

# مکانیسم انتقال در پلیمرهای شبکه‌ای

## Transport Mechanism in Network Polymers

اردشیر خزایی<sup>۱</sup>، سید مهرداد جلیلیان<sup>۲</sup>، محمد عطایی<sup>۳</sup>، مهدی نکومش حقیقی<sup>۴</sup>

۱- دانشگاه بوعلی سینا همدان، دانشکده علوم؛ ۴۰۳۰۲- مرکز تحقیقات پلیمر ایران

دریافت: ۷۵/۳/۲۲، پذیرش: ۷۵/۱۰/۹

### چکیده

قابلیت نفوذ در پلیمرهای شبکه‌ای به دلیل اهمیت فراوان آن در تولید، فرورش و تبدیلهای شیمیایی پلیمرها در سالهای اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تورم پلیمرهای دارای پیوند عرضی با حلالهای متفاوت یکی از راههای بررسی مکانیسم نفوذ و تغییرات ساختاری حاصل است.

در این مقاله ضمن مطالعه تورم کوپلیمر استیرن-دیوینیل بنزن، سرعت انتقال حلال و درجه تورم که تأثیرپذیر از پارامترهایی چون چگالی پیوندهای عرضی، شعاع وان دروالس و دمای آزمایش است معین شده است. به علاوه، اثر دما بر مکانیسم نفوذ حلال در این کوپلیمر با ارائه مکانیسمهای مختلف انتقال، بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: مکانیسم انتقال، پلیمر شبکه‌ای، تورم، استیرن، دیوینیل بنزن

**Key Words:** transport mechanism, network polymer, swelling, styrene, divinylbenzene

### مقدمه

استفاده از پلیمرهای شبکه‌ای در صنایع الکترونیک، میکرولیتوگرافی، زیست‌شناسی و تصفیه آب نیازمند بررسی چگونگی فرایند انتقال حلال به درون ساختار پلیمر و آثار پارامترهای محیطی بر این فرایند است. خواص پلیمرها نه تنها به نوع اتمهای تشکیل دهنده یک مولکول و نظم و ترتیب مولکولها در فضا، بلکه به فواصل بین آنها نیز وابسته است. انرژی جاذبه بین مولکولی و قابلیت تحرک اجزای تشکیل دهنده ساختار (یا زنجیرها) به این فواصل بستگی دارد که باعث ایجاد فضای اشغال نشده یا حجم آزاد در ساختار پلیمر می‌شود.

فرایند انتقال در پلیمرهای شبکه‌ای یکی از موضوعات مورد بحث در بیست سال گذشته بوده است. نفوذ حلال به درون پلیمرهای شبکه‌ای را می‌توان با بکارگیری نظریه حجم آزاد پلیمرها مورد مطالعه قرار داد، ولی با توجه به اینکه تورم این گونه پلیمرها (بسته به سازگاری ترمودینامیکی حلال و پلیمر) به یک حالت کشسان منجر می‌شود،

بررسی مکانیسمهای دیگر ضرورت پیدا می‌کند [۱].

برخلاف پلیمرهای خطی، پلیمرهای دارای پیوند عرضی در حین متورم شدن در معرض تغییر شکل‌های بسیار کشسان واقع می‌شوند. این نیروهای کشسان، پاسخ زنجیرهای پلیمر در برابر فشار ناشی از تورم اسمزی و تغییر آرایش آنها در اثر نفوذ حلال است. به عبارت دیگر، آسایش درشت‌مولکولها در پدیده انتقال عامل مهم و تعیین کننده سرعت نفوذ حلال است.

اصطلاح آسایش معمولاً برای فرایند برقراری تعادل آماری در یک سیستم فیزیکی یا شیمی فیزیکی بکار می‌رود. سرعت برقراری تعادل به احتمال تبدیل سیستم از یک حالت تعادل به حالت تعادل دیگر مربوط می‌شود. احتمال برقراری تعادل در فرایند تشکیل گروههای مولکولی در فاز مایع (که تحت تأثیر جنبشهای گرمایی قرار دارد) بوسیله قانون بولترمن بیان می‌شود.

واحدهای سازنده زنجیر در ساختارهای پلیمری از نظر اندازه

شده جدا می‌کند و در اکثر مواقع با نزدیک شدن به هسته سرعت پیشروی حلال کاهش می‌یابد. در چنین حالتی، عمق لایه متورم (مقدار حلال جذب شده) متناسب با ریشه دوم زمان است [۶].

فرضیه آسایش کویل‌های پلیمری به عنوان محدودیتی دیگر جهت انتقال حلال به درون شبکه درشت‌مولکول را برای اولین بار آلفری در سال ۱۹۶۶ پیشنهاد کرد [۷].

در مکانیسم غیر فیک (non-Fickian mechanism) یا حالت دوم، غلظت حلال در لایه متورم یکنواخت است و مقدار افزایش جرم حلال در پلیمر بطور خطی با زمان افزایش می‌یابد. عامل کنترل‌کننده سرعت، حرکت زنجیرهای پلیمر در پاسخ به تنش ناشی از تورم اسمزی است و زمان رسیدن به تعادل جدید (زمان آسایش) مدنظر قرار می‌گیرد [۸].

اکثر مدل‌های ارائه شده برای نفوذ به درون ساختار پلیمر، براساس تعادل بین نفوذ حلال و فرایند آسایش زنجیرهای پلیمری است که در این حالت بسته به ماهیت فیزیکی نمونه پلیمر، سرعت پیشروی حلال حد واسط مکانیسم فیک و غیر فیک یا حالت دوم است که آن را انتقال غیر عادی می‌نامند.

اکثر مطالعات و آزمایش‌های تعیین مکانیسم انتقال حلال، به دلیل استفاده گسترده و آسانی تهیه پلی‌استیرن و پلی‌متیل متاکریلات روی این پلیمرها و با حلال‌هایی مانند الکلها و هیدروکربنهای آروماتیک و آلیفاتیک انجام شده است.

هاپفن‌برگ، نیکولاسن، دریولی و همکاران اثر پارامترهای مختلف مانند دما و ساختار حلال را بر پلی‌استیرن با بکارگیری مجموعه‌ای از حلال‌های آلکانی بررسی کرده‌اند [۹-۱۱]. مطالعات نیکولاس نشان می‌دهد که افزایش دما باعث افزایش سرعت نفوذ هگزان‌نرمال در پلی‌استیرن می‌شود.

یوردهای و بیاس اثر چگالی پیوندهای عرضی و اندازه نمونه را بر سرعت جذب سیکلو هگزان در فیلم پلی‌استیرن شبکه‌ای گزارش کرده‌اند [۱۲، ۱۳].

در این مقاله، ضمن مطالعه تورم کوپلیمر استیرن - دی‌وینیل‌بنزن در حلال‌های اتیلن‌دی‌کلرید، متیلن‌کلرید، تولوئن و سیکلو هگزان، اثر دما و پارامترهای متفاوت و مکانیسم‌های نفوذ حلال بر آن بررسی می‌شود.

### تجربیه

قطعات پلی‌استیرن شبکه‌ای به شکل‌های صفحه‌ای و میله‌ای با روش پلیمر شدن توده تهیه شد. بدین منظور، مونومر استیرن از شرکت مرک در فشار ۱۵ mmHg و دمای ۴۰ °C در خلاء تقطیر و با اندازه‌گیری ضریب شکست (n=۱/۵۴۴۴۱) خلوص آن تأیید شد.

برابر با مولکول‌های مواد دارای وزن مولکولی کم است. اگر واحدها به یکدیگر متصل نبودند و تشکیل زنجیر نمی‌دادند، قابلیت تحرک آنها در نتیجه جنبش گرمایی، برابر با قابلیت تحرک مولکول‌های مایع با وزن مولکولی کم بود. ولی، چون این واحدها بطور شیمیایی به یکدیگر پیوند خورده و تشکیل زنجیرهای بلند را داده‌اند، قابلیت تحرک آنها بسیار محدود است و زمان لازم برای تشکیل این زنجیرها، یعنی زمان آسایش واحدها، ۴ تا ۶ مرتبه بزرگتر از زمان آسایش مایعات دارای وزن مولکولی کم است [۲].

در متورم شدن پلیمرها، فرایند نفوذ بدون در نظر گرفتن آسایش زنجیرهای پلیمر تابع قوانین فیک (Fick's laws) است که در آن زمان آسایش بسیار کوچکتر از زمان نفوذ مولکول‌های حلال است.

در سال ۱۹۷۵، ورنستا عدد بدون بعد دبورا (Deborah number) را به منظور تعیین مکانیسم فرایند انتقال حلال در پلیمرهای شبکه‌ای پیشنهاد کرد. عدد دبورا نسبت زمان آسایش را به زمان نفوذ در سیستم پلیمر - حلال بیان می‌کند [۲]. کوچک بودن عدد دبورا نشان‌دهنده سریع بودن فرایند آسایش نسبت به فرایند نفوذ است که در این حالت مکانیسم نفوذ از قوانین فیک پیروی می‌کند.

از آنجا که زمان نفوذ حلال به درون ساختار پلیمر بستگی مستقیم به ابعاد قطعه مورد آزمایش دارد، بنابراین تغییر ضخامت نمونه پلیمر در تعیین عدد دبورا موثر است.

با توجه به اینکه زمان آسایش و ضریب نفوذ حلال هر دو تابعی از دما هستند، تجزیه و تحلیل این اطلاعات بوسیله معادله‌ای نمایی، که درصد حلال جذب شده را به زمان ربط می‌دهد، صورت می‌پذیرد:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (1)$$

که در آن  $M_t$  جرم حلال جذب شده در زمان  $t$  و  $M_\infty$  جرم حلال جذب شده در زمان تعادل بر حسب گرم،  $k$  ثابت وابسته به سیستم و مقدار  $n$  نوع انتقال را مشخص می‌کند:

- انتقال فیک (Fick's transport)،  $n=0/5$

- انتقال حالت دوم (case II transport)،  $n=1$

- انتقال غیر عادی (anomalous transport)،  $0/5 < n < 1$  و

- انتقال ورای حالت دوم (super.case II transport)،  $n > 1$ .

مسلماً ضخامت نمونه، دما و چگالی پیوندهای عرضی در تعیین مکانیسم انتقال (مقدار  $n$ ) موثر است [۴].

قوانین فیک، که تعداد مول‌های انتقال یافته را به ازای واحد زمان در واحد سطح (صفحه عمود بر جهت نفوذ) بیان می‌کند، متناسب با گرادیان یک خاصیت مربوط به سیستم است [۵]. با توجه به قوانین فیک در تورم پلیمرها، یک خط مرزی هسته داخلی پلیمر را از لایه متورم

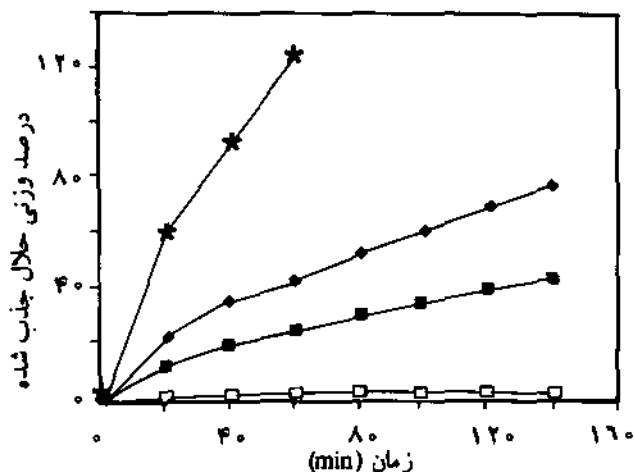
سرعت تورم کوپلیمر با چهار حلال سیکلو هگزان، تولوئن، متیلن کلرید و اتیلن دی کلرید بررسی شد که ویژگیهای آنها در جدول ۱ ارائه شده است [۱۴]. نقش دما در مکانیسم تورم کوپلیمر با حلال اتیلن دی کلرید در دو دمای ۲۰ و ۴۰ °C بررسی و اثر چگالی پیوندهای عرضی پلیمر بر سرعت تورم در حلال تولوئن با مقادیر ۴ و ۸ درصد وزنی دی وینیل بتزن بررسی و معین شد.

### نتایج و بحث

در شکل ۱ درصد وزنی حلال جذب شده در برابر زمان (میزان تورم) برای حلالهای متیلن کلرید، اتیلن دی کلرید، تولوئن و سیکلو هگزان با توجه به معادله ۲ نشان داده شد.

متیلن کلرید دارای سرعت تورم بسیار بالایی نسبت به حلالهای دیگر است، بطوری که در سطح قطعات پس از مدت ۶۰ دقیقه ترک ایجاد می‌شود. با توجه به اختلاف ناچیز پارامتر انحلال پذیری حلالهای متیلن کلرید و اتیلن دی کلرید و برخلاف انتظار، روند تغییرات برای اتیلن دی کلرید بسیار کندتر است، بطوری که پس از گذشت ۴۰ دقیقه از شروع آزمایش درصد جذب حلال اتیلن دی کلرید بوسیله پلیمر تقریباً ۱/۳ متیلن کلرید است. همین استدلال برای حلالهای تولوئن و سیکلو هگزان نیز صادق است. براساس نظریه هایلندبراند چون اختلاف پارامتر انحلال پذیری سیکلو هگزان ( $\sigma = 8/2 \text{ cal/cm}^3$ ) و کوپلیمر استیرن - دی وینیل بتزن ( $\sigma = 9/1 \text{ cal/cm}^3$ ) کمتر از یک واحد است، بنابراین سیکلو هگزان باید حلال خوبی برای پلیمر باشد. ولی، آزمایش نشان می‌دهد سرعت تورم سیکلو هگزان با تولوئن قابل مقایسه نیست. برای توجیه این مسئله، میل ترمودینامیکی حلال - پلیمر یا پارامتر انحلال پذیری ترمودینامیکی ( $\chi$ ) حلالها با پلی استیرن بررسی شد.

همان‌طور که از جدول ۱ پدیداست، پارامتر تداخل سیکلو هگزان و تولوئن به ترتیب ۰/۶ و ۰/۴ است. بنابراین با توجه به نظریه فلوری و هاگیتز هرچه مقدار پارامتر تداخل کوچکتر باشد، حلال از نظر ترمودینامیکی بهتر خواهد بود و این مسئله کاهش سرعت تورم سیکلو هگزان در مقایسه با تولوئن را توجیه می‌کند. با این استدلال سرعت زیاد تورم متیلن کلرید نیز تأیید می‌شود، زیرا پارامتر تداخل متیلن



شکل ۱ - درصد افزایش وزن حلال جذب شده در برابر زمان: (\*) متیلن کلرید، (♦) اتیلن دی کلرید، (■) تولوئن و (□) سیکلو هگزان.

مونومر استیرن به همراه یک درصد وزنی بنزونیل پروکسید از شرکت مرک و مقدار مشخصی دی وینیل بتزن از شرکت فلوکا، که حاوی ۷۸ درصد مخلوط ایزومرهای متا و پارا دی وینیل بتزن و ۲۲ درصد اتیل وینیل بتزن است، مخلوط شد و با روش پلیمر شدن آمپول به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۱۲۵ °C قرار گرفت.

شایان ذکر است که برای بررسی و تعیین مکانیسم نفوذ باید پس از پایان فرایند کوپلیمر شدن، قطعات با نسبت طول و عرض به ضخامت نمونه بیشتر از ۱۰ بریده شوند تا بتوان نفوذ حلال به درون ساختار پلیمر را یک بعدی فرض کرد.

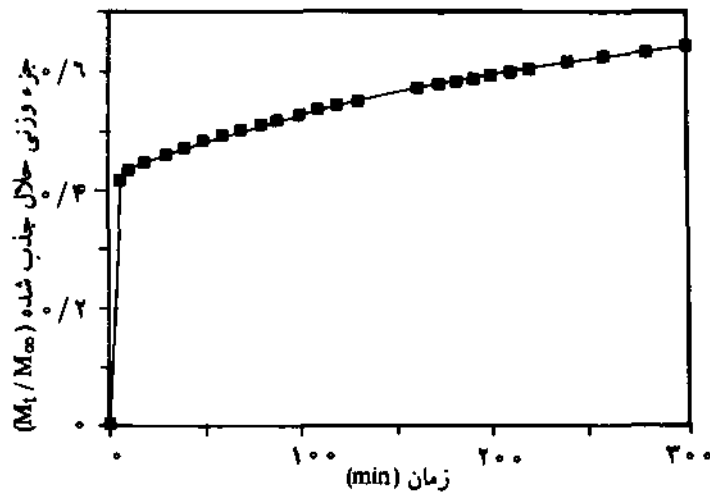
درجه تورم پلیمر را می‌توان بوسیله روشهای وزنی یا حجمی معین کرد. روش وزنی براساس اندازه گیری وزن پلیمر قبل و بعد از آزمایش تورم استوار است:

$$\%W = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن  $m_0$  جرم اولیه نمونه پلیمر و  $m$  جرم نمونه پلیمر در زمان مشخص بر حسب گرم و  $W$  درصد تورم است.

جدول ۱ - ویژگیهای چهار حلال بکار رفته در آزمایشها.

حلال	جرم مولکولی (g/mol)	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	پارامتر انحلال پذیری $\sigma(\text{cal/cm}^3) \times 0/5$	دمای جوش (°C)	پارامتر تداخل ترمودینامیکی حلال پلی استیرن ( $\chi$ )
اتیلن دی کلرید	۹۹	۱/۲۵۵۴	۹/۸	۸۳/۵	۰/۵
متیلن کلرید	۸۵	۱/۳۳۵	۹/۷	۴۰/۱	۰/۴
تولوئن	۹۲	۰/۸۶۶	۸/۹	۱۱۰/۷	۰/۴
سیکلو هگزان	۸۴	۰/۷۷۹	۸/۲	۸۰/۷	۰/۶

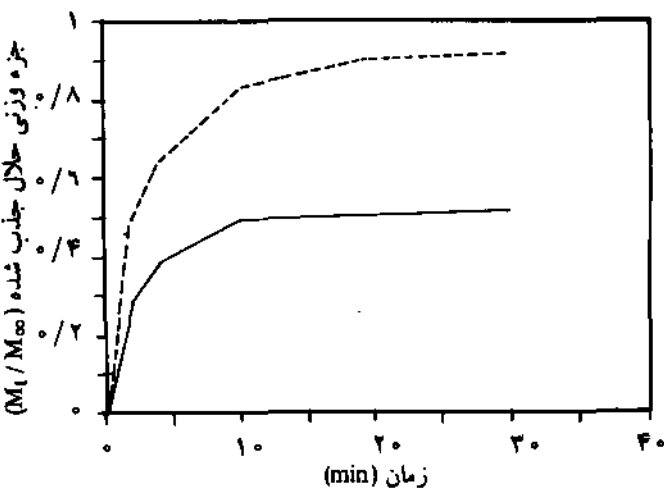


شکل ۳- نسبت تغییرات  $M_1/M_{\infty}$  برای حلال اتیلن دی کلرید نسبت به زمان.

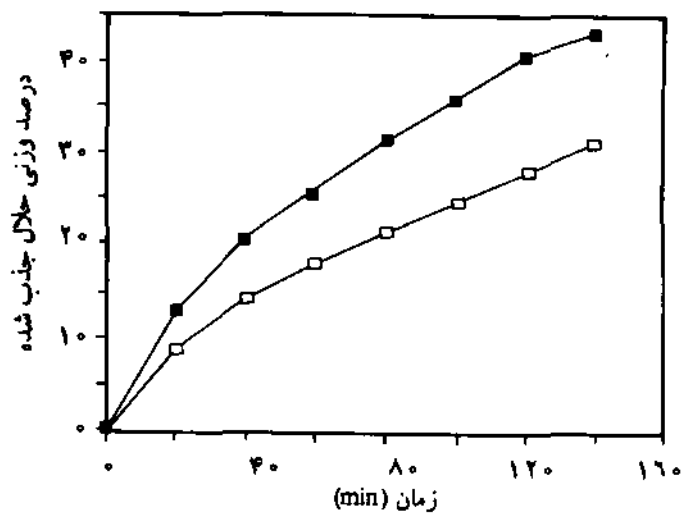
پاسخ به تنش ناشی از تورم اسمزی باید مدنظر قرار گیرد و مکانیسم انتقال تعادلی بین زمان نفوذ حلال و آسایش زنجیرهای پلیمر، انتقال غیرعادی است.

اثر دما بر مکانیسم انتقال در شکل ۴ بررسی شده است. افزایش دما، مقدار اتیلن دی کلرید جذب شده را نسبت به زمان افزایش می دهد و در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  مقدار  $\eta$  برابر  $0.42$  بدست می آید. بدین ترتیب، افزایش دما موجب کاهش مقدار  $\eta$  می شود و در نتیجه مکانیسم انتقال فیک در دماهای بالا برتری می یابد. افزایش دما، فرایند آسایش زنجیرهای پلیمر را سرعت می بخشد و زمان آسایش کمتر می شود. با کاهش این زمان نسبت به زمان نفوذ حلال، عدد دبورا کم شده و گرادیان پتانسیل شیمیایی حلال عامل کنترل کننده سرعت می شود.

همان گونه که اشاره شد یک بعدی بودن نفوذ حلال به درون



شکل ۴- اثر دما بر مکانیسم انتقال:  $40^{\circ}\text{C}$  (.....) و  $20^{\circ}\text{C}$  (—).



شکل ۲- اثر افزایش درصد عامل ایجاد پیوندهای عرضی بر سرعت تورم در مقادیر متفاوت دی وینیل بتزن:  $4\%$  (■) درصد و  $8\%$  (□) درصد.

کلرید  $0.4$  بوده، در نتیجه میل ترمودینامیکی حلال - پلیمر زیاد است. نکته قابل توجه، کمتر بودن این پارامتر ترمودینامیکی برای تولوئن نسبت به اتیلن دی کلرید و بیشتر بودن سرعت تورم اتیلن دی کلرید نسبت به تولوئن است. این مسئله احتمالاً به دلیل کوچک بودن اندازه مولکولی (شعاع وان دروالس) اتیلن دی کلرید نسبت به تولوئن است که نفوذ آن را به درون ساختار کوپلیمر آسانتر می سازد.

برای بررسی اثر افزایش پیوندهای عرضی بر سرعت تورم، نمونه هایی با مقادیر متفاوت دی وینیل بتزن ( $4$  و  $8$  درصد وزنی) مورد آزمایش قرار گرفت. از نتایج حاصل (شکل ۲) معلوم می شود که با افزایش درصد عامل ایجاد پیوندهای عرضی سرعت تورم کاهش می یابد.

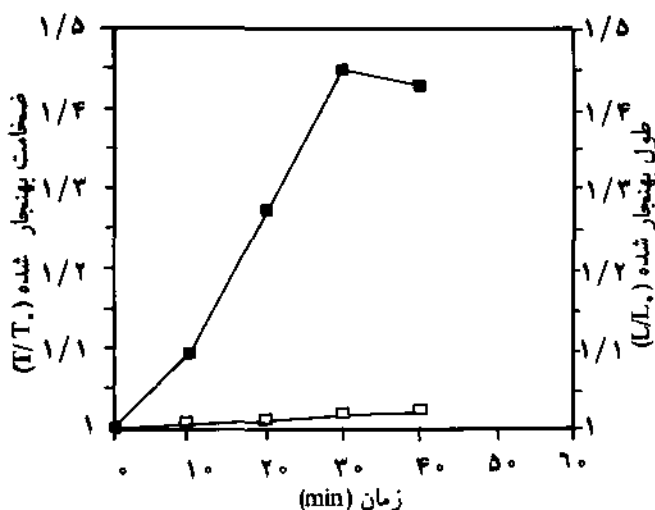
با توجه به مکانیسم انحلال پلیمرها نفوذ حلال به درون ساختار پلیمر به انعطاف پذیری زنجیرها بستگی دارد. با کاهش انعطاف پذیری زنجیر، قابلیت آن برای جابه جا شدن متوالی گروهها کمتر می شود. افزایش تعداد پیوندهای عرضی شیمیایی در پلیمر باعث کوتاه شدن طول قسمتهای آزاد زنجیرها می شود و قابلیت متورم شدن پلیمر کاهش می یابد.

برای تعیین مکانیسم نفوذ حلال به درون ساختار پلیمر، نسبت تغییرات  $M_1/M_{\infty}$  در برابر زمان رسم شد (شکل ۳). آزمایش در حلال اتیلن دی کلرید و برای کوپلیمر استیرن - دی وینیل بتزن با  $4$  درصد عامل ایجاد پیوند عرضی در دمای  $20^{\circ}\text{C}$  انجام شد. با توجه به معادله ۱، مقدار میانگین  $\eta$  برابر  $0.87$  بدست آمد. در نتیجه، تنها گرادیان پتانسیل شیمیایی حلال در فاز ژل و محلول عامل کنترل کننده سرعت نیست، بلکه حرکت و تغییر بیکربندی زنجیرهای درشت مولکول در

بنزن، به عنوان یک پلیمر شبکه‌ای، ثابت می‌کند که در دماهای پایین، مکانیسم انتقال غیرعادی حاکم است و به همراه فرایند نفوذ مولکولهای حلال به درون ساختار پلیمری، فرایند آسایش زنجیرهای پلیمری نیز بر آن موثر است. با افزایش دما، مقدار جرم حلال جذب شده در واحد زمان افزایش می‌یابد و با افزایش سرعت حرکت زنجیرهای پلیمری، گرادیان پتانسیل شیمیایی عامل کنترل کننده سرعت می‌شود و مکانیسم از قوانین فیک پیروی می‌کند.

#### مراجع

- 1 Michelle J., Nicolaos L. and Peppas A.; *Polymer*; **26**, 569, 1985.
- 2 Tager A.; *Physical Chemistry of Polymers*; Mir, 1972.
- 3 Verntas J. S. and Duba J. L.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*; **15**, 403, 1977.
- 4 Dukjoon K., Nicolaos L. and Peppas A.; *Macromolecules*; **26**, 1841, 1993.
- 5 Atkins P. W.; *Physical Chemistry*; 3rd ed., Oxford University, 1985.
- 6 Nicolaos L., Peppas A. and Urdahi K. G.; *Eur. Polym. J.*; **24**, 13, 1988.
- 7 Alfrey T., Gurnee E. F. and Lloyd W. G.; *J. Polym. Sci.*; **12C**, 249, 1966.
- 8 Thomas N. L. and Windle A. H.; *Polymer*; **21**, 613, 1980.
- 9 Hopfenberg H. B., Holley R. H. and Stannett V.; *Polym. Eng. Sci.*; **9**, 242, 1969.
- 10 Nicolaos L., Drioli E., Hopfenberg H. B. and Apicella A.; *Polymer*; **20**, 459, 1979.
- 11 Drioli E., Nicolaos L. and Perone F.; *J. Membrane Sci.*; **5**, 349, 1979.
- 12 Urdahi K. G. and Peppas A.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **33**, 2669, 1987.
- 13 Peppas A. and Urdahi K. G.; *Polym. Bull.*; **16**, 201, 1986.
- 14 Brandrup J. and Immergut E. H.; *Polymer Handbook*; 3rd ed., John Wiley & Sons, 1989.



شکل ۵ - تغییرات ضخامت و طول بهنجار شده نمونه نسبت به زمان در حلال اتیلن دی کلرید.

ساختار پلیمر در بررسی مکانیسم انتقال اهمیت زیادی دارد و بدین منظور باید نسبت طول و عرض نمونه به ضخامت آن از ۱۰ بیشتر باشد. در شکل ۵ تغییرات ضخامت و طول بهنجار شده نمونه تا زمان رسیدن به حال تعادل نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل پیداست از تغییرات طول نسبت به ضخامت می‌توان صرف نظر کرد و این موضوع تاییدی بر یک بعدی بودن پیشروی و نفوذ مولکولهای حلال و امکان تعیین  $n$  است.

#### نتیجه گیری

نتایج بررسی میزان تورم کوپلیمر استیرن - دی وینیل بنزن در حلالهای متیلن کلرید، اتیلن دی کلرید، تولوئن و سیکلو هگزان و اثر افزایش چگالی پیوندهای عرضی بر کاهش سرعت تورم کوپلیمر نشان می‌دهد که مایعات با گروههای عاملی متفاوت ممکن است دارای پارامترهای انحلال پذیری یکسانی باشند، ولی واکنش پذیری ترمودینامیکی آنها با پلیمر متفاوت است. در نتیجه، کمیت پارامتر انحلال پذیری نمی‌تواند به تنهایی به عنوان معیاری برای سرعت تورم کوپلیمرهای شبکه‌ای به حساب آید. همچنین، اثر افزایش اندازه مولکولی حلال بر کاهش میزان تورم کوپلیمر استیرن - دی وینیل بنزن بررسی شد.

نتایج بررسی مکانیسم نفوذ حلال در کوپلیمر استیرن - دی وینیل