEGDA-۱۰۰۰) با بازده عالی (۹۹/۵ درصد) به سهولت از اجزای دسترس‌پذیر و ارزان (PEG-۱۰۰۰، آکریلیک اسید و سولفوریک اسید) تهیه شد و در ساخت ابرجاذب‌های غیرکامپوزیتی و کامپوزیتی پلی‌پتاسیم آکریلات - آکریلیک اسید) حاوی کائولن مورد استفاده قرار گرفت. این

Acid-based Superabsorbent Hydrogels Crosslinked with N,N-Methylenebisacrylamide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 3435-3441, 2008.

5. Kabiri K. and Zohuriaan-Mehr M.J., Superabsorbent Hydrogel Composites, *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 438-444, 2003.

6. Haraguchi K., Takenisa T., and Fan S., Effect of Clay Content on the Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N-isopropylacrylamide) and Clay, *Macromolecules*, **35**, 10162-10171, 2002.

7. Zheng Y., Li P., Zhang J., and Wang A., Study on Superabsorbent

- Composite. XVI. Synthesis, Characterization and Swelling Behaviors of Poly(sodium acrylate)/Vermiculite Superabsorbent Composites, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1691-1698, 2007.
8. Zohuriaan-Mehr M.J., *Superabsorbents*, Iran Polymer Society, Tehran, 140, 2006.
 9. Naga Rupa Vani J., Vijayalakshmi V., and Sitaramam Krishnamurti N., Synthesis of Light Coloured Polyethyleneglycol Dimethacrylates, *Pigment Resin Technol.*, **21**, 16-17, 1992.
 10. Schmidt M., Production of Mono- and Diacrylate of Alkanediols, *Ger. (East) DD* 288,592, 1991.
 11. Ratna D., Manoj N.R., Varley R., Singh R.K., Simon R., and Simon G.P., Clay-reinforced Epoxy Nanocomposites, *Polym. Int.*, **52**, 1403-1407, 2003.
 12. Uhl F.M., Davuluri S.P., Wong S.C., and Webster D.C., Organically Modified Montmorillonites in UV Curable Urethane Acrylate Films, *Polymer*, **45**, 6175-6187, 2004.