

Synthesis of Poly(acrylic acid-*co*-acetoacetoxy ethylmethacrylate) via Precipitation Polymerization: Effects of Crosslinker (1,6-diaminohexane) and Post-curing on Microgel Properties

Available in: <http://jips.ippi.ac.ir>

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),

Vol. 38, No. 2, 91-104

June-July 2025

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2025.35655.2378

Sepideh Alijanian¹, Fatemeh Zeinali¹, Hossein Bouhendi^{1*}, and Kourosh Kabiri¹,
Majid Ghiass²

1. Department of Adhesive and Resin, Faculty of Petrochemistry, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Postal Code: 1497713115, Tehran, Iran

2. Department of Process Control and Modelling, Faculty of Petrochemistry, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Postal Code: 1497713115, Tehran, Iran

Received: 15 February 2025, accepted: 30 November 2025

ABSTRACT

Hypothesis: 1,6-Diaminohexane was utilized as a crosslinker in the synthesis of acrylic acid-*co*-acetoacetoxy ethylmethacrylate (AA-*co*-AAEM) microgel prepared by precipitation polymerization. First, the optimum monomer ratio was assessed. Second, the effects of crosslinker concentration and post-cure stage time on microgel properties were evaluated through different experiments.

Methods: The optimum monomers ratio was evaluated using the gel viscosity of the final products. FTIR spectroscopy was used as a criterion of the success of the copolymerization reaction. The effects of crosslinker concentration and post-cure time on the microgels' properties (i.e., swelling capacity, gel content, apparent viscosity, rotational viscosity, rheological properties, and glass transition temperature) were investigated.

Findings: The copolymer with a monomer ratio of AA:AAEM 95:5 showed the highest viscosity value and was chosen as the optimum sample. The experimental results showed that by increasing the crosslinker concentration to 0.05 g and the post-cure time up to 2 h, the swelling capacity, apparent and rotational viscosity, storage modulus, loss modulus, and glass transition temperature increased due to the increase in the sol content. However, increasing the crosslinker content beyond 0.05 g demonstrated diminishing the above properties due to severe crosslinking. Overall, the results revealed a new class of microgels with promising high performance in cosmetic and health products.

Keywords:

precipitation polymerization,
poly(acrylic acid),
microgel,
cross-linker,
post-curing

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h.bohendi@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Alijanian S., Zeinali F., Bouhendi H., Kabiri K., and Ghiass M., Synthesis of Poly(acrylic acid-*co*-acetoacetoxy ethylmethacrylate) via Precipitation Polymerization: Effects of Crosslinker (1,6-diaminohexane) and Post-curing on Microgel Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 91-104, 2025.

سنتز پلی (آکریلیک اسید-co-استواستوکسی اتیل متاکریلات) با پلیمر شدن رسوبی: اثر شبکه‌ای‌کننده (۱،۶-دی آمینوهگزان) و پس پخت بر خواص میکروژل

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هشتم، شماره ۲،

صفحه ۱۰۴-۹۱، ۱۴۰۴

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2025.35655.2378

سپیده علی‌جانیان^۱، فاطمه زینلی^۱، حسین بوهندی^{۱*}، کورش کبیری^۱، مجید غیاث^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه چسب و رزین، کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی، گروه مدل‌سازی و کنترل فرایند، کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵

دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۲۷، پذیرش: ۱۴۰۴/۹/۹

چکیده

فرضیه: در این پژوهش، برای اولین بار کوپلیمر آکریلیک اسید-استواستوکسی اتیل متاکریلات شبکه‌ای شده به کمک شبکه‌ای‌کننده ۱،۶-دی آمینوهگزان با روش پلیمر شدن رسوبی سنتز شد. ابتدا، نسبت بهینه مونومرها به دست آمد. سپس، اثر غلظت شبکه‌ای‌کننده و زمان فرایند پس پخت بر خواص میکروژل با آزمون‌های مختلف بررسی شد.

روش‌ها: نسبت بهینه مونومرها براساس گرانروی ظاهری به دست آمد و نمونه بهینه بیشترین گرانروی ظاهری را داشت. اثر غلظت شبکه‌ای‌کننده و زمان مرحله پس پخت بر خواص میکروژل (ظرفیت تورمی، محتوای ژل، گرانروی ظاهری، گرانروی چرخشی، خواص رئولوژیکی و دمای گذار شیشه‌ای) بررسی شد.

یافته‌ها: کوپلیمر با نسب مونومرهای آکریلیک اسید به استواستوکسی اتیل متاکریلات ۹۵ به ۵، بیشترین گرانروی ظاهری را داشت و نسبت مونومر بهینه انتخاب شد. نتایج آزمون‌ها نشان داد، با افزایش غلظت شبکه‌ای‌کننده تا ۰/۰۵ g و زمان پس پخت تا ۲ h، مقادیر ظرفیت تورمی، محتوای ژل، گرانروی ظاهری، گرانروی چرخشی، مدول ذخیره و اتلاف و دمای گذار شیشه‌ای به دلیل افزایش مقدار سل، بیشتر شدند. اما با افزایش بیشتر غلظت شبکه‌ای‌کننده، خواص نام‌برده به دلیل درجه شبکه‌ای شدن بسیار زیاد، کاهش یافت. به‌طور کلی، نتایج نشان‌دهنده دسته جدیدی از میکروژل‌های کارآمد مورد استفاده در صنایع آرایشی بهداشتی بودند.

واژه‌های کلیدی

پلیمر شدن رسوبی،
پلی (آکریلیک اسید)،
میکروژل،
شبکه‌ای‌کننده،
پس پخت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
h.boohendi@ippi.ac.ir

مقدمه

پلیمرهای آب‌دوست، پلیمرهایی هستند که به دلیل قرار گرفتن گروه‌های عاملی یا مونومرهای آب‌دوست در طول زنجیر پلیمر قابلیت انحلال یا تورم در آب را دارند [۱]. این پلیمرها در صنایع آرایشی بهداشتی، رنگ و رزین، کاغذسازی، تصفیه آب و پساب‌ها و صنایع غذایی پرکاربرد بوده و محلول دارای غلظت‌های بسیار کم از این پلیمرها، اثر شایان توجهی بر خواص کلی محصولات و فرایند تولید محصولات دارند [۲]. پلیمرهای طبیعی از قبیل پروتئین‌ها و سلولوز و پلیمرهای یونی از جمله این پلیمرها هستند.

میکروژل‌ها، شبکه‌های پلیمری دارای گروه‌های آب‌دوست و از خانواده هیدروژل‌ها با ابعاد nm ۱۰-۱۰۰۰ هستند که قابلیت متورم شدن در آب دارند. تغییر کوچکی در شرایط محیطی ممکن است، تغییرات سریع و برگشت‌پذیر در میکروژل‌ها ایجاد کند [۳]. در حقیقت، میکروژل‌های متورم شده به دلیل وجود اتصال‌های عرضی دارای خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی نسبت به پلیمرهای بدون پیوندهای عرضی هستند که از جمله این خواص می‌توان به شکل ثابت، مقاومت بیشتر در برابر تخریب و قابلیت به‌دام‌انداختن مولکول‌های دیگر در ساختار خود اشاره کرد [۴]. ملاک‌های متفاوتی برای دسته‌بندی میکروژل وجود دارد که براساس منشأ، به دو دسته زیست‌پایه و سنتزی تقسیم می‌شوند: ژل‌های زیست‌پایه به دلیل غیرسمی بودن، زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری از اهمیت بیشتری نسبت به ژل‌های سنتزی، برخوردارند [۵]. گروه‌های عاملی (خنتی یا یونی) و ویژگی‌های ساختاری (پاسخ به محرک‌های فیزیولوژیکی مثل pH، قدرت یونی، دما، خاصیت الکترومغناطیسی و تابش) ملاک‌های دیگری برای طبقه‌بندی ژل‌ها هستند [۶،۷]. ژل‌های پلیمری را می‌توان در دو دسته قرار داد: ژل‌های فیزیکی که در آن‌ها زنجیرها به کمک نیروهای واندروالس و هیدروژنی تشکیل شبکه داده و با افزایش دما یا تغییر حلال تخریب می‌شوند. دسته دوم، ژل‌های شیمیایی هستند که به کمک پیوندهای کووالانسی تشکیل شبکه می‌دهند و برای تخریب آن‌ها به شکستن این پیوندها نیاز است [۸].

میکروژل‌ها با روش پلیمر شدن شبکه‌ای شدن تهیه می‌شوند که در آن حداقل یکی از مونومرها شامل حداقل دو عامل فعال (به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده) با قابلیت پلیمر شدن هستند. در این نوع پلیمر شدن، مونومرهای دارای حداقل دو گروه فعال، پس از اضافه شدن به زنجیر گروه‌های آویزان فعال تشکیل می‌دهند و ممکن است، در فرایند انتشار زنجیر شرکت کنند. پلیمر شدن رسوبی، یکی از روش‌های پلیمر شدن شبکه‌ای شدن برای تولید میکروژل‌ها بوده که نوعی پلیمر شدن ناهمگن است و در آن مونومر و آغازگر قابلیت انحلال

در حلال را دارد اما، زنجیرهای پلیمری تشکیل شده پس از رسیدن به طول بحرانی زنجیر، به‌صورت ذرات ریز رسوب می‌کنند و دیگر در حلال واکنش حل نمی‌شوند [۸]. از مزایای این پلیمر شدن نسبت به پلیمر شدن محلولی که پلیمر تشکیل شده در حلال واکنش محلول است، می‌توان به سرعت بیشتر و جداسازی آسان‌تر محصول پلیمر از حلال اشاره کرد [۹،۱۰].

غلظت‌دهنده‌ها موادی هستند که در غلظت‌های کم آن‌ها در محلول، گرانروی محلول به‌شدت افزایش می‌یابد. دسته مهمی از غلظت‌دهنده‌ها، میکروژل‌هایی با نام کربوپل یا کربومر بوده که هوموپلیمر یا کوپلیمرهای آکرلیک اسید هستند و با پلی‌اترهای مثل آلایل ساکاروزها با روش پلیمر شدن رسوبی شبکه‌ای شده‌اند. وقتی کربوپل پخش شده در سامانه آبی به کمک باز قوی مانند سدیم هیدروکسید، پتاسیم و آمونیوم خنتی شود، واکنش بین پلیمر و باز موجب یونش در طول ساختار اصلی پلیمر و بارهای منفی به دافعه الکترواستاتیکی و باز شدن زنجیرهای کلاف منجر شده و غلظت‌دهندگی رخ می‌دهد [۲]. در سال‌های اخیر به‌منظور گسترش و بهبود میکروژل‌های غلظت‌دهنده پژوهش‌های بسیار زیادی انجام شده است که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

پژوهشگران آکرلیک اسید را در حلال تولوئن با روش پلیمر شدن رسوبی به کمک آغازگر آزو (۴،۲-دی‌متیل والرونیتریل) تهیه کرده و نشان دادند، سرعت پلیمر شدن به غلظت مونومر و آغازگر به ترتیب با مرتبه ۱/۷ و ۰/۶ بستگی دارد که بیانگر تجزیه ثانویه مولکول‌های آغازگر بوده و فرایند خاتمه زنجیر دو درشت‌مولکولی است [۱۱،۱۲]. اثر حلال کمکی اتانول و استیک اسید روی پلیمر شدن رسوبی آکرلیک اسید در کربن دی‌اکسید ابراشباع نشان داد، افزایش مقدار اتانول باعث افزایش اندازه ذرات شده اما استیک اسید وزن مولکولی محصول را افزایش داده و غلظت آن روی اندازه ذرات اثر نداشته است. به‌طور کلی حلال کمکی بر تفکیک آغازگر اثرگذار بوده و وزن مولکولی محصول تابعی از مقدار تفکیک رادیکال بود [۱۳،۱۴]. پلی (آکرلیک اسید) شبکه‌ای شده، پلی (متاکریلیک اسید) شبکه‌ای شده و کوپلیمر شبکه‌ای شده آن‌ها با شبکه‌ای‌کننده آلایل پنتاریتینول در حلال اتیل استات در مطالعه دیگری تهیه شد. نتایج نشان داد، با افزایش غلظت شبکه‌کننده دمای گذار شیشه‌ای پلیمرهای شبکه‌ای افزایش یافت و این افزایش در پلی (آکرلیک اسید) شبکه‌ای شده خیلی کمتر از پلی (متاکریلیک اسید) شبکه‌ای شده بود [۱۵].

اسحاقی و همکاران [۱۶] پلیمر شدن رسوبی آکرلیک با شبکه‌ای‌کننده متیلن بیس آکریل آمید (MBA) را در حلال اتیل استات-نرمال هگزان گزارش کردند. افزایش غلظت شبکه‌ای‌کننده باعث افزایش چگالی

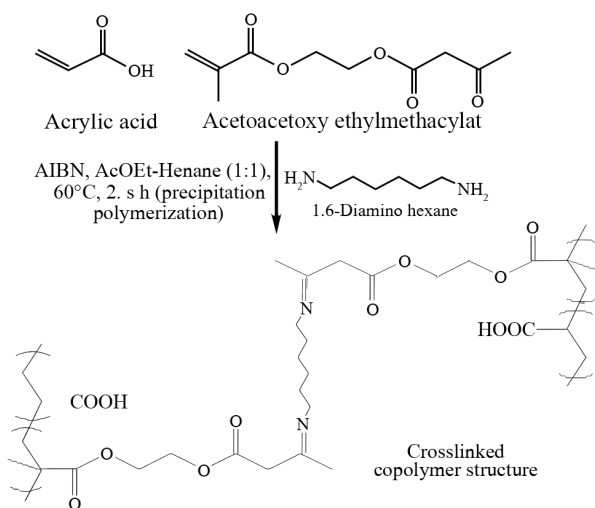
پژوهش انجام شده مربوط به تهیه حسگرهای بر پایه هیدروژل کوپلیمر AAEM و آکریلیک اسید در محیط آب-گلیسرول-مایع یونی و با پلی اتیلن ایمین (PEI) تهیه شد و دارای یون زیرکونیوم (Zr^{4+}) بود. این ژل دارای خواص بی نظیری مانند رسانندگی الکتریکی، ضدخشک‌شدگی و ضدیخ بود [۲۳].

در این پژوهش برای نخستین بار، میکروژل کوپلیمر آکریلیک اسید-استواستوکسی اتیل متاکریلات شبکه‌ای شده با روش پلیمر شدن رسوبی با استفاده از شبکه‌ای‌کننده ۶،۱-دی‌آمینوهگزان به‌عنوان غلظت‌دهنده تهیه شد (شکل ۱). از آنجا که واکنش شبکه‌ای شدن حین فرایند پلیمر شدن، واکنش تراکمی است و حدس زده می‌شد، در مرحله پلیمر شدن تمام گروه آمینی وارد واکنش با گروه کربونیل نشوند، نمونه‌های تهیه شده درون آن (در زمان‌های مختلف و غلظت‌های متفاوت) برای کامل شدن واکنش شبکه‌ای شدن، قرار داده شدند. این مرحله، پس پخت نامیده شده و تغییرات خواص نمونه‌ها در اثر اجرای این مرحله به‌صورت کامل بررسی شد.

تجربی

مواد

مونومرهای آکریلیک اسید (۹۹/۵٪) و استواستوکسی اتیل متاکریلات



شکل ۱- سازوکار کوپلیمر شدن و شبکه‌ای شدن هم‌زمان آکریلیک اسید و استواستوکسی اتیل متاکریلات در مجاورت ۶،۱-دی‌آمینوهگزان.

Fig. 1. Mechanism of simultaneous copolymerization and crosslinking for acrylic acid and acetoacetoxy ethylmethacrylate in the presence of 1,6-diaminohexan.

اتصال‌های عرضی شد و به همین دلیل سختی، T_g ، مدول ذخیره و اتلاف شبکه پلیمری افزایش یافت. همچنین، در غلظت $1/6 \text{ mmol/L}$ از شبکه‌ای‌کننده، سامانه به بیشینه مقدار گرانروی رسیده است [۱۷]. این گروه پژوهشی در مطالعه دیگری، از دو نوع پلی(آکریلیک اسید) شبکه‌ای شده با دو نوع شبکه‌ای‌کننده پلی(اتیلن گلیکول) دی‌متاکریلات (PEGDMA-330) و MBA استفاده کردند. مقدار ژل حاصل از پلیمر تهیه شده با شبکه‌ای‌کننده MBA بیشتر و شبکه تشکیل شده چگال‌تر بود. مقدار گرانروی ژل پلیمر با شبکه‌ای‌کننده PEGDMA-330 بیشتر بود و جذب حلال بیشتری نشان داد که به بلندبودن طول زنجیر شبکه‌ای‌کننده، کاهش چگالی شبکه و افزایش پیوند هیدروژنی در شبکه پلیمر نسبت داده شد. در کوپلیمر آکریلیک اسید با مونومر N-آزوآکریل‌آمید با روش پلیمر شدن رسوبی در حلال کربن دی‌اکسید ابراشباع، محصول حساس به pH و دما بوده و با تغییر غلظت آغازگر و فشار واکنش (شرایط واکنش) وزن مولکولی پلیمر حاصل قابل کنترل بود [۱۸]. در پژوهش دیگری کوپلیمر آکریلیک اسید-اتیلن گلیکول متاکریلات با روش پلیمر شدن رسوبی با شبکه‌ای‌کننده اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات در استونیتریل تهیه شد. براساس نتایج، پیوند هیدروژنی درون زنجیر بین گروه کربوکسیل و زنجیرهای PEGMA و بین زنجیرهای PEGMA نانوذرات تشکیل داده که به‌وسیله اثرهای فضایی گروه‌های آویزان و دافعه بین گروه‌های کربوکسیلیک اسید پایدار شدند [۱۹].

مونومر استواستوکسی اتیل متاکریلات (AAEM)، به‌دلیل داشتن گروه‌های بتا-کتواستر (β -ketoester) نسبت به سایر مونومرهای متاکریلاتی قطبیت بیشتری دارد و سبب بهبود خواص کوپلیمر می‌شود [۲۰]. این مونومر موقعیت‌های شبکه‌ای شدن زیادی داشته که شانس شبکه‌ای شدن را افزایش داده و علت مهم دیگر استفاده از AAEM، سمیت کم و سازگاری آن با محیط‌زیست است [۲۱].

کوپلیمرهای استواستوکسی اتیل متاکریلات نیز در پژوهش‌های پیشین بررسی شده‌اند. اثر نسبت مونومرها بر خواص ژل AAEM-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) در محیط آبی اتانول مطالعه شده است. وجود مونومر HEMA مقدار تورم را در حلال DMSO و الکل‌ها افزایش داد. کوپلیمر AAEM و N-وینیل کاپرولاکتام نیز با روش پلیمر شدن رسوبی مطالعه شده است که نتایج این پژوهش نشان داد، با افزایش نسبت مونومر AAEM، اندازه ذرات و دمای گذار شیشه‌ای کاهش می‌یابد [۲۱].

هیدروژل کوپلیمر AAEM و آکریلیک اسید تحت شبکه‌ای‌کننده N,N'-متیلن بیس‌آکریل‌آمید و آغازگر آمونیوم پرسولفات تهیه شده و خواص الکتریکی ژل با نسبت‌های مختلف مونومر بررسی شد که بهترین خواص الکتریکی به مقدار ۰/۱۴۷۹ از وزن نسبی مونومر AAEM مربوط بود [۲۲].

جدول ۱- آزمایش‌های مجموعه A (مقادیر آغازگر ۰/۱ g، حلال ۱۰۰ mL و شبکه‌ای‌کننده ۱ g ثابت است).

Table 1. Series A experiments (0.1 g of initiator, 100 mL of solvent, and 1g crosslinker).

Sample code	Acrylic acid (g)	Acetoacetoxy ethyl methacrylate (g)
A ₁ M	9.5	0.5
A ₂ M	9	1
A ₃ M	8	2
A ₄ M	7	3

مدل ۴۸، ساخت آمریکا، انجام شد. مخلوطی از پودر پلیمر و KBr به شکل قرص درآمده و پس از قرارگیری درون دستگاه، طیف مربوط ثبت شد.

ظرفیت تورم پلیمر

دستگاه مرکزگریز مدل 3-16P از شرکت SIGMA، ساخت آلمان، برای سنجش ظرفیت تورم پلیمر رسوبی استفاده شد. در لوله‌های ویژه ۰/۵ g پلیمر به ۲۵ mL اتانول افزوده شد و پس از ۲۴ h که زمان رسیدن به بیشینه تورم است، لوله‌ها در دستگاه با سرعت ۶۰۰۰ rpm

جدول ۲- آزمایش‌های مجموعه B (مونومر آکریلیک اسید ۹/۵ g و استواستوکسی اتیل متاکریلات ۰/۵ g).

Table 2. Series B experiments (9.5 g of acrylic acid and 0.5 g of AAEM).

Sample code	Crosslinker (g)	Post-cure time (h)	Post-cure temperature (°C)
C ₁ M	1	2	100
C ₂ M	0.5	2	100
C ₃ M	0.1	2	100
C ₄ M	0.05	2	100
C ₅ M	0.025	2	100
C ₆ M	0.1	1	100
C ₇ M	0.05	1	100
C ₈ M	0.025	1	100

(AAEM, ۹۸٪) به ترتیب از شرکت‌های LG و DAEJUNG، آغازگر N,N-آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN, ۹۸٪) و کربوپل ۹۴۰ از شرکت Lubrizol، شبکه‌ای‌کننده ۶،۱-دی‌آمینو هگزان (۹۸٪) و حلال‌های اتیل استات (۹۹٪)، اتانول (۹۹٪)، نرمال هگزان (۹۹/۵٪) و تولوئن (۹۸٪) از شرکت Merck تهیه شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه کوپلیمر

مونومرهای آکریلیک اسید و AAEM با نسبت‌های مشخص، به همراه شبکه‌ای‌کننده ۶،۱-دی‌آمینو هگزان با نسبت‌های مولی مختلف و ۱۰۰ mL حلال، ۵۰ mL اتیل استات و ۵۰ mL نرمال هگزان) درون واکنشگاه مستقر در حمام آب ریخته شد. به منظور اکسیژن‌زدایی از محیط واکنش، گاز نیتروژن به مدت ۱۰ min به داخل واکنشگاه دمیده شد. پس از اینکه مخلوط واکنش به دمای ۶۰ °C رسید، با تزریق ۰/۱ g آغازگر AIBN حل شده در اتیل استات، واکنش شروع شد و به مدت ۱۵۰ min به طول انجامید. پس از اتمام واکنش پلیمر از واکنشگاه جدا شده و با حلال نرمال هگزان شست و شو داده شد. رسوب حاصل به مدت ۴h به منظور خشک شدن کامل و رساندن آن به وزن ثابت درون آون خلأ در دمای اتاق قرار داده شد. سپس، مرحله پس‌پخت با شرایط مختلف روی پلیمر نهایی اعمال شد.

به منظور تکمیل واکنش شبکه‌ای شدن، تمام نمونه‌ها پس از مرحله پلیمر شدن داخل آون قرار داده شد. با انجام آزمون در دماهای مختلف، مشاهده شد، دمای ۱۰۰ °C دمای بهینه برای کامل شدن واکنش شبکه‌ای شدن است. بنابراین، برای بررسی اثر مدت زمان مرحله پس‌پخت روی خواص کوپلیمر، نمونه‌ها در دمای ۱۰۰ °C و در مدت زمان‌های مختلف قرار داده شدند. در این پژوهش، آزمایش‌ها به دو دسته کلی تقسیم شد. دسته A، مجموعه آزمایش‌های مربوط به بهینه‌سازی (جدول ۱) سنتز کوپلیمر شدن (مقدار مونومرها متغیر و شبکه‌ای‌کننده ثابت، ۱ g و بدون پس‌پخت) و دسته B، بررسی عوامل مؤثر بر خواص میکروژل‌های سنتز شده (جدول ۲) با شبکه‌ای‌کننده ۶،۱-دی‌آمینو هگزان (مقدار مونومرها ثابت و شبکه‌ای‌کننده متغیر و همراه با فرایند پس‌پخت). مقادیر بهینه نسبت مونومرها براساس مقدار گران‌روی طبق آزمایش‌های مجموعه A به دست آمد که مونومر آکریلیک اسید ۹/۵ g و استواستوکسی اتیل متاکریلات ۰/۵ g (A₁M) بوده و در آزمایش‌های مجموعه B استفاده شدند.

آزمون‌ها

آزمون طیف‌سنجی FTIR

برای شناسایی ترکیبات آزمون FTIR با طیف‌سنج BRUKER-IFS

آزمون رئولوژی چرخشی نیز روی نمونه‌ها انجام شد. اثر تغییرات سرعت برش روی سرعت تنش و تغییرات گرانروی ذاتی ژل‌ها در دمای محیط بررسی شد.

تجزیه دینامیکی-مکانیکی گرمایی (DMTA)

آزمون DMTA به کمک DMTA-Triton، مدل Tritec 2000، ساخت آلمان در محدوده دمایی 50°C تا 250°C با بسامد 1 Hz و سرعت گرمادهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شد.

نتایج و بحث

بهینه‌سازی کوپلیمر شدن رسوبی آکریلیک اسید و استواستوکسی اتیل متاکریلات

این مونومر با تشکیل کوپلیمر خطی تصادفی باعث بهبود خاصیت غلظت‌دهندگی و افزایش گرانروی محلول می‌شود.

اثر نسبت مونومر استواستوکسی اتیل متاکریلات به آکریلیک اسید بر فرایند کوپلیمر شدن

مقدار مونومر استواستوکسی اتیل متاکریلات اثر مستقیمی بر خواص غلظت‌دهندگی پلیمر دارد. به‌منظور بهبودی خاصیت غلظت‌دهندگی و افزایش گرانروی محلول، تغییرات گرانروی ظاهری با افزودن مونومر استواستوکسی اتیل متاکریلات در غلظت‌های مشخص به محلول واکنش بررسی شد. گرانروی ظاهری در $\text{pH}=7$ محلول‌های w/w 0/5% اندازه‌گیری شد. با افزودن محلول سدیم هیدروکسید به محلول گروه‌های کربوکسیل خنثی می‌شوند و دافعه بین گروه‌های کربوکسیلات باعث تورم ذرات و همگن شدن مخلوط در $\text{pH}=7$ می‌شود و نیز گرانروی محلول افزایش می‌یابد.

در شکل ۲، اثر غلظت مونومر AAEM بر گرانروی ظاهری مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت مونومر AAEM، گرانروی ظاهری کاهش یافته که علت این موضوع، افزایش محتوای ژل و کاهش مولکول‌های غیرشبکه‌ای شده (سل) است. به‌دلیل افزایش درجه شبکه‌ای شدن ذرات قابلیت جذب حلال و افزایش حجم هیدرولیکی را ندارند. با توجه به نمودار، نمونه دارای 5% وزنی مونومر AAEM بیشترین گرانروی را داشت و در واکنش‌های بعدی از این نسبت بهینه مونومرها استفاده شده است. گفتنی است، پلیمر شدن برای کوپلیمرهای دارای کمتر از 5% وزنی AAEM نیز بررسی شد، اما واکنش انجام نشد و بنابراین کوپلیمر دارای 5% وزنی

به مدت 30 min قرار داده شد. فاز حلالی فوقانی خارج و نمونه متورم وزن شد. نسبت تورم تعادلی (ESR) از معادله (۱) محاسبه شد [۱۶]:

$$\text{ESR} \left(\frac{\text{g}}{\text{g}} \right) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (1)$$

در این معادله، W_1 و W_2 به ترتیب وزن پلیمر خشک و متورم (g) است.

محتوای ژل

برای اندازه‌گیری محتوای ژل، 5 g از پلیمر در 50 mL اتانول به مدت 48 h متورم می‌شود، سپس، از حلال خارج شده و به مدت 5 h داخل آون خلأ در دمای 50°C قرار می‌گیرد تا کاملاً خشک شود. سپس، محتوای ژل از معادله (۲) محاسبه می‌شود [۱۶]:

$$\text{GEL}\% = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

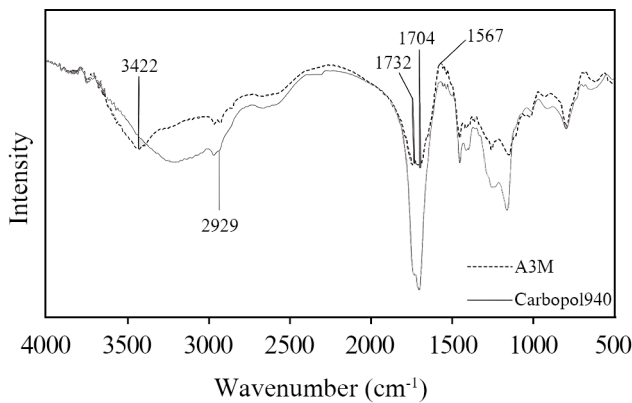
در این معادله، W_1 و W_2 به ترتیب وزن اولیه و نهایی نمونه (g) هستند.

گرانروی ظاهری

گرانروی سنج، از شرکت Selecta مدل Visco Star-R، ساخت اسپانیا، برای اندازه‌گیری گرانروی ظاهری به کار گرفته شد. 2 g از پلیمر تهیه شده در 200 mL آب ریخته شد. سپس، محلول سدیم هیدروکسید 10% به تدریج تا رسیدن به $\text{pH}=7$ به محلول اضافه شد. گرانروی ظاهری نمونه پس از 24 h و با انتخاب اسپیندل مناسب اندازه‌گیری شد.

استحکام ژل

برای اندازه‌گیری استحکام ژل، آزمون رئومتری با رئومتر RMS مدل MCR300، ساخت آلمان، انجام شد. صفحه‌های موازی با قطر 25 mm و فاصله بین آن‌ها 3 mm برای اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی (مدول ذخیره و اتلاف) در شیوه چرخشی و نوسانی و گرانروی پلیمر متورم شده انتخاب شد. روش نمونه‌سازی برای دستگاه بدین صورت است که 0/3 g از نمونه به دقت توزین شده و در 10 mL آب مقطر ریخته شد. نمونه در آب متورم نمی‌شود و برای تورم کامل نمونه و رسیدن به $\text{pH}=7$ ، از محلول 10% سدیم هیدروکسید استفاده شد. سپس، تا یکنواخت شدن کامل پلیمر متورم شده هم‌زده و به مدت یک شب پیش از انجام آزمون در یخچال نگه‌داری شد.



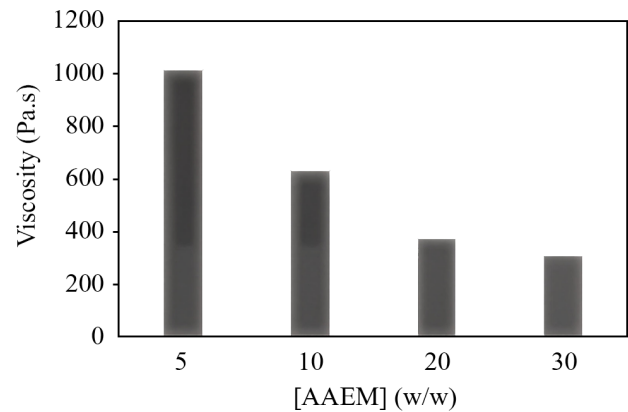
شکل ۳- طیف FTIR کوپلیمر آکریلیک اسید-استواستوکسی اتیل متاکریلات.

Fig. 3. FTIR spectra of acyclic acid-co-acetoacetoxy ethylmethacrylate.

آمینی وارد واکنش با گروه‌های کربونیل نشوند. برای کامل شدن واکنش شبکه‌ای شدن، محصول نهایی در دماها و زمان‌های مختلف در آن قرار گرفت. به این مرحله پس پخت می‌گویند و تغییرات خواص نمونه‌ها به واسطه پس پخت در دما و زمان‌های متفاوت به صورت کامل بررسی شد.

بررسی رفتار تورمی

ظرفیت جذب اتانول برحسب غلظت و زمان پس پخت در جدول ۳ آمده است. تورم با افزایش غلظت شبکه‌ای‌کننده در ابتدا افزایش و در ادامه با افزایش بیشتر غلظت شبکه‌ای‌کننده کاهش یافت. در غلظت‌های کم شبکه‌ای‌کننده، مقدار جزء قابل حل زیاد بوده و با افزایش غلظت شبکه‌ای‌کننده کم شده و تورم افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر شبکه‌ای‌کننده و بیشتر شدن چگالی اتصالات عرضی و سختی پلیمر، نیروهای کشسان (برهم‌کنش کشسان) قوی‌تر شده و نیز طول بحرانی شبکه، نفوذ حلال و در نهایت تورم کاهش می‌یابد [۱۶]. در پلیمر غیر یونی برهم‌کنش پلیمر-حلال عامل اصلی تورم است. در برهم‌کنش پلیمر-حلال، دلیل جذب حلال و متورم شدن پلیمر نزدیک بودن پارامتر حل‌پذیری پلیمر یا حلال و وجود گروه‌های عاملی حلال‌دوست است. اما در تورم پلیمرهای یونی افزون بر برهم‌کنش پلیمر-حلال، برهم‌کنش‌های یونی و الکتروستاتیک نیز مؤثر هستند. در برهم‌کنش یونی، اختلاف فشار اسمزی درون و بیرون ژل سبب نفوذ مولکول‌های حلال به درون ژل و کم شدن چگالی بار شبکه و تورم ژل می‌شود. علت برهم‌کنش الکتروستاتیک که سبب جذب حلال در پلیمر باردار می‌شود، دافعه الکتروستاتیک میان یون‌های مستقر روی زنجیرها



شکل ۲- اثر غلظت مونومر AAEM بر گرانروی ظاهری در سرعت ۶ rpm.

Fig. 4. The effect of AAEM concentration on apparent viscosity in 6 rpm.

از AAEM دارای کمترین مقدار این کومونومر بود که واکنش انجام شد و محصول به دست آمد.

طیف سنجی FTIR

با آزمون FTIR، گروه‌های عاملی و تکمیل واکنش کوپلیمر شدن برای نمونه A_3M بررسی شده و در شکل ۳ طیف آن با طیف پلی‌آکریلیک اسید خالص (کربوپل ۹۴۰) مقایسه شد (باتوجه به مقدار بسیار کم مونومر AAEM در کوپلیمر A_1M ، نمونه A_3M برای طیف FTIR انتخاب شد که حداقل مقدار مونومر AAEM را داشت و در طیف قابل مشاهده بود).

در نمونه A_3M پیک‌های موجود در اعداد موجی 1704 و 1732 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل آکریلیک اسید و استواستوکسی اتیل متاکریلات و پیک در عدد موجی 3422 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه‌های هیدروکسیل در ساختار کوپلیمر خطی هستند. نبود پیک در 1567 cm^{-1} که به $C=C$ مربوط است، ثابت می‌کند، در مقایسه با کربوپل ۹۴۰، مونومر واکنش نداده‌ای در ساختار کوپلیمر وجود ندارد [۲۲].

اثر شبکه‌ای‌کننده ۶،۱-دی‌آمینوهگزان بر فرایند کوپلیمر شدن

یکی دیگر از نوآوری‌های این پژوهش، استفاده از شبکه‌ای‌کننده ۶،۱-دی‌آمینوهگزان است که گروه‌های آمینی این شبکه‌ای‌کننده می‌تواند با گروه‌های کربونیل در زنجیرهای پلیمر واکنش دهد و کوپلیمر شبکه‌ای تشکیل دهد. از آنجا که واکنش شبکه‌ای شدن هم‌زمان با کوپلیمر شدن رخ می‌دهد، احتمال دارد، تمام گروه‌های

جدول ۳- مقادیر \overline{M}_C ، محتوای ژل و نسبت تورم تعادلی محاسبه شده از رابطه Flory-Rener (معادله ۳).

Table 3. \overline{M}_C , gel content and equilibrium-swelling ratio evaluated by Flory-Rener equation (equation 3).

Sample code	Crosslinker (g)	Viscosity (cP)	Swelling ratio (g/g)	Gel content (%)	$\overline{M}_C \times 10^2$ (g/mol)
C ₁ M	1	1120	4.7	98	2.86
C ₂ M	0.5	1550	5.0	97	2.90
C ₃ M	0.1	2020	8.1	95	3.02
C ₄ M	0.05	2330	10.1	94	3.12
C ₅ M	0.025	1900	9.8	89	3.11
C ₆ M	0.1	1620	11.4	85	3.15
C ₇ M	0.05	1980	14.3	84	3.21
C ₈ M	0.025	1690	12.0	80	3.20

ژل تقریباً ثابت می‌ماند، زیرا بعد از یک حد مشخص همه مونومرها و اولیگومرها وارد شبکه شده‌اند و فقط تعداد اتصالات عرضی است که افزایش می‌یابد.

بررسی تغییرات جرم مولکولی بین دو اتصال عرضی متوالی (\overline{M}_C)
برای تعیین ساختار شبکه، پارامتری با نام جرم مولکولی بین دو اتصال عرضی متوالی (\overline{M}_C) تعریف شده و با استفاده از معادله Flory-Rener (معادله زیر) محاسبه می‌شود [۲۶]:

$$\frac{1}{\overline{M}_C} = \frac{2}{M_n} - \frac{\overline{V}}{V_1} \left[\ln(1-v_{2S}) + v_{2S} + \chi v_{2S}^2 \right] \quad (3)$$

$$\left(v_{2S}^{1/2} - \frac{v_{2S}}{2} \right)$$

در این معادله، M_n ، متوسط وزن مولکولی پلیمر خطی (محاسبه شده با گران‌روسنج آبلهود (۶۶۰۰۰ g/mol)؛ \overline{V} حجم ویژه پلیمر (۰/۷۱ cm³/g)؛ V_1 ، حجم مولی اتانول (۵۸/۳ cm³/g)؛ χ ، پارامتر برهم‌کنش پلیمر-حلال Flory (۰/۵) است و v_{2S} از معادله (۴) استفاده می‌شود:

$$v_{2S} = \frac{\frac{W_d}{\rho_d}}{\frac{W_d}{\rho_d} + \frac{W_a}{\rho_{EtOH}}} \quad (4)$$

در این معادله، W_d ، W_s ، ρ_d و ρ_{EtOH} به ترتیب وزن پلیمر متورم،

با بار یکسان است. به همین دلیل تورم پلیمر غیر یونی بسیار کمتر از تورمی است که در پلیمرهای یونی دیده می‌شود [۲۴، ۲۱].
همچنین افزایش زمان مرحله پس‌پخت باعث کاهش مقدار تورم در نمونه‌ها می‌شود. ابتدا، واکنش شبکه‌ای شدن به‌طور کامل انجام نشده؛ بنابراین مقدار تورم زیاد است. با افزایش زمان مرحله پس‌پخت به دلیل واکنش بیشتر گروه‌های آمینی واکنش نداده در مرحله پلیمر شدن با گروه‌های کربونیل (وزن مولکولی بین دو نقطه متوالی اتصال عرضی شده) کاهش یافته و نیروی کشسان افزایش داشت [۱۶].
در نتیجه این تغییرات، تورم کاهش می‌یابد. گفتنی است، با افزایش زمان مرحله پس‌پخت، تغییرات تورم از زمان مرحله پس‌پخت و غلظت شبکه‌ای‌کننده مستقل می‌شود، زیرا با وجود افزایش چگالی شبکه‌ای شدن هنوز تمایل شدید به جذب اتانول و تورم را دارد و اجازه نمی‌دهد تورم بیش از یک حدی کمتر شود.

بررسی تغییرات محتوای ژل

محتوای ژل مقدار جزء غیرقابل حل (زنجیرهای شبکه‌ای شده) از پلیمر شبکه‌ای شده را نشان می‌دهد. مقدار محتوای ژل به غلظت و نوع شبکه‌ای‌کننده و زمان پس‌پخت بستگی دارد. طبق جدول ۳، افزایش غلظت شبکه‌ای‌کننده و زمان پس‌پخت به افزایش محتوای ژل منجر شده که علت آن می‌تواند کاهش مقدار جزء قابل حل و چگالی اتصالات عرضی در اثر افزایش واکنش بین گروه‌های کربونیل و آمینی باشد [۲۵]. این افزایش محتوای ژل نشانگر کم شدن زنجیرهای اولیگومر است. اما بیشتر از یک مقدار مشخص، محتوای

اما در بیشتر از این غلظت، به سبب کاهش \overline{M}_c و افزایش درصد شبکه‌ای شدن، گرانروی کاهش داشته است [۳۰]. مطابق نتایج آزمون رئولوژیکی، نمونه C_4M بیشینه مقدار گرانروی را در سرعت برش صفر نشان داده پس بهترین نمونه است. همچنین جدا از غلظت، با افزایش سرعت برش گرانروی کاهش یافت. این رفتار را به زمان کافی برای تغییر شکل زنجیرهای پلیمر در سرعت برش کم نسبت داد. این رفتار مشابه رفتار پلیمرهای شبه‌پلاستیک (غیرنیوتنی) است [۳۱].

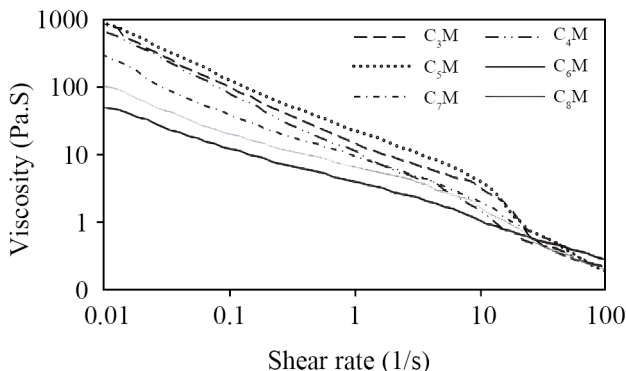
اثر زمان پس پخت شبکه‌ای کننده ۶،۱-دی‌آمینوهگزان

مطابق شکل ۴، با افزایش زمان پس پخت تعداد اتصال‌های عرضی بین گروه‌های کربونیل و آمین بیشتر شده و در نتیجه گرانروی افزایش می‌یابد. افزون بر این، با افزایش سرعت اسپیندل و تنش برشی گرانروی کاهش یافت. دلیل این رفتار در زمان کافی تغییر شکل زنجیرها در سرعت‌های کم اسپیندل بوده که نمایانگر رفتار شبه‌پلاستیک پلیمر است.

رویش کرنش

اثر غلظت شبکه‌ای کننده ۶،۱-دی‌آمینوهگزان

شکل ۵ نشان‌دهنده تغییرات مدول ذخیره (G') و مدول اتلاف (G'') بر حسب کرنش (γ) در غلظت‌های مختلف شبکه‌ای کننده‌هاست. مدول ذخیره نشان‌دهنده مقدار استحکام و خاصیت کشسانی پلیمر است [۲۶، ۲۸]. در نمونه‌های C_3M ، C_4M ، C_6M و C_8M ، افزایش مدول ذخیره به‌ازای افزایش غلظت شبکه‌ای کننده به معنای افزایش استحکام پلیمر و در تأیید نتایج پیشین است. در نتایج قبلی بیان شده است که با افزایش غلظت شبکه‌ای کننده \overline{M}_c کاهش، تعداد اتصال‌های عرضی افزایش و در نتیجه استحکام ژل افزایش می‌یابد. زمانی که استحکام ژل افزایش یابد، ماهیت کشسان یا مدول ذخیره افزایش و ماهیت گرانرو یا



شکل ۴- نتایج آزمون گرانروی چرخشی.

Fig. 4. Results obtained from rotational rheometry test.

وزن پلیمر خشک، چگالی پلیمر (۱/۴۱) و چگالی اتانول (۰/۷۸۹) هستند [۲۶]. براساس نتایج محاسبه‌شده که در جدول ۳ آمده است، با افزایش غلظت شبکه‌ای کننده این پارامتر ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است و باعث کاهش تورم شد. در واقع، اتصال‌های عرضی میان زنجیرهای پلیمر یک شبکه سه‌بعدی را تشکیل می‌دهد و به دلیل نیروی انقباضی کشسان شبکه، مانع تورم بسیار زیاد پلیمر می‌شود و ظرفیت تورم کاهش می‌یابد [۲۷]. با افزایش زمان پس پخت نیز امکان ایجاد اتصال‌های عرضی بیشتر شده است. در نتیجه، ظرفیت تورم و \overline{M}_c از نمونه C_7M به C_4M که به ترتیب ۱ و ۲ h زمان پس پخت داشتند، کاهش یافته است.

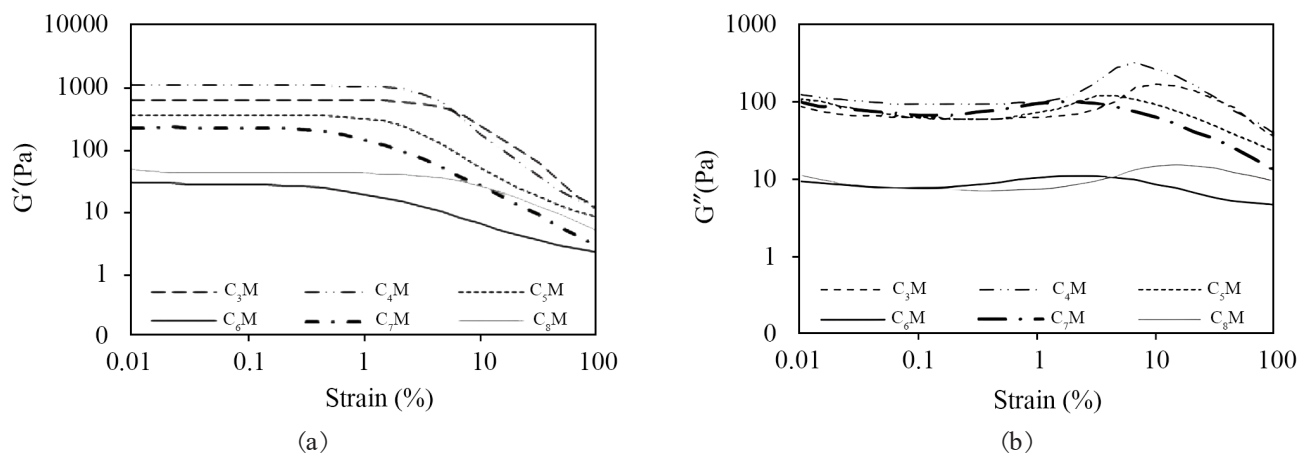
تغییرات گرانروی ظاهری

گرانروی ظاهری یکی از روش‌های اولیه تعیین مقدار غلظت‌دهندگی نمونه متورم شده است. گرانروی ظاهری نمونه‌های C_1M تا C_3M در $pH=7$ محلول‌های ۰/۵٪ w/w و سرعت ۶ rpm اندازه‌گیری و نتایج آن در جدول ۳ درج شدند. گرانروی ظاهری با افزایش غلظت شبکه‌ای کننده ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. در افزایش غلظت شبکه‌ای کننده از نمونه C_3M (۰/۰۲۵ g) به نمونه C_4M (۰/۰۵ g) موجب افزایش محتوای ژل و کاهش سل می‌شود، ذرات پلیمر هنوز قابلیت جذب حلال و افزایش حجم هیدرودینامیکی را دارند. بنابراین، ذرات در محیط حلال به‌طور کامل پخش می‌شود و در نهایت گرانروی محلول افزایش می‌یابد [۲۸]. با افزایش بیشتر مقدار شبکه‌ای کننده، ذرات نمی‌توانند در حلال کاملاً متورم شوند و گرانروی محلول کاهش یافته و پلیمر از مدل ذرات کروی سخت به هم فشرده پیروی می‌کند [۲۹]. طبق این مدل، با افزایش غلظت شبکه‌ای کننده بیش از یک حد معین، تراکم ذرات پلیمر تهیه‌شده افزایش یافته و چگالی اتصال‌های عرضی به بیشینه مقدار رسیده و در نهایت احتمال نفوذ حلال کاهش می‌یابد. براساس نتایج حاصل از آزمون گرانروی ظاهری آمده در جدول ۳، ۰/۰۵ از شبکه‌ای کننده ۶،۱-دی‌آمینوهگزان، مقدار بهینه شبکه‌ای کننده هستند.

گرانروی چرخشی

اثر غلظت شبکه‌ای کننده از ۶،۱-دی‌آمینوهگزان

مقدار بهینه غلظت شبکه‌ای کننده با بررسی سه نمونه تهیه‌شده با غلظت‌های مختلف شبکه‌ای کننده و زمان پس پخت ثابت ۱ h و $100^\circ C$ ، به‌دست آمد (نمونه‌های C_3M ، C_4M ، C_6M و C_7M). در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار شبکه‌ای کننده از ۰/۰۲۵ g (نمونه C_6M) به ۰/۰۵ g (نمونه C_8M) گرانروی به دلیل افزایش تورم افزایش یافته



شکل ۵- نتایج آزمون رئولوژی (روبش کرنش): (a) مدول ذخیره و (b) مدول اتلاف.

Fig. 5. Results obtained by rheology test (strain sweep): (a) storage modulus, and (b) loss modulus.

اثر زمان پس پخت شبکه‌ای کننده ۰.۱-۶،۱-دی‌آمینوهگزان

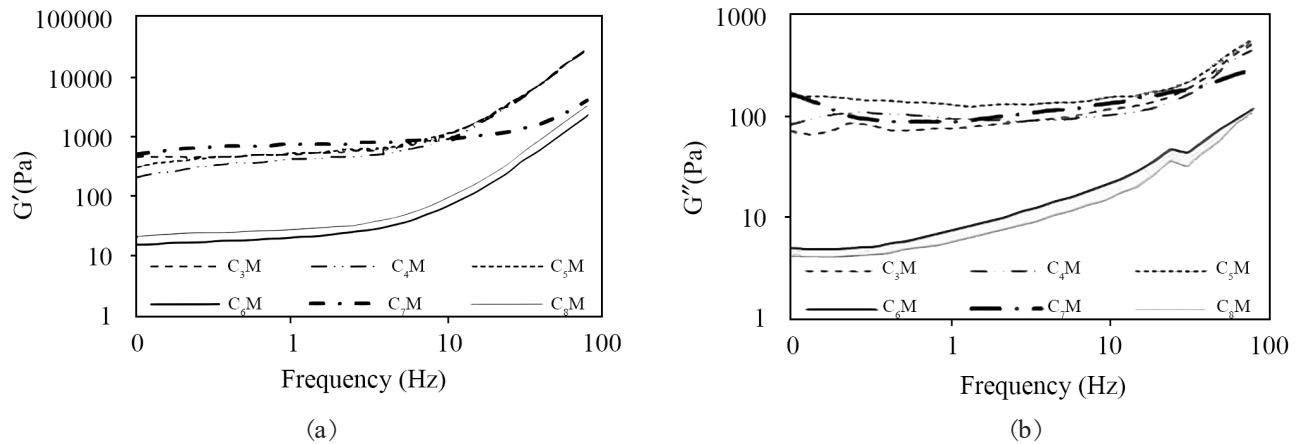
به منظور تعیین محدوده گران‌روکشسان خطی، ابتدا نمودار مدول ذخیره برحسب کرنش در بسامد ثابت ۱ Hz اندازه‌گیری شد (شکل ۵) و آزمون روبش بسامد در کرنش ثابت ۰/۱ انجام شد (شکل ۶). مطابق شکل ۵، با افزایش مدت زمان مرحله پس پخت هر دو مدول ذخیره و اتلاف افزایش یافتند. با افزایش زمان مرحله پخت، واکنش بین گروه کربونیل و آمین افزایش یافته و به دنبال آن مدول ذخیره، خاصیت کشسانی و استحکام ژل افزایش یافته که این مشاهده در تأیید نتایج پیشین است. در نتایج پیشین بیان شده بود، با افزایش زمان پس پخت، کاهش \bar{M}_c ، تعداد اتصال‌های عرضی و چگالی اتصال‌های عرضی افزایش و پیرو آن استحکام ژل افزایش می‌یابد. افزون بر این، همان‌طور که در مباحث پیشین بیان شد، در شرایطی که در بین زنجیرهای پلیمر

جدول ۴- تنش تسلیم محاسبه‌شده از آزمون رئولوژی (با روبش کرنش).
Table 4. Yield stress evaluated by stain sweep from the rheology test.

Sample code	Crosslinker (g)	Post-cure time (h)	Yield stress (Pa)
C ₃ M	0.1	2	181.65
C ₄ M	0.05	2	11.86
C ₅ M	0.025	2	453.49
C ₆ M	0.1	1	157.23
C ₇ M	0.05	1	202.72
C ₈ M	0.025	1	8.25

مدول اتلاف کاهش پیدا می‌کند. اما در شرایطی که در بین زنجیرهای پلیمر نیروی ثانویه وجود داشته باشد، هم‌زمان با افزایش مدول ذخیره، مدول اتلاف نیز افزایش می‌یابد. شکل ۵ نیز تأییدکننده این اتفاق است و نشان می‌دهد، با افزایش غلظت شبکه‌ای کننده تا ۰/۰۵ g (نمونه C₇M)، مدول‌های ذخیره و اتلاف به دلیل واکنش بیشتر گروه‌های آمینی و کربونیل افزایش می‌یابد [۲۹،۳۲]. اما با ادامه این روند، به دلیل افزایش \bar{M}_c ، مدول‌های ذخیره و اتلاف کاهش یافته‌اند. تنش تسلیم نقطه‌ای از تنش است که پیش از آن ماده رفتار کشسان دارد و پس از آن رفتار ماده به گران‌رو تغییر می‌کند و در نمودار مدول کشسان برحسب کرنش (شکل ۵ (a)) با تغییر ناگهانی شیب نشان داده می‌شود [۲۷،۳۳]. با استفاده از معادله (۵) و مقادیر مدول ذخیره (G') و کرنش (γ) از شکل ۵ (a)، تنش تسلیم (τ) در غلظت‌های مختلف شبکه‌ای کننده محاسبه شده و نتایج آن در جدول ۴ آمده است. براساس این نتایج نیز مشخص شد، تنش تسلیم با افزایش غلظت شبکه‌ای کننده تا ۰/۰۵ g (نمونه C₇M)، بیشتر شده و با افزایش بیشتر غلظت از این مقدار، کاهش پیدا کرده است. این پدیده نشان می‌دهد، با افزایش غلظت شبکه‌ای کننده تا ۰/۰۵ g، درجه شبکه‌ای شدن به حد بهینه رسیده و در نتیجه مقدار تورم نیز به مقدار بهینه خود رسید (۱۰/۱). با افزایش بیشتر شبکه‌ای کننده، اتصال‌های عرضی زیادی برقرار شده و از نفوذ و برهم‌کنش حلال با میکروژل جلوگیری کرده و عدم تورم کامل سبب کاهش برهم‌کنش بین ذرات و در نتیجه کاهش استحکام ژل می‌شود [۳۴]:

$$G' = \frac{\tau}{\gamma} \quad (5)$$



شکل ۶- نتایج حاصل از آزمون رئولوژی (رویش بسامد): (a) مدول ذخیره و (b) مدول اتلاف.

Fig. 6. Results obtained by rheology test (frequency sweep): (a) storage modulus, and (b) loss modulus.

بسامدهای کم، کوپلیمر زمان کافی برای آسایش دارد و زنجیرهای پلیمر قابلیت تغییر شکل در مقابل نیروی وارد شده دارند. اما در بسامدهای بیشتر، پلیمر زمان کافی برای آسودگی ندارد، بنابراین انعطاف‌پذیری زنجیر کاهش یافته و مدول ذخیره افزایش می‌یابد و این موضوع نشان‌دهنده سخت‌تر شدن کوپلیمر است [۱۹،۳۲].

نیروی ثانویه وجود داشته باشد، هم‌زمان با افزایش ماهیت کشسانی، ماهیت گران‌رو نیز افزایش خواهد یافت که در شکل ۵ قابل مشاهده است [۱۸،۲۸]. با افزایش زمان مرحله پس‌پخت، درجه شبکه‌ای شدن و تعداد اتصال‌های عرضی افزایش، کاهش یافته و در نتیجه کشسانی و طول تنش تسلیم بیشتر شده است [۳۴].

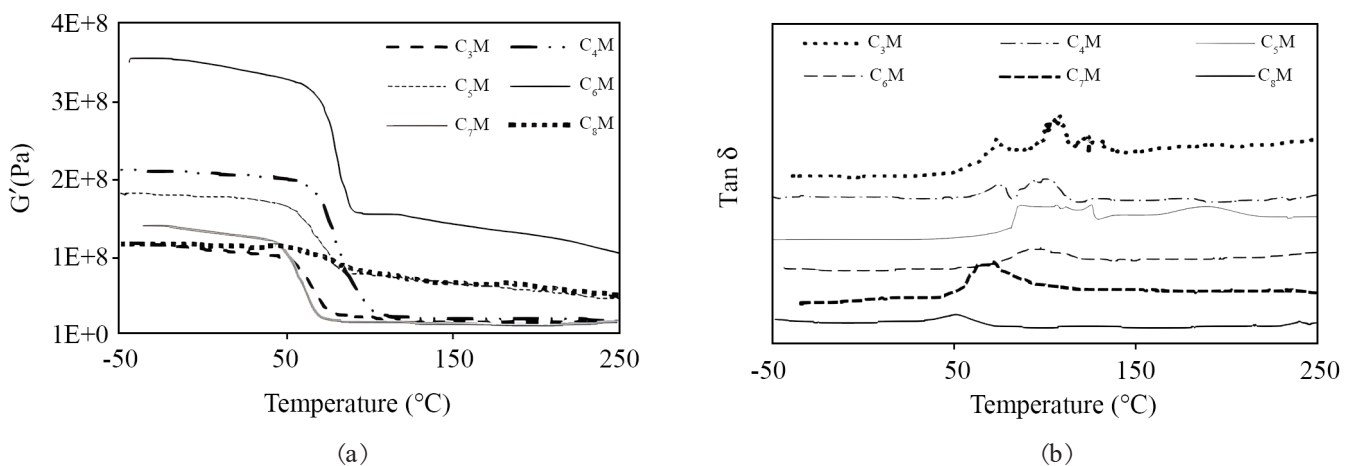
آزمون دینامیکی - مکانیکی گرمایی (DMTA)

اثر غلظت شبکه‌ای کننده ۶،۱-دی‌آمینوهگزان

از آزمون DMTA برای بررسی خواص مکانیکی (مدول) برحسب دما و دمای گذار شیشه‌ای استفاده شد. مطابق شکل ۷، با افزایش غلظت شبکه‌ای‌کننده در نمونه‌های C_6M ، C_7M و C_8M ، مدول و دمای گذار

رویش بسامد

تغییرات مدول ذخیره (G') و مدول اتلاف (G'') به‌زای افزایش بسامد زاویه‌ای برای کوپلیمرهای تهیه‌شده با غلظت‌های مختلف شبکه‌ای‌کننده در شکل ۶ نشان داده شده است. مطابق شکل ۶ (a)، با افزایش بسامد زاویه‌ای (ω) مدول ذخیره افزایش یافته است. در



شکل ۷- نتایج حاصل از آزمون DMTA: (a) مدول ذخیره و (b) ضریب اتلاف.

Fig. 7. Results obtained from DMTA test: (a) storage modulus, and (b) loss factor.

که مطابق آن‌ها، با افزایش مدت زمان پس پخت، تعداد اتصال‌های عرضی افزایش و \overline{M}_c کاهش داشته که به بیشتر شدن استحکام ژل منجر شده است. با توجه به شکل ۷ (b) همچنین می‌توان دریافت، با افزایش زمان پس پخت، دمای T_g نیز افزایش داشته که باز هم نمایانگر افزایش استحکام ژل به دلیل افزایش تعداد اتصال‌های عرضی و کاهش انعطاف‌پذیری زنجیر است.

نتیجه‌گیری

نتایج آزمون گران‌روی ظاهری نشان داد، استفاده ۹۵:۵ از مونومرهای AA:AAEM بیشترین مقدار گران‌روی را به دست می‌دهد و بر همین اساس نسبت بهینه مونومرها انتخاب شد. نتایج آزمون FTIR تأییدی بر تهیه موفقیت‌آمیز کوپلیمر Poly(AA-co-AAEM) با روش پلیمر شدن رسوبی در مجاورت آغازگر N,N-آزو بیس‌ایزوبوتیرونیتریل و مخلوط حلال‌های اتیل استات و نرمال هگزان با شبکه‌ای‌کننده ۶،۱-دی‌آمینوهگزان بود. بررسی نتایج سایر آزمون‌ها نشان داد، با افزایش غلظت شبکه‌ای‌کننده تا ۰/۵۰ g مقدار تورم به سبب افزایش \overline{M}_c بیشتر شده اما با افزایش مقدار شبکه‌ای‌کننده، کاهش می‌یابد. همچنین بهینه خواص رئولوژیکی، گران‌روی و دمای T_g در نمونه‌های تحت ۲ h مرحله پس پخت دیده شد. نمونه C_4M که دارای ۰/۰۵ g شبکه‌ای‌کننده بوده و در ۲ h و دمای ۱۰۰ °C تحت پس پخت قرار گرفته بود، بیشتر مقدار تورم و استحکام ژل را نشان داده است و به‌عنوان نمونه بهینه مشخص شد.

مراجع

- Slone R.V., Acrylic Ester Polymers, *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, 1, 2010.
- Molyneux P., *Water-Soluble Synthetic Polymers: II: Properties and Behavior*, CRC, 2018.
- Pelton R. and Hoare T., Microgels and Their Synthesis: An Introduction, In *Microgel Suspensions: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2011.
- Agnihotri S., Mukherji S., and Mukherji S., Antimicrobial Chitosan-PVA Hydrogel as a Nanoreactor and Immobilizing Matrix for Silver Nanoparticles, *Appl. Nanosci.*, 2, 179-188, 2012.
- Pourjavadi A., Salimi H., and Kurdtabar M., Hydrolyzed Collagen-Based Hydrogel with Salt and pH-Responsiveness Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 106, 2371-2379, 2007.
- Peppas N.A., Bures P., Leobandung W., and Ichikawa H., Hydrogels in Pharmaceutical Formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 50, 27-46, 2000.
- Hamidi M., Azadi A., and Rafiei P., Hydrogel Nanoparticles in Drug Delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 60, 1638-

شیشه‌ای افزایش می‌یابد. از آنجا که مدول بیانگر مقدار استحکام پلیمر است، با افزایش غلظت شبکه‌ای‌کننده استحکام پلیمر افزایش یافته است که علت آن کاهش \overline{M}_c و بیشتر شدن تعداد اتصال‌های عرضی است (شکل ۷ (a)). شکل ۷ (b) نشان‌دهنده افزایش دمای T_g به‌ازای افزایش غلظت شبکه‌ای‌کننده است. عواملی چون شبکه‌ای شدن، انعطاف‌پذیری، تقارن، شاخه‌های جانبی، قطبیت و گروه‌های حجیم روی تغییرات T_g مؤثر هستند [۳۵]. در پلیمرهای شبکه‌ای، تشکیل پیوندهای ثانویه و افزایش چگالی شبکه باعث کاهش انعطاف‌پذیری پلیمر و عدم حرکت آزادانه بخش‌های زنجیر شده و با افزایش غلظت شبکه‌ای‌کننده، چگالی شبکه و سختی پلیمر افزایش یافته و دمای T_g افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، پارامتر اتلاف ($\tan \delta = G''/G'$) نمایانگر نسبت ماهیت گران‌روکشسانی به کشسانی در ساختار پلیمر است. اگر $\tan \delta > 1$ باشد، در ساختار پلیمر ماهیت گران‌روکشسانی و اگر $\tan \delta < 1$ باشد، در پلیمر ماهیت کشسانی بیشتر است [۱۸، ۲۸]. مطابق شکل ۷ (b) نمونه‌های دارای $\tan \delta < 1$ که نشان‌دهنده ماهیت کشسانی زیاد آن‌ها هستند.

اثر زمان پس پخت شبکه‌ای‌کننده ۶،۱-دی‌آمینوهگزان

شکل ۷ تغییرات خواص مکانیکی و ضریب اتلاف برحسب دما را در مدت زمان‌های مختلف پس پخت نشان می‌دهند. مطابق این نمودارها به‌طور کلی مدول و دمای T_g با افزایش مدت زمان پس پخت، افزایش داشته‌اند که این افزایش به دلیل افزایش استحکام ژل است. علت این پدیده، بیشتر شدن تعداد واکنش بین آمین و کربونیل و در نتیجه چگالی اتصال‌های عرضی است. این مشاهدات تأییدکننده نتایج پیشین بوده

- 1649, 2008.
8. IAEA, *Nanoscale Radiation Engineering of Advanced Materials for Potential Biomedical Applications*, **5**, 1-228, 2015.
 9. Plamper F.A. and Richtering W., Functional Microgels and Microgel Systems, *Acc. Chem. Res.*, **50**, 131-140, 2017.
 10. Asl V.H.H.B., *Principles of Polymer Engineering: Polymerization Reactions*, Amirkabir University of Technology, 2004.
 11. Nakano T., Saito N., and Minami H., Preparation of Cross-Linked Monodisperse Poly(acrylic acid) Particles by Precipitation Polymerization, *Langmuir*, **36**, 11957-11962, 2020.
 12. Yamamoto Y., Suzuki S., Yamashita T., and Sako T., Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide, *Polym. Prepr. Japan*, **54**, 5302-5303, 2005.
 13. Liu T., DeSimone J.M., and Roberts G.W., Kinetics of the Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide: The Locus of Polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 3129-3139, 2006.
 14. Liu T., Garner P., DeSimone J.M., Roberts G.W., and Bothun G.D., Particle Formation in Precipitation Polymerization: Continuous Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules*, **39**, 6489-6494, 2006.
 15. Thomas J.B., Creecy C.M., McGinity J.W., and Peppas N.A., Synthesis and Properties of Lightly Crosslinked Poly((meth)acrylic acid) Microparticles Prepared by Free Radical Precipitation Polymerization, *Polym. Bull.*, **57**, 11-20, 2006.
 16. Eshaghi H., Bagheri Marandi G., Boohendi H., Zohuriaan-Mehr M.J., and Kabiri K., Crosslinkers of Different Types in Precipitation Polymerization of Acrylic Acid, *Iran. Polym. J.*, **23**, 75-84, 2010.
 17. Es-haghi H., Bouhendi H., Bagheri-Marandi G., Zohuriaan-Mehr M.J., and Kabiri K., Cross-linked Poly(acrylic acid) Microgels from Precipitation Polymerization, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **49**, 1257-1264, 2010.
 18. Ramazani-Harandi M.J., Zohuriaan-Mehr M.J., Yousefi A.A., Ershad-Langroudi A., and Kabiri K., Effects of Structural Variables on AUL and Rheological Behavior of SAP Gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3676-3686, 2009.
 19. Barry B.W., and Meyer M.C., The Rheological Properties of Carbopol Gels II. Oscillatory Properties of Carbopol Gels, *Int. J. Pharm.*, **2**, 27-40, 1979.
 20. Zoller A., Kockler K.B., Rollet M., Lefay C., Gignes D., Barner-Kowollik C., and Guillauneuf Y., A Complete Kinetic Study of a Versatile Functional Monomer: Acetoacetoxyethyl Methacrylate (AAEMA), *Polym. Chem.*, **7**, 5518-5525, 2016.
 21. Boyko V., Lu Y., Richter A., and Pich A., Preparation and Characterization of Acetoacetoxyethyl Methacrylate-Based Gels, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 2031-2039, 2003.
 22. Jin X., Kang H., Huang Y., Liu H., and Hu Y., Synthesis and Properties of Electrically-Sensitive Poly(acrylic acid-co-acetoacetoxy ethyl methacrylate) Gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3690-3696, 2008.
 23. Rong L., Zhao W., Fan Y., Zhou Z., Zhan M., He X., Yuan W., and Qian Ch., Environmentally Stable, Stretchable, Adhesive, and Conductive Organohydrogels with Multiple Dynamic Interactions as High-Performance Strain and Temperature Sensors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 55075-55087, 2022.
 24. Chen Y. and Tan H., Crosslinked Carboxymethyl-chitosan-g-Poly(acrylic acid) Copolymer as a Novel Superabsorbent Polymer, *Carbohydr. Res.*, **341**, 887-896, 2006.
 25. Buchholz F.L., and Graham A.T., *Modern Superabsorbent Polymer Technology*, Wiley-VCH Verlag, New York, 1998.
 26. Thomas J.B., Tingsanchali J.H., Rosales A.M., Creecy C.M., McGinity J.W., and Peppas N.A., Dynamics of Poly(ethylene glycol)-Tethered, pH Responsive Networks, *Polymer (Guildf)*, **48**, 5042-5048, 2007.

27. Oppong F.K., Rubatat L., Frisken B.J., Bailey A.E., De Bruyn J.R., Microrheology and Structure of a Yield-Stress Polymer Gel, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, **73**, 1-9, 2006.
28. Sanz Taberner T., Martín-Villodre A., Pla-Delfina J.M., and Herráez J.V., Consistency of Carbopol 971-P NF Gels and Influence of Soluble and Cross-linked PVP, *Int. J. Pharm.*, **233**, 43-50, 2002.
29. Naé H.N. and Reichert W.W., Rheological Properties of Lightly Crosslinked Carboxy Copolymers in Aqueous Solutions, *Rheol. Acta*, **31**, 351-360, 1992.
30. Es-Haghi H., Bouhendi H., Marandi G.B., Zohurian-Mehr M.J., and Kabiri K., Rheological Properties of Microgel Prepared with Long-Chain Crosslinkers by a Precipitation Polymerization Method, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **51**, 880-896, 2012.
31. Kaneda I. and Sogabe A., Rheological Properties of Water Swellable Microgel Polymerized in a Confined Space, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, **270-271**, 163-170, 2005.
32. Ramazani-Harandi M.J., Zohuriaan-Mehr M.J., Yousefi A.A., Ershad-Langroudi A., and Kabiri K., Rheological Determination of the Swollen Gel Strength of Superabsorbent Polymer Hydrogels, *Polym. Test.*, **25**, 470-474, 2006.
33. Benmouffok-Benbelkacem G., Caton F., Baravian C., and Skali-Lami S., Non-linear Viscoelasticity and Temporal Behavior of Typical Yield Stress Fluids: Carbopol, Xanthan and Ketchup, *Rheol. Acta*, **49**, 305-314, 2010.
34. Tan B.H., Tam K.C., Lam Y.C., and Tan C.B., Microstructure and Rheology of Stimuli-Responsive Microgel Systems-Effect of Cross-Linked Density, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **113**, 111-120, 2005.
35. Es-Haghi H., Bouhendi H., Bagheri Marandi G., Zohurian-Mehr M.J., and Kabiri K., An Investigation into Novel Multifunctional Cross-Linkers Effect on Microgel Prepared by Precipitation Polymerization, *React. Funct. Polym.*, **73**, 524-530, 2013.