

اثر تراکم اتصالات عرضی بر سینتیک تورم و نرخ نفوذ حلال در آمیزه‌های لاستیکی

Effect of crosslink density on swelling kinetics and solvent diffusion rate in rubber compounds

چکیده

لاستیک‌ها، بخش قابل توجهی از دنیای بزرگ پلیمرها را تشکیل می‌دهند؛ یکی از نقاط ضعف آمیزه‌های لاستیکی مقاومت تورمی لاستیک‌ها در برابر حلال‌ها است. با قرار گرفتن یک آمیزه‌ی لاستیکی پخت‌شده در معرض حلال، در اثر ورود مولکول‌های حلال به داخل سامانه‌ی ماده، تورم اتفاق خواهد افتاد. تورم در لاستیک‌ها، یک پدیده‌ی فیزیکی از نوع نفوذ کنترل است و تابع چند متغیر بوده که هر کدام به نسبت اثرگذاری خود، سهمی را در پدیده‌ی تورم دارا هستند. میزان تورم تابعیتی از ماهیت شیمیایی پلیمر و حلال دارد. دانش اصلی در زمینه‌ی تورم پلیمرهای شبکه‌ای شده، توسط فلوری و رینز بنیان نهاده شده است؛ ولی معادلات پیشنهادی ایشان، برای موارد صنعتی (حلال‌های مرکب یا آمیزه‌های پلیمری و ...) همچنان جای توسعه‌ی بسیاری دارد. عواملی بسیاری در پدیده‌ی تورم اثر دارند؛ از جمله‌ی این عوامل چگالی اتصالات عرضی لاستیک، پرکننده، حجم آزاد سامانه، ضریب نفوذ حلال، برهم کنش پلیمر و حلال، حجم مولار حلال، دما، زمان و غیره است. اثر سیستم پخت، به صورت عاملی ممانعت‌کننده در برابر نفوذ حلال است. یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر در میزان پدیده‌ی تورم، تراکم اتصالات عرضی بوده و اثری به صورت عامل ممانعت‌کننده در برابر نفوذ حلال و کاهش تورم دارد. ضریب نفوذ، متغیری سینتیکی است و به عنوان معیاری از توانایی نفوذ حلال به داخل سیستم ماده مطرح می‌شود. میزان ضریب نفوذ حلال، در تورم آمیزه‌های لاستیکی، با افزایش تراکم پخت دارای مقداری کاهش است که نهایتاً باعث کاهش میزان تورم می‌شود. هدف این پژوهش، مطالعه‌ی اثر تراکم پخت بر سینتیک تورم و نرخ نفوذ حلال در آمیزه‌های لاستیکی است.

واژگان کلیدی: تورم در لاستیک، تراکم پخت، سینتیک تورم، نرخ نفوذ، ضریب نفوذ حلال

نوع مقاله: مروری

محدثه محمدی^{۱*}، محمدرضا پورحسینی^۱، محمود رضوی‌زاده^۲، محمد خیبری^۳

۱- دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، تهران، ایران

۲- دانشگاه مالک اشتر، پژوهشکده کامپوزیت، تهران، ایران

۳- هیات علمی - گروه علمی پلیمر - مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت - دانشگاه صنعتی مالک اشتر - تهران - ایران

۴- گروه علمی پلیمر - مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت - دانشگاه صنعتی مالک اشتر - تهران - ایران

ایمیل نویسندگان و عهده‌دار مکاتبات:

1- mr_pourhossainy@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱-۰۱-۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱-۰۵-۲۹

مقدمه

پدیده‌ی تورم در آمیزه‌ی لاستیکی پخت‌شده، مبحثی طولانی و یک موضوع فنی مهم است. موضوع تورم، از بافت‌های بیولوژیکی و سامانه‌ی دارورسانی تا قطعاتی نظیر هیدروژل‌ها، غشا، آب‌بند، شلنگ‌های ویژه و غیره کاربرد دارد. با قرارگیری حلال در معرض آمیزه‌ی لاستیکی پخت‌شده، به شرط ورود مولکول‌های حلال به داخل سیستم ماده، نفوذ صورت می‌گیرد و نهایتاً، تورم رخ می‌دهد. تورم در لاستیک‌ها پدیده‌ای فیزیکی و نفوذ کنترل^۱ بوده که تابعیتی از ماهیت شیمیایی پلیمر و حلال دارد [۷-۱]. نمودار تورم، نموداری نمایی از دو بخش سینتیک تورم و ترمودینامیک تورم تشکیل شده است [۲، ۸]. معادله‌ی (۱)، مربوط به میزان تورم در پلیمرهای شبکه‌ای شده است:

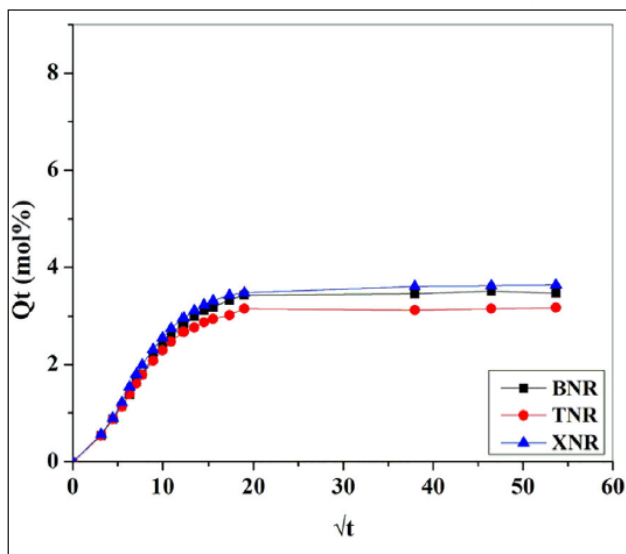
$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = K t^n \rightarrow \log\left(\frac{Q_t}{Q_\infty}\right) = \log K + n \log t \quad (1)$$

معادله‌ی (۱)، نمایانگر معادله‌ی میزان تورم در زمان است. در این رابطه، پارامتر Q_t میزان تورم در زمان t (تورم لحظه‌ای)، Q_∞ تورم تعادلی، K ثابت پلیمر حلال و پارامتر n بیانگر نوع مکانیسم انتقال است [۸]. شکل (۱)، مربوط به نمودار تورم لاستیک طبیعی بدون پرکننده در سه حلال بنزن، تولوئن و زایلن است. پدیده‌ی تورم، ناشی از نفوذ مولکول‌های حلال به داخل سامانه‌ی ماده است. معادله‌ی (۲)، بیان ریاضی مکانیسم نفوذ است:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (2)$$

معادله‌ی (۲)، قانون اول نفوذ (قانون اول نفوذ فیک) است. در این معادله، J شار عبوری حلال، D ضریب نفوذ، ∂C گرادیان غلظت و ∂X فاصله‌ی نفوذ در واحد زمان تعریف می‌شود [۶]. شکل (۲)، طرح‌واره‌ی از نفوذ مولکول‌های حلال

به داخل پلیمر است.



شکل (۱) - نمودار تورم لاستیک طبیعی بدون پرکننده در حلال [۸]. بنزن (BNR)، تولوئن (TNR) و زایلن (XNR)

تورم در آمیزه‌های لاستیکی پخت‌شده، پدیده‌ای چندمتغیره است. عوامل زیادی بر میزان تورم اثرگذار هستند که در این میان می‌توان به ساختار لاستیک، پرکننده، حجم آزاد، اثرات سیستم پخت، ضریب نفوذ حلال، برهم‌کنش پلیمر و حلال، حجم واندروالسی، دما و زمان و غیره اشاره کرد؛ که بخشی از این عوامل به صورت عاملی کمک‌کننده در میزان تورم و بخشی دیگر به صورت عاملی ممانعت‌کننده و باعث کاهش میزان تورم می‌شوند [۱-۱۴]. در نهایت، میزان تورم تعادلی^۲، وابسته به تساوی اثرات عوامل کمک‌کننده و ممانعت‌کننده در برابر تورم است [۷]. هدف این مقاله، مروری بر اثر تراکم اتصالات عرضی بر میزان نرخ نفوذ حلال در یک آمیزه‌ی لاستیکی پخت‌شده است.

تورم در آمیزه‌های لاستیکی پخت‌شده

تورم در اثر جذب حلال، امکان برهم‌کنش با اجزای آمیزه و خروج افزودنی‌هایی نظیر نرم‌کننده، پایدارکننده، پرکننده

1. Diffusion control
2. Equilibrium swelling

نیروهای حلالی، در تغییر انرژی شبکه‌ی الاستیک^۳ و انرژی پخت‌شده، تورم تعادلی که بیشترین میزان تورم است، صورت می‌گیرد؛ زیرا، فشار اسمزی (اختلاف پتانسیل شیمیایی، بین مولکول‌های حلال و پلیمر که منشا حرکت جریان سیال به سمت پلیمر است) وارد بر پلیمر، از طرف حلال، کمتر از نیروهای ممانعت‌کننده‌ی در مقابل نفوذ است [۷, ۱۰].

$$\Delta G = \Delta G_E + \Delta G_m \quad (۴)$$

طبق معادله‌ی (۴)، ΔG انرژی آزاد کل (انرژی گیبس^۵)، ΔG_E انرژی تغییرات شبکه‌ی الاستیک و ΔG_m انرژی اختلاط است [۷].

اثر تراکم اتصالات عرضی بر میزان تورم

میزان تراکم اتصالات عرضی، به‌عنوان معیاری از مناسب بودن میزان شبکه‌ای‌شدن در لاستیک تعریف می‌شود. برای کنترل میزان تورم در یک آمیزه‌ی لاستیکی پخت‌شده، استفاده از سیستم پخت مناسب به جهت کنترل ضریب نفوذ حلال، عاملی مؤثر است [۶, ۱۵]. با افزایش میزان تراکم اتصالات عرضی، بر اساس تئوری رابر الاستیسیته، سفتی زنجیر بیشتر و انعطاف‌پذیری کمتر می‌شود [۱۶]. معادله‌ی (۵)، بیان ریاضی این مطلب است:

$$\nu = \frac{G N_A}{R T} \quad (۵)$$

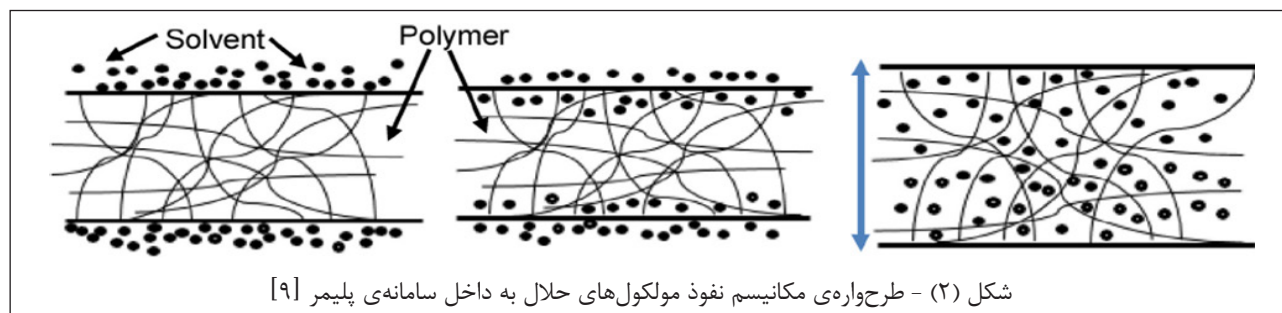
در معادله‌ی (۵)، پارامتر ν چگالی اتصالات عرضی، N_A عدد آووگادرو، R ثابت جهانی گاز و T دما مطلق است [۱۱]. اثر تراکم اتصالات عرضی، بر مبنای چگالی اتصالات عرضی (و یا کاهش میزان متوسط وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی:

و غیره را فراهم می‌کند [۹]. در یک آمیزه‌ی لاستیکی پخت‌شده، تورم تعادلی که بیشترین میزان تورم است، صورت می‌گیرد؛ زیرا، فشار اسمزی (اختلاف پتانسیل شیمیایی، بین مولکول‌های حلال و پلیمر که منشا حرکت جریان سیال به سمت پلیمر است) وارد بر پلیمر، از طرف حلال، کمتر از نیروهای ممانعت‌کننده‌ی در مقابل نفوذ است [۷, ۱۰]. تورم در یک آمیزه‌ی لاستیکی پخت‌شده، به شدت متأثر از پیوندهای عرضی موجود در ساختار ماده (پلیمر) است [۱۱]. به همین دلیل، این مواد در مقابل حلال فقط به نسبت درجه‌ی پیوند عرضی‌شان متورم می‌شوند [۱۲] که باعث افزایش وزن نمونه‌ی لاستیکی، در طی زمان می‌شود [۸, ۹]. اندازه‌گیری میزان تورم، به وسیله‌ی تغییرات وزن نمونه‌ی متورم انجام می‌شود. معادله‌ی (۳)، مربوط به میزان تورم در یک آمیزه‌ی لاستیکی پخت‌شده است:

$$Q = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100 \quad (۳)$$

در معادله‌ی (۳)، Q میزان تورم، W_f وزن آمیزه‌ی لاستیکی پخت‌شده در حالت متورم و W_i وزن اولیه‌ی آمیزه‌ی لاستیکی پخت‌شده است [۸, ۱۳].

کار اصلی در زمینه‌ی تورم پلیمرهای پخت‌شده، توسط فلوری - رینر^۱ کامل شد. بر اساس این معادله، میزان تورم تابعیتی از چگالی اتصالات عرضی^۲ و نیروهای برهم‌کنش پلیمر و حلال دارد [۱۴]. شبکه‌ی الاستیک، در ابتدا همانند یک عاملی ممانعت‌کننده در برابر نفوذ حلال است؛ اما با تأثیر



شکل (۲) - طرح‌واره‌ی مکانیسم نفوذ مولکول‌های حلال به داخل سامانه‌ی پلیمر [۹]

1. Flory-Rehner

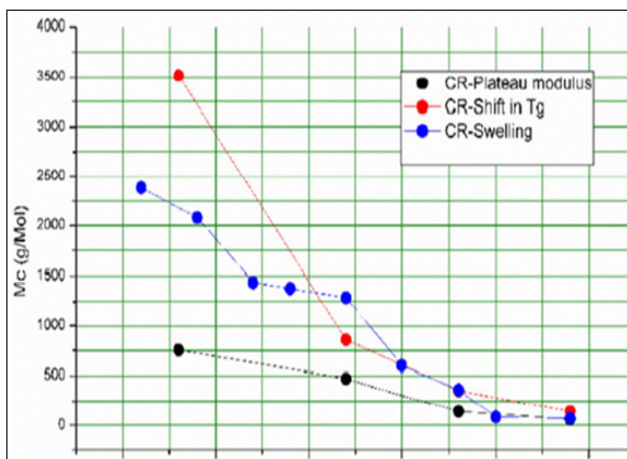
2. Cross-link density (CLD)

3. Elastic energy

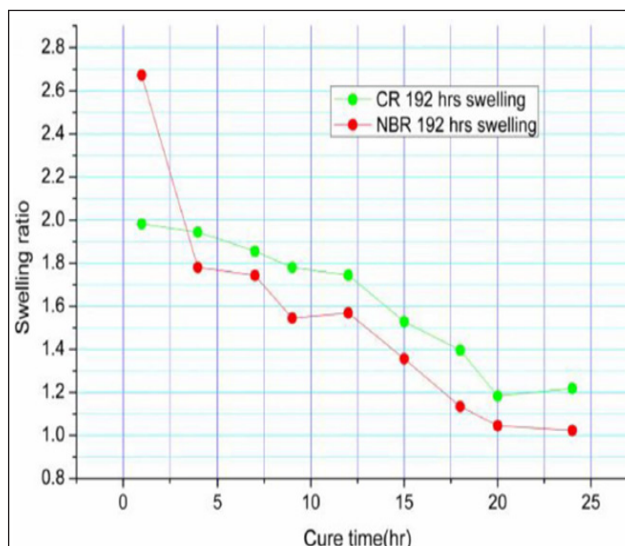
4. Mixing energy

5. Gibbs energy

ϕ عاملیت شبکه‌ی الاستیک، V_{2m} کسر حجمی پلیمر در حالت ژل، V_{2c} کسر حجمی پلیمر شبکه‌ای شده، V_s حجم مولار حلال، ν تعداد محل اتصال، μ مقدار اثر شبکه^۵ و χ برهم‌کنش بین پلیمر و حلال است [۸]. شکل (۴)، بیانگر اثر نرخ پخت آمیزه‌ی لاستیک کلروپرن و لاستیک نیتریل متناسب با میزان تورم است.



شکل (۳) - اثر متوسط وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی بر میزان تورم لاستیک نیتریل و لاستیک کلروپرن در حلال متیل اتیل کتون (MEK) [۴]



شکل (۴) - اثر نرخ پخت لاستیک کلروپرن و لاستیک نیتریل متناسب با میزان تورم [۴]

(Mc)، تعیین کننده‌ی میزان و اندازه‌ی حجم آزاد است [۱۴]. در شکل (۳)، اثر تراکم اتصالات عرضی بر میزان تورم لاستیک نیتریل و کلروپرن در حلال متیل اتریکتون نمایش داده شده است.

متوسط جرم مولکولی بین اتصالات عرضی، با چگالی اتصالات عرضی رابطه‌ای معکوس دارد. معادله‌ی (۶) بیان ریاضی این مطلب است:

$$v = \frac{1}{2Mc} \quad (6)$$

در معادله‌ی (۶)، پارامتر v به‌عنوان چگالی اتصالات عرضی و Mc متوسط جرم مولکولی بین اتصالات عرضی است [۸]. به‌تبع، هر چقدر میزان متوسط جرم مولکولی بین اتصالات عرضی کمتر باشد؛ یعنی تعداد پیوند عرضی بیشتر شده و حجم آزاد کمتری بین شبکه‌ی یک آمیزه‌ی لاستیکی پخت‌شده، وجود خواهد داشت [۷]. معادله‌های (۷) و (۸)، به ترتیب مدل افاین^۱ و فانتوم^۲ برای متوسط وزن مولکولی بین اتصالات عرضی بر طبق معادله‌ی فلوری - رنر بیان می‌کند:

$$Mc (aff) = \frac{-\rho V_s v_{2c}^{\frac{2}{3}} v_{2m}^{\frac{1}{3}} (1 - (\mu|v)) v_{2m}^{\frac{1}{3}}}{\ln(1 - v_{2m}) + \chi (v_{2m})^2 + v_{2m}} \quad (7)$$

$$Mc (ph) = \frac{-\rho V_s v_{2c}^{\frac{2}{3}} v_{2m}^{\frac{1}{3}} (1 - \frac{2}{\phi})}{\ln(1 - v_{2m}) + \chi (v_{2m})^2 + v_{2m}} \quad (8)$$

در معادله‌های (۷) و (۸)، مدل افاین و فانتوم برای شبکه‌ی الاستیک ذکر شده است. در مدل افاین، میزان تغییرات شبکه‌ی الاستیک در مقیاس ریزبینی^۳ و بزرگ‌بینی^۴ به دلیل محدودیت در تحرک زنجیرها باهم برابر هستند؛ اما در مدل فانتوم، با در نظر گرفتن آزادی تحرک بیشتر برای زنجیر پلیمر و شبکه‌ی الاستیک، تأخیری در عکس‌العمل تغییر شکل در فاز ریزبینی و بزرگ‌بینی وجود دارد. پارامترهای مؤثر در این دو معادله، عبارت‌اند از p جرم حجمی پلیمر شبکه‌ای شده،

1. Affine

3. Microscopic

5. Number of effective chain

2. Phantom

4. Macroscopic

اثر ضریب نفوذ بر نرخ جذب حلال

سینتیک تورم، بر مبنای ضریب نفوذ تعریف می‌شود و میزان تورم تابعی از نرخ نفوذ حلال است [۵، ۱۷]؛ که به عنوان پارامتری سینتیکی، از توانایی نفوذ حلال به داخل سیستم ماده مطرح می‌شود. ضریب نفوذ، طبق نظریه‌ی نوسان اینشتین (تحرک مولکولی، وابسته به چگالی مربع حرکت‌های مولکولی دارد. تمایل به تحرک مولکولی، به دلیل وجود انرژی آزاد متناسب با تحرک ناشی می‌شود)، تابع تحرک زنجیره‌های پلیمری است. همچنین، ضریب نفوذ دارای وابستگی به حجم آزاد، پرکننده و ذات پلیمر دارد. توانایی نفوذ مولکول‌های حلال به داخل شبکه‌ی پیوند عرضی پلیمر وابسته به تحرک زنجیره‌های پلیمر، انعطاف‌پذیری پیوندهای عرضی ایجاد شده در اثر پخت و تحرک مولکول‌های حلال که ناشی از وجود فضای لازم برای حرکت است، مربوط می‌شود [۶، ۸، ۱۰]. معادله‌ی (۹)، ضریب نفوذ حلال را به عنوان شیب ناحیه‌ی سنتیک نمودار تورم مطرح می‌کند:

$$D = \pi \left(\frac{h \theta}{4 Q_{\infty}} \right)^2 \quad (9)$$

در رابطه‌ی (۹)، D ضریب نفوذ حلال، h ضخامت، θ شیب خط و Q_{∞} میزان تورم تعادلی است [۸]. میزان نفوذ مولکول‌های حلال، با در نظر گرفتن عدد دارسی^۱ در پلیمرهای شبکه‌ای و بر مبنای اصل انتشار مطرح می‌شود. بر این اساس، انتشار، تابعی از طول مشخصه‌ی در حال عبور مولکول‌های حلال و ضریب نفوذ است. معادله‌ی (۱۰)، بیان ریاضی این مطلب است. در این معادله، پارامتر D به عنوان ضریب نفوذ و L طول مشخصه‌ی عبوری مولکول‌های حلال است [۱۳، ۱۸]:

$$\tau \sim \frac{L^2}{D} \quad (10)$$

ضریب نفوذ، به تحرک مولکول‌های حلال وابسته است. با افزایش چگالی اتصالات عرضی، حجم آزاد و ضریب نفوذ

کاهش یافته و به تبع آن نیز میزان تورم کاهش می‌یابد [۴، ۱۰].

اثر تراکم اتصالات عرضی بر نرخ نفوذ حلال

اولین بار پژوهش‌های رینهارت و پیپاس^۲، سرآغازی برای درک اثر تراکم اتصالات عرضی بر نرخ نفوذ حلال شد. طبق تحقیقات ایشان، با افزایش تراکم اتصالات عرضی (کاهش متوسط وزن مولکولی بین اتصالات عرضی)، میزان جذب حلال کمتر و طبیعتاً میزان تورم در یک ماده‌ی دارای پیوند عرضی، مقدار کاهش خواهد داشت [۱۴]. معادله‌ی (۱۱)، رابطه‌ی پیشنهادی رینهارت و پیپاس برای سلولز شبکه‌ای شده است:

$$\frac{D_{im}}{D_{iw}} = K_1 \left(\frac{Mc - Mc^*}{Mn - Mc^*} \right) \exp \left[- \frac{K_2 r_1^2 l}{V_1 (Q_m - 1)} \right] \quad (11)$$

در معادله‌ی (۱۱)، پارامتر D_{im} ضریب نفوذ حلال به داخل شبکه، D_{iw} ضریب نفوذ حلال (خالص^۳)، Mc متوسط جرم مولکولی بین اتصالات عرضی، Mc^* مقدار حد پایین Mc (کمتر از آن نفوذی صورت نمی‌گیرد)، Mn متوسط وزن مولکولی عددی پلیمر قبل از شبکه‌ای شدن، Q_m تورم تعادلی، V_1 حجم مولی حلال، l طول مشخصه، r_1 شعاع حلال (براساس نظریه هیدرودینامیکی: این تئوری، بر مبنای معادله‌ی استوکس و اینشتین و بر اساس نفوذپذیری استوار است. در این نظریه فرض می‌شود که مولکول‌های حلال شبیه به یک کره سخت با سرعت ثابت در حال حرکت است [۱۹]) و K_1 و K_2 ثوابت مربوط به پلیمر - حلال است [۱۲]. شکل (۵)، اثر افزایش تراکم اتصالات عرضی هیدروژل بر ضریب نفوذ حلال را نشان می‌دهد. در نتیجه با افزایش تراکم اتصالات عرضی، بر اساس تئوری رابر الاستیسیته و کاهش حجم آزاد، مولکول‌های حلال نیازمند اعمال انرژی بیشتری به منظور تغییر در شبکه‌ی الاستیک برای پذیرش خود هستند

1. Darcy number

2. Reinhart and Peppas

3. pure solvent

4. Lower limit of Mc

در رابطه‌ی (۱۴)، V_1 کسر حجمی حلال خالص، V_3 کسر حجمی پلیمر و Q میزان تورم تعادلی است.

$$K_3 = \frac{-2 \Delta E}{Mn R T_f} \quad (15)$$

در رابطه‌ی (۱۵)، ΔE انرژی داخلی، R ثابت جهانی گازها و T_f دمای پلیمر است [۱۲].

اثر تراکم اتصالات عرضی بر میزان حجم آزاد و ضریب نفوذ

حجم آزاد موجود در یک پلیمر شبکه‌ای شده، محل قرارگیری مولکول‌های حلال است. با افزایش تراکم اتصالات عرضی و کاهش حجم آزاد، فضای کمتری در بین زنجیرهای پخت‌شده برای تغییر وضعیت زنجیر به منظور افزایش فضا برای پذیرش ورود حلال به داخل سامانه‌ی پلیمر وجود خواهد داشت. میزان ضریب نفوذ، با کاهش حجم آزاد کاهش می‌یابد و اثری کاهشی بر میزان تورم آمیزه‌ی لاستیک پخت‌شده دارد. این فرضیه بر اساس نظریه‌ی ورنتس و دودا بررسی می‌شود [۵، ۲۰]. معادله‌ی (۱۶) بیان ریاضی این مطلب است:

$$D_{12} = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi\phi_1) \exp\left[\frac{-\omega_1 \hat{V}_1^* - \xi_{12} (1 - \omega_1) \hat{V}_2^*}{(\hat{V}_{FH} \gamma^{-1})}\right] \quad (16)$$

معادله‌ی (۱۶)، نظریه‌ی ورنتس و دودا^۵ در زمینه‌ی حجم آزاد و ضریب نفوذ حلال را بیان می‌کند. در این رابطه، D_{12} ضریب نفوذ حلال به داخل پلیمر، \hat{V}_{FH} حجم حفرات موجود در سیستم، D_0 ضریب نفوذ اولیه، E انرژی لازم برای نفوذ عامل نفوذ کننده، R ثابت جهانی گازها، T دما مطلق، ϕ_1 کسر حجمی نفوذ کننده، γ^{-1} عامل همپوشانی^۶ و دارای مقداری بین (۰ تا ۱) است؛ χ برهم‌کنش (ضریب) فلوری - هاگینز، ξ_{12} حجم مولی مورد نیاز برای نفوذ، ω_1 کسر وزنی نفوذ کننده،

[۱۴، ۱۶]؛ پس در یک انرژی اعمالی یکسان (ضریب نفوذ)، نرخ نفوذ کاهش یافته و نهایتاً میزان تورم، سیری نزولی را خواهد داشت [۵-۸]. شکل (۶)، اثر چگالی اتصالات عرضی (CLD) بر سفتی و میزان تورم را نمایش می‌دهد.

در همین راستا، لوستیگ و پیپاس^۱ با نگاهی جدید بر معادله‌ی رینهارت و پیپاس و با در نظر گرفتن فرض عبور مولکول حلال از بین شبکه‌ی الاستیک (حجم آزاد پویا^۲) و مفهوم ارتباط طولی بین زنجیرهای دارای پیوندهای عرضی^۳ (ξ)، معادله‌ی ذیل را پیشنهاد دادند:

$$\frac{D_{im}}{D_{iw}} = \left(1 - \frac{r_i}{\xi}\right) \exp\left(-Y \left(\frac{\phi}{1-\phi}\right)\right) \quad (12)$$

در رابطه‌ی (۱۲)، ϕ کسر حجمی پلیمر شبکه‌ای شده در حالت ژل و پارامتر Y نسبت حجم بحرانی مورد نیاز برای حرکت مولکول‌های حلال است [۱، ۱۴]. شکل (۷)، طرح‌واره‌ی از اثر حجم آزاد موثر یک پلیمر شبکه‌ای بر نفوذ حلال را نشان می‌دهد.

با پیشرفت در زمینه‌ی تورم پلیمرهای شبکه‌ای، پیپاس و مونیهان^۴ با بازنگری کلی در مورد معادله‌ی پیشنهادی رینهارت و پیپاس، این معادله را برای پلیمرهای شبکه‌ای شده تعمیم دادند؛ که به شرح ذیل است:

$$\frac{D_{im}}{D_{iw}} = f(V_{3s})^{-\frac{3}{4}} \exp[K_3 (Mc - Mn) - \pi r_1^2 L \phi(V)] \quad (13)$$

در رابطه‌ی (۱۳)، V_{3s} کسر حجمی پلیمر در تورم تعادلی (فرایند هم دما)، L طول مشخصه است. پارامترهای $\phi(V)$ میزان حجم آزاد مشارکت کننده در تورم و K_3 ثابت هستند؛ که طبق معادله‌های (۱۴) و (۱۵) محاسبه می‌شوند:

$$\phi(V) = \frac{V_1 - V_3}{(Q-1)V_1^2 + V_1 V_3} \quad (14)$$

1. Luštig and Peppas

2. Dynamic free volume void

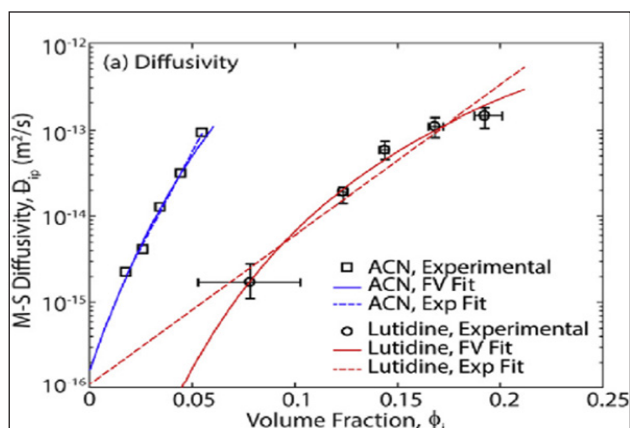
3. correlation length between cross-linking

4. Peppas and Moynihan

5. Vrentas and Duda

6. Overlap factor

آزاد پلی یورتان بر ضریب نفوذ استونیتریل را نشان می دهد. اثر فاصله ی بین دو اتصال عرضی بر ضریب نفوذ استونیتریل را نشان می دهد.

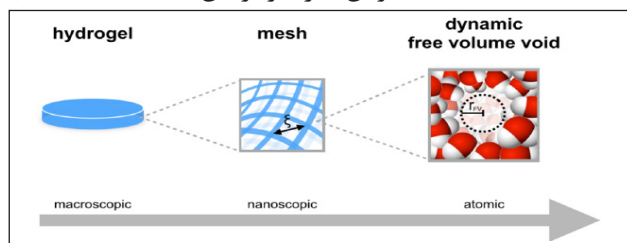


شکل (۸) - اثر حجم آزاد پلی یورتان بر میزان ضریب نفوذ

استونیتریل [۵]

اثر فاصله ی بین دو اتصال عرضی بر ضریب نفوذ محاسبه ی فاصله ی بین دو اتصال عرضی، همیشه امکان پذیر نیست؛ اما، در پلیمرهای ژل شده با استفاده از روش پراکندگی^۲، اندازه ی فاصله ی بین دو اتصال عرضی را می توان محاسبه کرد [۱۰]. به طور کلی، مقیاس محاسبه برای اندازه ی حجم آزاد یک سیستم شبکه ای، توسط ساختارشناسی^۳، بین دو اتصال عرضی صورت می گیرد [۱۴]. ضریب نفوذ، تابعی از اندازه ی فاصله ی بین دو اتصال عرضی، چگالی اتصالات عرضی یا وزن مولکولی متوسط بین دو اتصال عرضی، است [۱]. عرضی بر ضریب نفوذ طبق معادله ی ذیل محاسبه می شود:

معادله ی (۱۸)، با فرض در نظر گرفتن ممانعت شبکه ی

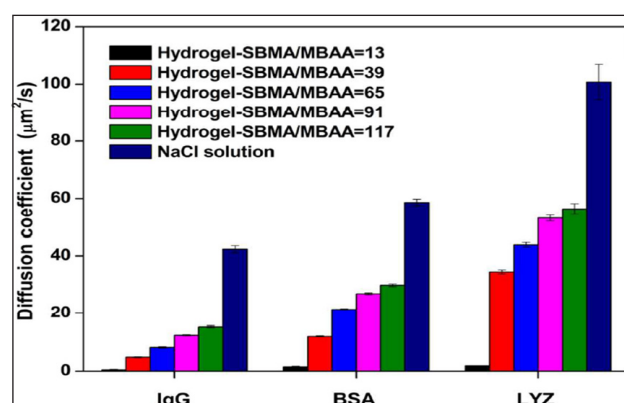


شکل (۹) - طرحواره ی اثر فاصله ی بین دو اتصال عرضی (حجم آزاد)

در تورم [۱]

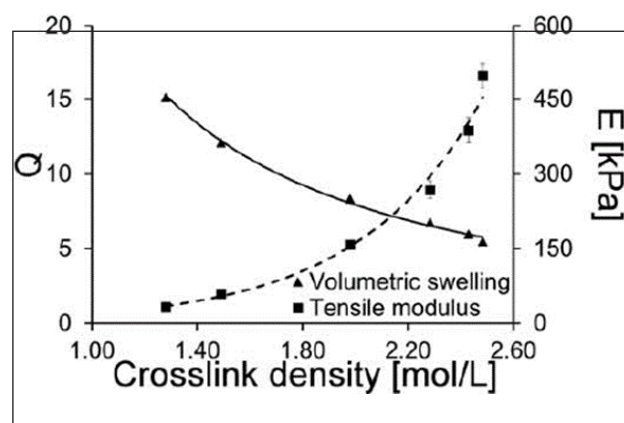
1. Mesh size
2. Scattering methods (SAXS and SANS)
3. Topology

مقدار \bar{V}_1^* بیانگر حجم ویژه ی نفوذکننده و \bar{V}_2^* حجم ویژه ی مونومر است. از این معادله می توان نتیجه گرفت؛ که انرژی لازم برای نفوذ به عنوان تابعی از وجود حفرات موجود (حجم آزاد) در ماده است [۱، ۵، ۲۰]. شکل (۸)، اثر اندازه ی حجم



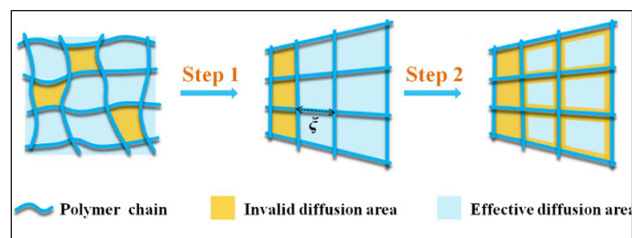
شکل (۵) - اثر تراکم اتصالات عرضی هیدروژل بر میزان ضریب

نفوذ پروتئین محلول [۱۶]



شکل (۶) - اثر چگالی اتصالات عرضی هیدروژل بر میزان سفتی و

تورم در حلال اکریلیل کلرید [۱۵]



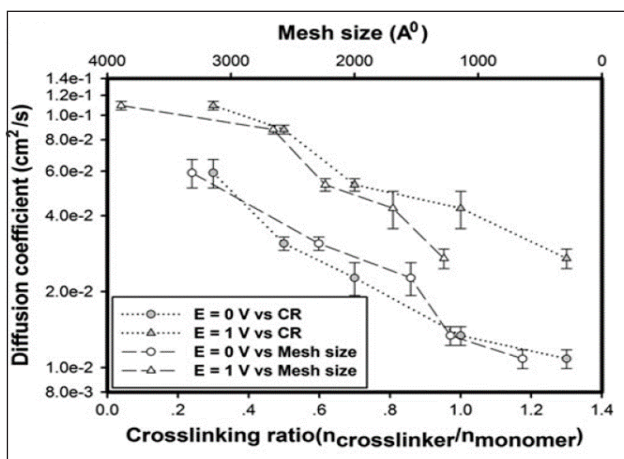
شکل (۷) - طرحواره ی اثر حجم آزاد موثر یک پلیمر شبکه ای بر

نفوذ حلال [۱۶]

در معادله‌ی (۱۹)، پارامتر M وزن مولکولی مونومر، L طول یک واحد مونومر، N_A عدد آووگادرو و v حجم ویژه پلیمر است.

$$r_s = \frac{k_B T}{f \pi \eta D_0} \quad (20)$$

معادله‌ی (۲۰)، اثر شعاع حلال متناسب با تحرک مولکولی حلال را مطرح می‌کند. در این معادله، پارامتر k_B ثابت بولتزمن، T دما، D_0 ضریب نفوذ حلال، η ویسکوزیته‌ی حلال در دمای T و f پارامتر مربوط به حلال است [۱۴]. شکل (۱۰)، مربوط به اثر تراکم اتصالات عرضی هیدروژل بر فاصله‌ی بین



شکل (۱۰) - اثر تراکم اتصالات عرضی هیدروژل بر فاصله‌ی بین دو اتصال عرضی و ضریب نفوذ حلال [۲۱]

شکل (۹)، طرح‌واره‌ی از اثر فاصله‌ی بین دو اتصال عرضی (حجم آزاد) در تورم را نشان می‌دهد. در واقع، فاصله‌ی بین دو اتصال عرضی به صورت انتخابی براساس اندازه‌ی خود در میزان تورم نقش دارد [۱۴]. در معادله‌ی (۱۷)، اثر تراکم پخت مطرح می‌شود:

$$\xi = v^{-\frac{1}{3}} \left[l^2 C_n \left(\frac{2Mc}{M} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

معادله‌ی (۱۷)، پارامتر v کسر حجمی پلیمر پخت‌شده در حالت متورم، C_n نسبت مشخصه، Mc متوسط وزن مولکولی بین دو اتصال عرضی، M وزن مولکولی مونومر و l طول پیوند کربن-کربن است [۱۴، ۱۵]. اثر اندازه‌ی بین دو اتصال عرضی بر ضریب نفوذ طبق معادله‌ی ذیل محاسبه می‌شود:

$$\frac{D}{D_0} = \exp \left[\frac{r_s + r_f}{r_f} \sqrt{v} \right] \quad (18)$$

معادله‌ی (۱۸)، با فرض در نظر گرفتن ممانعت شبکه‌ی الاستیک و زنجیر پلیمر برای نفوذ حلال بیان شده است. در معادله‌ی ذکر شده، پارامتر D_0 و D به ترتیب ضریب نفوذ حلال در حالت خالص و هیدروژل، v کسر حجمی پلیمر در حالت متورم، پارامتر r_s شعاع حلال و r_f شعاع زنجیر پلیمر است؛ که از طریق معادلات (۱۹) و (۲۰) محاسبه می‌شود:

$$r_f = \left(\frac{Mv}{L \pi N_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

جدول (۱) - اثر فاصله‌ی بین دو اتصال عرضی با Mc مختلف و میزان تورم در هیدروژل پلی‌اتیلن گلیکول و در حلال آب [۲۲]

TABLE 1: System Composition and Equilibrated Mesh Size^a

prepolymer	PEG572	PEG1000	PEG1500	PEG2000	PEG3400
n	13	23	34	45	78
cross-linking density(1/n)%	7.69	4.35	2.94	2.22	1.28
equilibrated water content/%	74.7	84.2	85.5	89.9	90.9
polymer volume content/%	25.3	15.8	14.5	10.1	9.1
mesh size/nm	2.28	3.14	3.64	4.47	5.49
number of water molecules per cell	291	855	1353	2636	4984
number of cells	2 × 2 × 2	2 × 2 × 2	2 × 2 × 2	1 × 1 × 1	1 × 1 × 1
simulation box size/nm	4.56	6.28	7.28	4.47	5.49

^a n is the degree of polymerization before cross-linking. Mesh size is a function of n .

نتیجه گیری

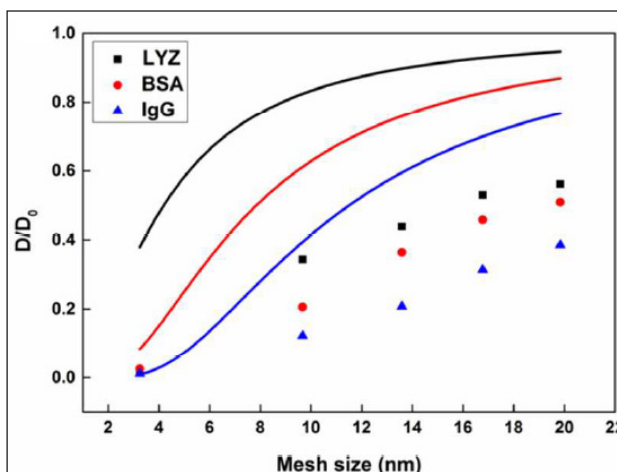
تورم در لاستیک‌ها، یک موضوع فنی مهم است. پدیده‌ی تورم، در کاربرد قطعاتی که در تماس با حلال هستند بسیار حائز اهمیت است. تورم در آمیزه‌های لاستیکی پخت‌شده، در طی گذشت زمان صورت می‌گیرد و در نهایت، باعث افت کارایی قطعه می‌شود. میزان تورم در یک لاستیک پخت‌شده، از طریق متوسط چگالی اتصالات عرضی به‌عنوان عاملی ممانعت‌کننده در برابر تورم بررسی شد. اثر تراکم اتصالات عرضی، به‌عنوان عاملی اثرگذار در برابر تورم آمیزه‌های لاستیکی در مجاورت حلال مورد بررسی قرار گرفت. ضریب نفوذ حلال، به‌عنوان عاملی وابسته به سینتیک و توانایی نفوذ حلال به داخل سیستم پلیمر مطرح شد. بر همین اساس، با استفاده از رابطه‌ی رینهارت و پیاس در تراکم اتصالات عرضی و سرعت نفوذ حلال بررسی می‌شود؛ در ادامه، تجدید نظرهای مبتنی بر این تئوری بررسی و بیانی جدید از عوامل تأثیرگذار بر میزان تورم در یک پلیمر شبکه‌ای مطرح شد. بررسی تراکم اتصالات عرضی، با استفاده از معیار متوسط وزن مولکولی بین اتصالات عرضی و چگالی اتصالات عرضی صورت می‌گیرد؛ که تأثیر بر میزان حجم آزاد پویای سامانه‌ی شبکه‌ای شده داشته و در نهایت، میزان جذب حلال که تابعی از نرخ ضریب نفوذ است را مورد تغییر قرار می‌دهد.

سپاسگزاری IRM

دو اتصال عرضی و ضریب نفوذ حلال است. در نهایت، امسدن^۱ با در نظر گرفتن پژوهش‌های انجام شده در زمینه‌ی حجم آزاد و اثرات پویای آن، نظریه‌ی هیدرودینامیکی، فاصله‌ی بین دو اتصال عرضی، شعاع حلال و زنجیر پلیمر معادله‌ی ذیل را برای اثر تراکم اتصالات عرضی بر ضریب نفوذ حلال ارائه کرد:

$$\frac{D}{D_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{r_{FV}}{r_s}\right) \exp\left[-1\left(\frac{r_s}{r_{FVW}}\right)^3 \left(\frac{\phi}{1-\phi}\right)\right] + \operatorname{erf}\left(\frac{r_{FV}}{r_s}\right) \exp\left[-\pi\left(\frac{r_s+r_f}{\xi+2r_f}\right)^2\right] \quad (21)$$

در معادله‌ی (۲۱)، پارامتر r_{FV} شعاع حجم آزادهای موجود در یک پلیمر شبکه‌ای متورم و r_{FVW} شعاع حجم آزادهای موجود در پلیمر شبکه‌ای متورم‌شده در آب است. شکل (۱۱)، مربوط به فاصله‌ی بین دو اتصال عرضی هیدروژل و میزان ضریب نفوذ بر طبق معادله‌ی امسدن است.



شکل (۱۱) - اثر فاصله‌ی بین دو اتصال عرضی در هیدروژل بر

ضریب نفوذ حلال (طبق معادله‌ی امسدن) [۱۶]

با افزایش تراکم اتصالات عرضی، فاصله‌ی بین دو اتصال عرضی کوچک‌تر شده و شبکه‌ی ماده، به‌عنوان عاملی ممانعت‌کننده عمل می‌کند؛ که منجر به کاهش ضریب نفوذ می‌شود و نهایتاً میزان تورم کمتر خواهد بود. جدول (۱)، اثر تراکم اتصالات عرضی بر فاصله‌ی بین دو اتصال عرضی، ضریب نفوذ حلال و تورم هیدروژل را مقایسه می‌کند.

1. Amsden

مراجع

- Axpe, E., et al., A multiscale model for solute diffusion in hydrogels. *Macromolecules*, 2019. 52(18): p. 6889-6897.
- Liu, M., et al., Anisotropic swelling of elastomers filled with aligned 2D materials. *2D Materials*, 2020. 7(2): p. 025031.
 - Naumova, A., et al., Microscopic state of polymer network chains upon swelling and deformation. *Macromolecules*, 2019. 52(13): p. 5042-5053.
 - Ramasamy, N., et al., Structure-property relationship of highly crosslinked rubber-iron oxide composite based on chloroprene rubber (CR) as well as on nitrile rubber (NBR); a comparative study using different models. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2020. 58(1): p. 59-68.
 - Varady, M.J., et al., Composition-dependent multicomponent diffusivity of 2, 5-lutidine with acetonitrile in polyurethane. *Polymer*, 2019. 180: p. 121697.
 - Wang, X., et al., Effects of solvent molecular structure on diffusion through plasticized poly (vinyl chloride) films. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020. 2(11): p. 4697-4708.
 - Godbole, R.V., et al., Swelling of random copolymer networks in pure and mixed solvents: multi-component Flory-Rehner theory. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017. 121(33): p. 7963-7977.
 - Kaliyathan, A.V., et al., Analysis of diffusion characteristics for aromatic solvents through carbon black filled natural rubber/butadiene rubber blends. *Polymer Composites*, 2021. 42(1): p. 375-396.
 - Balasoorya, W., et al., Induced material degradation of elastomers in harsh environments. *Polymer Testing*, 2018. 69: p. 107-115.
 - Morozova, S., et al., Scattering methods for determining structure and dynamics of polymer gels. *Journal of Applied Physics*, 2021. 129(7): p. 071101.
 - Salimi-Kenari, H., et al., Effects of chain length of the cross-linking agent on rheological and swelling characteristics of dextran hydrogels. *Carbohydrate polymers*, 2018. 181: p. 141-149.
 - Pathania, A., R.K. Arya, and S. Ahuja, Crosslinked polymeric coatings: Preparation, characterization, and diffusion studies. *Progress in Organic Coatings*, 2017. 105: p. 149-162.
 - Bain, E.D., et al., Tough, rapidly swelling thermoplastic elastomer hydrogels for hemorrhage control. *Macromolecules*, 2018. 51(12): p. 4705-4717.
 - Richbourg, N.R. and N.A. Peppas, The swollen polymer network hypothesis: Quantitative models of hydrogel swelling, stiffness, and solute transport. *Progress in Polymer Science*, 2020. 105: p. 101243.
 - Jimenez-Vergara, A.C., et al., An improved correlation to predict molecular weight between crosslinks based on equilibrium degree of swelling of hydrogel networks. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2018. 106(3): p. 1339-1348.
 - Zhou, Y., et al., Establishment of a physical model for solute diffusion in hydrogel: understanding the diffusion of proteins in poly (sulfobetaine methacrylate) hydrogel. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017. 121(4): p. 800-814.
 - Saraydn, D., et al., The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2004. 41(4): p. 419-431.

18. Holmes, D.P., Elasticity and stability of shape-shifting structures. *Current opinion in colloid & interface science*, 2019. 40: p. 118-137.
19. Amsden, B., Solute diffusion within hydrogels. Mechanisms and models. *Macromolecules*, 1998. 31(23): p. 8382-8395.
20. Janes, D.W., et al., Predicting the effects of composition, molecular size and shape, plasticization, and swelling on the diffusion of aromatic additives in block copolymers. *Macromolecules*, 2017. 50(16): p. 6137-6148.
21. Paradee, N., et al., Effects of crosslinking ratio, model drugs, and electric field strength on electrically controlled release for alginate-based hydrogel. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2012. 23(4): p. 999-1010.
22. Wu, Y., S. Joseph, and N. Aluru, Effect of cross-linking on the diffusion of water, ions, and small molecules in hydrogels. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009. 113(11): p. 3512-3520.

IRM