Research article

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

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), Vol. 33, No. 5, 445-458 December 2020- January 2021 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/JIPST.2020.1766

Synthesis and Formulation of Photocurable Resins Possessing Poly(ethylene glycol) and POSS, and Preparation of Their Related Nanocomposites

Fatemeh Malakoutikhah¹, Seyed Amin Mirmohammadi², Javad Mokhtari Aliabad¹, Mohammad Atai³, Samahe Sadjadi⁴, and Naeimeh Bahri-Laleh^{5*}

1. Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Posstal Code 1477893855, Tehran, Iran

2. Department of Chemical Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 13185-768, Tehran, Iran

3. Department of Polymer Science, Faculty of Science, 4. Department of Gas Conversion, Faculty of Petrochemicals, 5. Department of Polymerization Engineering, Faculty of Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 15 May 2020, accepted: 28 September 2020

ABSTRACT

ypothesis: Design and synthesis of self-curable solutions containing poly(ethylene glycol) (PEG) and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) is a simple and economical method to enhance the physical and mechanical properties of biodegradable PEG.

Methods: First POSS nanoparticles were treated with acryloyl chloride (AC) to obtain POSS-AC nano-powder. In another reaction, PEG was copolymerized with fumaryl chloride to prepare poly(ethylene glycol) fumarate (PEGF). POSS-AC was subsequently dispersed in PEGF matrix in 1 and 2% (wt) in the presence and absence of N-vinyl pyrrolidone as a reactive diluent. The obtained slurries were photocured by blue light irradiation using camphorquinone as photoinitiator. The crystal structure, dispersion quality, crosslink ability, mechanical, thermal and thermomechanical characteristics of the prepared nanocomposites as well as crosslinked neat PEGF were studied by XRD, TEM, equilibrium swelling, tensile, TGA and DMTA tests, respectively.

Findings: The XRD pattern of nanocomposites did not show any sharp peak related to the aggregation and agglomeration of the nanoparticles. TEM pictures revealed good dispersion of POAA-AC nanoparticles with mean diameter within 10-50 nm range. Furthermore, the presence of POSS-AC and reactive diluent led to an increase in the T_g of cured PEGF (as a blank system) from -16°C to a value in the range of -13 to -3° C, gel content from 45% to 62-84%, storage modulus from 1.6 GPa to 2.2-3.3 GPa, maximum decomposition temperature from 395°C to 408-432°C, and Young's modulus from 0.46 MPa to 1.2-1.6 MPa. As a result, the nanocomposites designed in this study exhibited good mechanical properties and fast curing which would be considered as potential candidates for tissue engineering and biomedical applications.

(*)To whom correspondence should be addressed. E-mail: n.bahri@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Malakoutikhah F., Mirmohammadi S.A., Mokhtari Aliabad J., Atai M., Sadjadi S., and Bahri-Laleh N., Synthesis and Formulation of Photocurable Resins Possessing Poly(ethylene glycol) and POSS, and Preparation of Their Related Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 445-458, 2021.

Keywords:

biodegradable, resin, nanocomposite, photo-curable, polyethylene glycol

مقاله پژوهشیی

سنتز و فرمولبندی رزینهای نورپختپذیر دارای پلی(اتیلن گلیکول) و سیلسسکوییاکسان اولیگومری چندوجهی و تهیه نانوکامپوزیتهای آنها

فاطمه ملکوتیخواه'، سید امین میرمحمدی'، جواد مختاری'، محمد عطایی"، سماحه سجادی'، نعیمه بحری لاله**

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، کد پستی ۱۴۷۷۸۹۳۸۵۵ ۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۷۶۸–۱۳۱۸۵ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲–۱۴۹۷: ۳- پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر، ۴- پژوهشکده پتروشیمی، گروه تبدیل گاز، ۵- پژوهشکده مهندسی،

دریافت: ۱۳۹۹/۲/۲۶، یذیرش: ۱۳۹۹/۷/۷

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سیوسوم، شماره ۵. صفحه ۴۵۸–۴۵۹، ۱۳۹۹ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/JIPST.2020.1766

چکيده

فرضیه: طراحی و تولید محلولهای دارای پلی(اتیلن گلیکول) و سیلسسکوییاکسان اولیگومری چندوجهی (POSS)، با قابلیت شبکهایشدن درجا، روش ساده و مقرون به صرفهای برای تولید نانوکامپوزیتهای هیبریدی به منظور بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پلی(اتیلن گلیکول) زیست تخریب پذیر است.

روشها: نخست، نانوذرات POSS با آکریلویلکلرید عمل آوری و نانوپودر POSS-AC تهیه شد. در واکنشی دیگر، پلی(اتیلن گلیکول) با فوماریل کلرید برای تهیه پلی(اتیلن گلیکول) فومارات (PEGF) وارد واکنش پلیمرشدن تراکمی شد. درستی واکنشهای انجام شده با آزمونهای FTIR و GPC تأیید شد. از پراکنش ۱ و ۲٪ وزنی POSS-AC در PEGF، در مجاورت ۲۰٪ رقیق کننده N-وینیل پیرولیدون (NVP) و در نبود آن نمونه های مختلفی فرمول بندی شدند. سپس، نمونه ها برای پخت با نور آبی در مجاورت کامفور کینون به عنوان نور آغاز گر و N،N-دی متیل آمینواتیل متاکریلات بهعنوان شتاب دهنده قرار گرفتند. پس از تهیه نانو کامپوزیت های مدنظر، اثر وجود و مقدار نانو ذرات POSS، و جود رقیق کننده و زمان پخت بر کیفیت پراکنش نانو ذرات با آزمون های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (DMA)، تورم تعادلی، کشش، گرماوزن سنجی (TGA) و TGA)

یافتهها: در الگوی XRD نانوکامپوزیت، هیچ پیک تیزی دیده نشد که حاکی از انبوهش نانوذرات باشد. عکسهای TEM پراکنش مناسب نانوذرات را با اندازه ذرات در محدوده nn ۵۰–۱۰ تأیید کرد. نتایج آزمونها نشان داد، وجود نانوذرات و رقیقکننده موجب افزایش T از 2°۶۶– در نمونه PEGF پختشده تا ۱۳– تا ۲°۲–، افزایش مقدار ژل از ٪۴۵ تا ٪۸۴–۶۲، افزایش مدول ذخیره از PEG۶ تا ۱/۶ GPa افزایش مدول ذخیره از GPa تا ۲۵°۲–۴۰۸ و مدول یانگ از GPa ۲/۶ GPa تا ۲۰۲۳ GPa افزایش بیشینه دمای تخریب از ۲۵°۶ تا ۲۰۶۲–۴۰۸ و مدول یانگ از مطالعه مانوک می مواند می می می می می می می می مناسبی برای استفاده در کاربردهای زیستی و مهندسی بافت باشد. واژههای کلیدی

زیست تخریب پذیر، رزین، نانو کامپوزیت، نور پخت پذیر، پلی(اتیلن گلیکول)

n.bahri@ippi.ac.ir

* مسئول مكاتبات، پيامنگار:

مقدمه

استفاده از پلیمرها و نانوهیبریدهای زیست تخریب پذیر با قابلیت شبکهای شدن درجا در کاربردهای مهندسی بافت گسترش چشمگیری در دهههای گذشته داشته است [۳–۱]. تزریق پلیمر مایع یا نانوهیبرید مایع به همراه سلول یا دارو به داخل بدن، مهم ترین هدف در ساخت پلیمرها یا آمیزه های شبکه ای شدنی در جاست که هنگام تغییر حالت به جامد شبکه ای، شکل دلخواه را می پذیرند [۶–۴]. با توجه به خاصیت زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری این مواد و قابلیت تزریق از مجراهای بسیار باریک، این مواد جایگزین کاشینه های قدیمی شده اند [۸].

پلیمرهای غیراشباع بر پایه فومارات مانند پلی(کاپرولاکتون فومارات)، پلی(پروپیلن فومارات)، پلی(پروپیلن گلیکول فومارات)، پلی(بوتادیان فومارات)، پلی(اتیلن گلیکول فومارات) و مانند اینها به عنوان پلیمرهای تزریق شدنی زیست تخریب پذیر شناخته شدهاند [۹،۱۰]. این پلیمرها قابلیت پخت با نور را دارند و در کاربردهای زیستی و مهندسی بافت جایگاه ویژهای پیدا کردهاند [۱۱،۲]. از میان این پلیمرها، پلیاترهای غیراشباع مانند پلی(اتیلن گلیکول فومارات) (PEGF)، به دلیل جریان پذیری مناسب در حالت مایع، قابلیت چشمگیر در تشکیل شبکه های سه بعدی در دمای معمولی و خواص قابل قبول پس از پخت، جایگاه ویژه تری دارند [۱۳،۱۴].

از روش های متفاوتی برای پخت این پلیمرها استفاده می شود که شامل روش های تابشی مانند پخت با نور و روش های شیمیایی مانند استفاده از آغازگرهای گرمایی یا اکسایسی-کاهشی هستند. از این میان، پخت شروع شده با نور روش غیر سمی، کنترل شده و مؤثری است که در دماهای کم به کار گرفته می شود [10].

افزون بر ایجاد پیوندهای عرضی طی فرایند شبکهای شدن که خواص فیزیکی مکانیکی ماتریس پلیمری را بهبود می خشد، افزودن نانوذرات زیستسازگار معدنی نیز نقش مؤثری بر بهبود این خواص دارد [۱۶]. این ذرات موجب توسعه خواص محصول مانند استحکام، چقرمگی و زیستسازگاری می شوند. مشخص است، مقدار چگالی شبکهای شدن و مقدار نانوذرات معدنی برای دستیابی به بهترین خواص، مقدار بهینهای دارد. از میان مواد معدنی استفاده شده، تر کیبات سیلسسکویی اکسان اولیگومری چندوجهی (POSS) کاربردهای زیادی در این زمینه پیدا کردهاند [۱۹–۱۷]. این ذرات ساختاری صلب دارند و می توانند به طور یکنواخت در ماتریس پلیمری پراکنده شوند. ورود نانوذرات SOS از راه اتصال های عرضی می تواند ساختار کامپوزیت را تحت تأثیر قرار دهد و با تقویت آن، خواص مکانیکی را بهبود بخشند.

ایجاد پیوند شیمیایی میان POSS و پلیمرآلی، مقدار جدایی فاز ماکروسکوپی را به حداقل می رساند. اثر نانوذراتی که با اختلاط فیزیکی وارد ساختار ماتریس پلیمری می شوند به برهم کنش مطلوب میان گروههای عاملی موجود روی نانوذرات و ماتریس پلیمری وابسته است. این برهم کنش مطلوب به پراکنش یکنواخت نانوذرات در ماتریس پلیمری منجر می شود و می تواند به بهبود خواص فیزیکی کمک کند. ویژگی های منحصر به فرد این مواد موجب کاربرد گسترده و متنوع آن ها در زمینه هایی مانند مهندسی بافت و زیست داروها شده است [۱۹،۲۰]. میر محمدی و همکاران [۲۱] نانوهیبرید POSS با ارزیابی کردند. آن ها نشان دادند، نانوذرات SOS افزون بر بهبود خواص مکانیکی و گرمایی، زیست سازگاری محصول را نیز افزایش می دهند

در کار دیگر همین گروه، آنها رزینهای تزریقشدنی دارای POSS و پلی(اتیلن گلیکول)گلیسیدیل متاکریلات را تهیه و با نور آبی پخت کردند. مشابه با کار پیشین، POSS موجب بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و زیستسازگاری نمونه ها شد [۶]. کامپوزیت های یلی(اتیلن گلیکول)-POSS با کوپلیمرشدن اجزای متشکل تهیه و بهعنوان رزین تزریق پذیر شبکهای شدنی درجا در سیمان های استخوانی بررسی شدند. نتایج نشان داد، نانوکامپوزیتهای تهیهشده گزینه مناسبی برای تجاریشدن در کاربرد مدنظر هستند [۲۲]. با وجود مطالعات فراوان درباه رزينهاي پختشده پلي(اتيلن گليكول) و کامپوزیتهای آن، اثر نانوذرات POSS بر خواص نهایی محصول با استفاده از گروه عاملی مشابه روی نانوذرات و PEG هنوز بررسی نشده که در پژوهش حاضر مدنظر بوده است. گفتنی است، پلی(اتیلن گلیکول) بهدلیل ماهیت زیستسازگار آن انتخاب شده است. همچنین سعی شد، با طراحی گروه عاملی مناسب و مشابه روی نانوذرات POSS و رزین پختشونده، پیوند شیمیایی میان این دو برقرار شود که موجب بهبود خواص میشود. در واقع، نوآوری این پژوهش نحوه تهیه POSS و پلی(اتیلن گلیکول) زیستسازگار و بررسی نحوه اثر رقیقکننده بر خواص نهایی نمونه است. در این پژوهش سعی شد، اثر سه عامل مقدار نانوذرات، وجود رقیقکننده و زمان پخت بر نانوهيبريد پلي(اتيلن گليكول)فومارات-سيلسسكويياكسان اولیگومری چندوجهی با قابلیت شبکهایشدن درجا، بررسی شود. بدین منظور، پلی(اتیلن گلیکول)فومارت و مقدارهای مختلف وزنی از نانوذرات سیلسسکوییاکسان اولیگومری چندوجهی اصلاحشده با آكريلوئيل كلريد بههمراه رقيقكننده كه رزين مايع است، با نور آبي شبکهای شده و خواص آن بررسی شده است.

تجربى

مواد

پلی(اتیلن گلیکول) استفاده شده در این پژوهش با چگالی ۱/۱۳ g/cm³ وزن مولکولی ۶۰۰ g/mol و دمای ذوب 2° ۱/۰۲ ساخت شرکت Merck آلمان بود. نانوذرات ترانس سیکلوهگزان دی ال–ایزوبو تیل POSS از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. فوماریل کلرید، کامفور کینون به عنوان آغاز گر نور مرئی، تتراهیدروفوران، دی کلرومتان، N-وینیل پیرولیدون، آکریلوئیل کلرید و پروپیلن اکسید از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. N،N-دی متیل آمینواتیل متاکریلات استری غیراشباع کربوکسیلیک اسید با فرمول مولکولی $R_{15}NO_2$ و وزن مولکولی Merck آلمان شدند. ۱۵۷/۲۱ محصول شرکت شرکت Merck آلمان بود که به عنوان شتاب دهنده استفاده شد.

دستگاهها

طیفسنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Nicolet ISS ساخت آمریکا برای شناسایی نانوذرات POSS اصلاح شده و نیز پلی(اتیلن گلیکول)فومارت تهیه شده استفاده شد. برای اندازه گیری وزن مولکولی عددی، وزنی و توزیع وزن مولکولی PEGF و پلی(اتیلن گلیکول) اولیه از سوانگار ژل تراوشی (GPC) مدل Agilent 1100 ساخت شرکت Chromatopac انگلستان استفاده شد. از حلال THF برای کالیبره کردن و پلی استیرن استفاده شد. پراش سنج پرتو X (XRD) ساخت شرکت SIEMENS، مدل Diffractometer با منبع تابش FeKa، ولتاژ VA ۵۳ و شدت جریان Am ۲۵ به کار گرفته شد. الگوهای پراش XRD در محدوده زاویه تابش و بازتاب ۲۵ برابر م-۷-۵ اندازه گیری شد.

خواص گرانروکشسانی نمونه ها با آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی (DMTA) بررسی شد. دستگاه استفاده شده در این پژوهش گرمایی EXTAR6000 ساخت شرکت Seiko ژاپن بود. نمونه ها با اندازه EXTAR6000 ساخت شرکت IHZ و سرعت گرمادهی ۱۰۰ ۲۰۰۳ از دمای ۲۰۰۰ – تا دمای ۲۵۰۵ گرما داده شدند. میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل ۱۵۰۵ گرما داده شدند. با قدرت ۷۸ ۱۰۰ ساخت آلمان برای بررسی شکل شناسی نمونه ها به کار گرفته شد. نمونه ها پیش از بررسی با لایه ای از جنس طلا پوشش دهی شدند. خواص مکانیکی نمونه ها با دستگاه کشش مدل STM-150 ساخت شرکت ایرانی طراحی و مهندسی سنتام انجام شد. ابعاد نمونه ها mm/min شبکه ای شده از گرماوزن سنج برای بررسی پایداری گرمایی نمونه های شبکه ای شده از گرماوزن سنج

(TGA) مدل TGA/DSC1 ساخت شرکت سوئیسی TGA/DSC1 استفاده شد. آزمون در محدوده دمایی ۲۰۰۶–۲۵ و جو نیتروژن با سرعت گرمادهی ۱۰۰°C/min انجام شد.

روشها اصلاح نانوذرات POSS-AC برای تهیه POSS-AC

اصلاح نانوذرات POSS با آکریلوئیل کلرید طبق روش بیانشده در مرجع ۶ انجام شد. g ۱ نانوذرات (mol ۲۰۰۱ و معادل nor ۲۰۰۱ گروه هیدروکسیل) به همراه ۲۱۶ سال ۲ (۲ mol ۲) آکریلوئیل کلرید و ۲ /۰ (۳/۴ mmol) پروپیلن اکسید در حلال دیکلرومتان داخل بالن ای ۲۰۰ ریخته شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. همزمان گاز نیتروژن از محلول عبور داده شد تا هیدروکلریک اسید تولیدی را از محیط واکنش خارج کند. این واکنش به مدت h ۸ ادامه یافت. سپس، مخلوط از روی کاغذ صافی عبور داده شد و رسوب نانوذرات مدنظر جداسازی شد که همان POSS اصلاح شده بود،. رسوب با سود N /۱ و کلروفرم شسته و برای انجام مراحل بعد در دمای ۲۰۰۰ درون گرمخانه خلأ خشک شد.

تهیه پلی(اتیلن گلیکول) فومارات (PEGF)

برای تهیه پلی(اتیلن گلیکول) فومارات (PEGF) از روش بیانشده در مرجع ۱۴ استفاده شد. ۸/۷ ۳۱ (۵۵/۹ mmol) فوماریل کلرید با ۲۰ mL پلی(اتیلن گلیکول) (۵۶/۵ mmol برای رسیدن به نسبت پلی(اتیلن گلیکول) به فوماریل کلرید ۱۰۱/۰۱)، با g ۱ (Immol) (۱۷) پروپیلناکسید بهعنوان کاتالیزگر (برای جذب هیدروژن کلرید تولیدی) و ۲۰ mL دیکلرومتان بهعنوان حلال به داخل بالن منتقل و با همزن مغناطیسی همزده شود. همزمان گاز نیتروژن نیز از مخلوط واکنش عبور داده شد. این واکنش حدود h ۲۲ در دمای ۲۰۳۵ ادامه یافت. برای جداسازی پروپیلن اکسید واکنش نکرده، محصول با سدیم هیدروکسید N ۱/۰ شسته شد.

ساخت تر کیب نهایی و شبکهای کردن نمونه های بدون POSS

برای فرمولبندی ترکیبات نهایی و شبکهای کردن آنها، پنج فرمولبندی مختلف با آغازگر کامفورکینون و شتابدهنده N،N- دیمتیل آمینواتیل متاکریلات و با رقیق کننده و بدون رقیق کننده در مقدارهای متفاوت POSS به شرح زیر ساخته شدند:

نمونه (PEGF): g ۱۰ مایع پلی(اتیلن گلیکول)فومارات (PEGF) به ٪۰/۱ وزنی آغازگر کامفورکینون و ٪۰/۱ شتابدهنده ۸،N-دیمتیل آمینواتیل متاکریلات اضافه شد و در معرض امواج فراصوت

بهمدت ۳in ۶۰ قرار گرفت. سپس، نمونه داخل شیشه ساعت ریخته و در معرض تابش نور مرئی (نور آبی با طول موج ۴۸۰ m – ۵۳۰) بهمدت ۱۵ min قرار داده شد تا شبکهای و جامد شود.

- نمونه ۲ (PEGFN): تمام شرایط ساخت نمونه ۲ مانند نمونه ۱ بود، با این تفاوت که ٪۱۰ وزنی رقیقکننده فعال وینیل پیرولیدون نیز اضافه شد.
- نمونه ۵ (PEGF10): تمام شرایط ساخت نمونه ۵ مانند نمونه ۲ بود، با این تفاوت که زمان پخت ۱۰ min تعیین شد.
- نمونه ۶ (PEGF5): تمام شرایط ساخت نمونه ۶ مانند نمونه ۲ بود، با این تفاوت که زمان یخت ۵ min تعیین شد.

مشخصات و ترکیب درصد اجزای تمام نمونههای تهیهشده و نحوه کدگذاری آنها در جدول ۱ آمده است.

ساخت ترکیب نهایی و شبکهای کردن نمونه های دارای POSS

نمونه (PEGFN1): g ۱۰ مایع PEGF به ٪۱ وزنی نانوذرات اصلاح شده (POSS-AC) افزوده شده و مخلوط به مدت min درون دستگاه فراصوت (POSS-AC) قرار داده شد تا نانوذرات به خوبی در PEGF پراکنده شوند. سپس، ٪/۱ وزنی آغازگر، ٪/۱ وزنی شتاب دهنده و ٪۱۰ وزنی رقیق کننده فعال وینیل پیرولیدون نیز به مخلوط اضافه و مخلوط داخل شیشه ساعت ریخته شد. مخلوط پس از اختلاط کامل در معرض تابش نور مرئی (mo ۰۳۰–۴۸۰) به مدت مونه ۲ قرار داده شد تا فرایند شبکه ای شدن کامل انجام شود. نمونه ۲ این تفاوت که با ٪۲ وزنی POSS-AC انجام شد.

جدول ۱– ترکیب درصد و کدگذاری نمونههای تهیهشده. .Table 1. The composition and labeling of the prepared samples

Sample	Curing time	NVP amount	POSS-AC
	(min)	(%)	(%)
PEGF	15	-	-
PEGFN	15	10	-
PEGFNP1	15	10	1
PEGFNP2	15	10	2
PEGFN10	10	10	-
PEGFN5	5	10	-

PEGF: 10 g, initiator: camphorquinone 0.1 wt%, accelerator: dimethylaminoethyl methacrylate 0.1 wt%.

تعیین تورم تعادلی یا آزمون سل-ژل

تعیین درصد سل و ژل برای نمونههای شبکهای شده با روش زیر انجام شد: ابتدا نمونههای خشک وزن شدند (W_1) و در A· mL حلال THF بهمدت ۲ ۷۲ برای خروج اجزای واکنش نکرده مانند درشت مرها (macromers) و رقیق کنندههای فعال قرار گرفتند. پس از آن، نمونهها از حلال خارج و دوباره وزن شدند (W_2) و سپس تا رسیدن به وزن ثابت نهایی (W_3) در دمای Ω° ۲ خشک شدند. نسبت تورم، مقدار سل و ژل از معادله (۱) محاسبه شد [۲۳]:

Swelling ratio% =
$$\frac{W_2 - W_3}{W_3} \times 100$$
 (1)

Sol fraction% =
$$\frac{W_1 - W_3}{W_1} \times 100$$
 (Y)

Gel yield (GY)% =
$$(1 - \frac{W_1 - W_3}{W_1}) \times 100$$
 (°)

نتايج و بحث

اصلاح نانوذرات POSS

در مرحله اول، نانوذرات POSS با آکریلوئیل کلرید در جو نیتروژن و در حلال دیکلرومتان وارد واکنش شدند (طرح ۱، قسمت A). واکنش گروههای فعال اسید کلرید با گروههای هیدروکسیل موجود روی نانوذرات، به اتصال این ماده روی POSS با تشکیل پیوند استری منجر شد. درستی انجام واکنش با طیفسنجی FTIR دنبال شد.

طیف FTIR محصول POSS-AC در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در این طیفها دیده می شود، نانو ذرات اصلاح شده POSS-AC دارای پیکهایی در عددهای موجی ^۱-۱۷۳۵ m ۱۷۳۵ به گروه کربونیل آکریلوئیل کلرید و ^۱-۱۹۵ به پیوند دو گانه C=C مربوط هستند که در POSS اصلاح نشده وجود ندارد. وجود این پیکها نشانگر انجام واکنش و وجود گروههای آکریلوئیل کلرید روی نانو ذرات POSS است. همچنین، پیک مربوط به گروه هیدروکسیل که در نانو ذرات POSS پیش از انجام واکنش در عدد موجی حدود می توان گفت تقریباً ناپدید شده است. افزون بر پیکهای نامبرده، چند پیک دیگر در ^۱-۲۹۲۰ تا ^۱-۲۹۳ مربوط به ارتعاش کششی پیوند H-C و ^۱-۵۰ در مربوط به ارتعاش کششی پیوند Si-O نیز دیده می شود. فاطمه ملکوتیخواه و همکا*ر*ان

نیتروژن برای خروج هیدروژن کلرید در فاز گازی انجام شد. این واکنشها معمولاً در مجاورت آمینها برای جذب کلرید هیدروژن انجام میشوند. اما، درشتمر غیراشباع تولیدشده با وجود آمین کدر و مات میشود [۲۴] که برای انجام شبکهایشدن نوری مناسب نیست. بنابراین، استفاده از پتاسیم کربنات یا پروپیلن اکسید مناسبتر است، زیرا درشتمر تولیدی شفافتر میشود.

برای تأیید ساختار درشتمر غیراشباع تولیدی از طیفسنجی زیرقرمز استفاده شد. در شکل ۲ طیف FTIR مربوط به نمونه PEG اولیه و PEGF نشان داده شده است. همان طور که در این شکل (شکل ۲ (b) دیده می شود، پیکهای مربوط به گروه کربونیل در ۱۷۲۲ cm^{-۱} و پیوند دوگانه C=C در ۱۶۴۰ cm^{-۱} ظاهر شدند، که به گروه فوماراتی موجود در ساختار درشتمر غیراشباع یلی(اتیلن گلیکول)فومارات مربوط است. همچنین، پیکهای مربوط به يلی (اتبلن گلبکول) که شامل يېوندهاي C-O-C اترې و C-O استرې است، بهترتیب در ۱۱۰۰ و ^۱-۱۲۵۹ قابل مشاهده است. پیک مربوط به گروه هیدروکسیل انتهای زنجیر نیز بهصورت پیکی یهن در ۳۴۴۰ cm⁻¹ ظاهر شده که در نمونه PEGF (شکل ۲ب) تقریباً از بین رفته است. ییک موجود در ۲۸۶۸ cm⁻¹ به ارتعاش کششی پیوند C-H مربوط است که در PEG و نیز PEGF وجود دارد. این نتایج تأیید مىكند، درشتمر غيراشباع پلى(اتيلن گليكول)فومارات،PEGF، طبق واکنش مورد انتظار تهیه شده است. همچنین سوانگاری ژل تراوایی نيز براي تأييد انجام اين واكنش بهكار گرفته شد. نمودار اين آزمون برای PEGF تهیهشده و پلی(اتیلن گلیکول) اولیه در شکل ۳ دیده می شود. درشت مر غیراشباع تهیه شده دارای میانگین وزن مولکولی عددی حدود g/mol، میانگین وزن مولکولی وزنی حدود ۱۶۰۰۰ g/mol و شاخص یراکندگی (PDI) برابر با ۱/۷۱ بود.



شكل ۲- طيف FTIR: (a) پلى(اتيلن گليكول) (PEG) و (b) پلى(اتيلن گليكول)فومارات (PEGF).





طرح ۱ – مراحل تهيه نانوكامپوزيت مطالعه شده. Scheme 1. Employed procedure for the preparation of studied nanocomposites.

تهیه پلی(اتیلن گلیکول)فومارات (PEGF)

پلی(اتیلن گلیکول) دی ال با فوماریل کلرید به نسبت ۱/۰۱ به ۱ (مقدار بیشتر دی ال) در واکنش پلیمرشدن مرحله ای، برای تولید درشت مر غیراشباع با قابلیت شبکه ای شدن، قرار گرفت (طرح ۱، (b). این واکنش در حلال دی کلرومتان و در مجاورت پروپیلن اکسید برای جذب هیدروژن کلرید تولید شده در فاز مایع و در جریان



Fig. 1. FTIR of POSS nanoparticles before and after reaction with acryloyl chloride.

ىنتز و فرمولبندى رزينهاى نورپخت داراى پلى(اتيلن گليكول) و سيلسسكويىاكسان اوليگومرى

از آنجا که وزن مولکولی عددی پلی(اتیلن گلیکول) اولیه ofmol ۱۹۳۶ (شکل ۳) و نیز وزن مولکولی فوماریل کلرید حدود ۱۵۳ g/mol بود، مجموع وزن یک واحد تکرارشونده حدود ۷۵۳ g/mol بهدست آمد. از تقسیم وزن مولکولی میانگین عددی بر وزن مولکولی واحد تکرارشونده می توان تعداد تقریبی پیوندهای دو گانه موجود در هر زنجیر تهیهشده را که با تعداد گروههای فوماراتی برابر است، بهدست آورد که این تعداد حدود ۱۲ بود. بنابراین، در هر زنجیر در شت مر تهیهشده حدود ۱۲ پیوند دو گانه کربن حربن وجود دارد که دارای قابلیت شبکهای شدن هستند. این نتایج به همراه نتایج طیف سنجی زیرقرمز نشان می دهد، محصول تراکمی (هیدروژن کلرید) در واکنش تعادلی پلی استری شدن به خوبی از محیط واکنش خارج شده است و



شکل ۳– منحنی های GPC: (a) پلی(اتیلن گلیکول) اولیه (PEG) و (b) درشتمر سنتزی (PEGF).

Fig. 3. GPC curves of: (a) primary poly(ethylene glycol) (PEG) and (b) synthesized macromere (PEGF).

درشتمر غیراشباع تهیهشده قابلیت شبکهایشدن با نور مرئی را دارد.

نتایج آزمون پراش پرتو X

در شکل ۴ الگوهای پراش پرتو X نانوذرات POSS خالص، یکی از نمونههای شبکهای شده بدون نانوذرات (PEGFN) و نمونه دارای /۲ وزنی نانوذرات POSS (به همراه رقیق کننده فعال) نشان داده شده است. نانوقفس های POSS ساختاری بلوری دارند و اغلب به شکل خوشه های به هم پیوسته در داخل ماتریس پلیمر پخش می شوند [۲۱]. همان طور که در شکل مشخص است، POSS-AC خالص در زاویه های θ ۲ در محدوده ⁶۶ تا ⁶۰۳ دارای الگوی پراش پرتو X قوی و مشخص است (پیکهای تیز و پهن) که نشانگر چسبیده بودن صفحه ها و تشکیل خوشه ها و شاخه هایی از این نانوذرات به یکدیگر است که موجب به وجود آمدن شکل بلوری شده اند [۲۱]. نمونه شبکه ای شده بدون نانوذرات، یعنی PEGFN دارای پیک پهن در θ ۲های شبکه ای شده بدون نانوذرات، یعنی PEGFN دارای پیک پهن در θ ۲های شبکه ای شده بدون نانوذرات، یعنی PEGFN دارای پیک پهن در θ ۲های

نمونه دارای نانوذرات POSS-AC (۲۰ وزنی)، بهدلیل پراکنش مناسب این نانوذرات در ماتریس پلیمری، هیچ پیک تیزی در θ های یادشده مربوط به تجمع نانوذرات در زوایههای ۶° تا ۲۰۰ نشان نداد و تمام پیکهای تیز به پیکهای پهن تبدیل شدند. بهعبارت دیگر، این نمونه دارای الگوی ویژهای از پراش پرتو X نیست. این پدیده را میتوان به پراکنش مناسب نانوذرات در پلی(اتیلن گلیکول) فومارات نسبت داد که از همسانی گروههای عاملی پختپذیر در آنها نشأت گرفته است. گفتنی است، پیش تر نیز نشان داده شد، در مقدارهای POSS کمتر از π پراکنش نانوذرات بهطور مجزا از هم



شکل ۴– الگوهای XRD برای POSS خالص و نمونههای بدون نانوذره (PEGFNP) و دارای ٪۲ وزنی نانوذره (PEGFNP2).

Fig. 4. XRD patterns of pure POSS, and samples without nanoparticle (PEGFN) and contaminating 2%wt (PEGFNP2).

فاطمه ملکوتیخواه و همکاران

حاصل می شود [۲۵]. شایان ذکر است، در نمونه PEGFNP1 که دارای ۱٪ وزنی نانوذرات POSS بود، نیز پیکهای تیز مربوط به انبوهش نانوذرات POSS دیده نشد.

بازشدن صفحههای بلوری نانوذرات از یکدیگر بهطور عمده در دو مرحله اصلی انجام می گیرد، مرحله اول نفوذ زنجیرهای پلیمری میان صفحههای نانوذرات و ایجاد فاصله کوچک بین صفحهها ست (بینلایهای شدن) و مرحله دوم به باز شدن کلی صفحهها و پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمری (ورقهای شده) مربوط است [۲۱،۲۵]. برای دستیابی به نانوکامپوزیت مناسب، این دو مرحله باید بهخوبی انجام شود که در نمونه های دارای نانوذرات، این دو مرحله با فراصوت دهی و نیز برقراری پیوند کووالانسی میان نانوذرات اصلاح شده و ماتریس پلیمری در فرایند شبکهای شدن، به خوبی انجام شده است.

بررسي ميكروسكوپي الكتروني عبوري

برای تأیید نتایج پراش پرتو X، عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه دارای ٪۲ وزنی نانوذرات (PEGFN2) گرفته شد (شکل ۵). همانطور که در شکل ۵ دیده می شود، نانوذرات به خوبی در ماتریس پلیمری شبکهای شده پراکنده شده و اندازه ذرات بین ۱۰ mm ۵۰ مشخص شدند. این تصویر به خوبی نتایج پراش پرتو X مربوط به پراکنش مناسب نانوذرات را تأیید میکند.

نتايج آزمون تورم تعادلى

حلال تتراهیدروفوران بهعنوان بهترین حلال برای پلی(اتیلن گلیکول) شناخته می شود [۲۶]. از نظر ترمودینامیکی بهترین حلال برای پلیمر در میان چند حلالی که پلیمر را حل می کند، حلالی است که محلول ساخته شده از آن با پلیمر مربوط، بیشترین گرانروی را در میان محلول آن پلیمر با سایر حلالها داشته باشد. اما، برای پلیمرهای شبکهای شده که قابلیت حل شدن در حلالها را ندارند، بهترین حلال، حلالی است که بیشترین مقدار تورم را به شبکه پلیمری می دهد، یا به عبارتی حلالی که شبکه پلیمری آن را بیشتر از سایر حلالها جذب کند [11]. بنابراین، برای انجام این آزمون تتراهیدروفوران به عنوان حلال انتخاب شد.

اگرچه درشت مرهای غیراشباع پلی(اتیلن گلیکول) فومارات خالص (PEGF) که فاقد نانوذرات هستند و در نبود رقیق کننده فعال شبکهای شدهاند، دارای خاصیت خودشبکهای شونده هستند، اما واکنش پخت بسیار آهسته و ناقص انجام می گیرد و موجب تولید ماده خمیرمانند حتی پس از min ۱۵ نوردهی (با نورآبی) می شود [۲۷]. این پدیده



<u>60 nm</u> Mag = 60.000 KX مشکل ۵– عکس TEM نمونه PEGFNP2 .

Fig. 5. TEM image of PEGFNP2 sample.

احتمالاً بهدلیل اثر ممانعت فضایی ایجادشده با گروههای فوماراتی (که در طول زنجیر PEGF قرار گرفتهاند و بازوهای PEG را به حالت ترانس نسبت به باند دوگانه کربن-کربن قرار دادهاند) است که تا حدود زیادی تحرک درشت رادیکالهای ایجادشده با PEGFها را کاهش می دهد. به عبارت دیگر، زنجیرهای PEGF به دلیل وجود حالتهای ترانس زیاد در طول پیکربندی خود حالت کشیده شده به خود می گیرند و قابلیت شبکه ای شدن آن ها کاهش می یابد و به دنبال آن شبکه حاصل از آن ها ضعیف می شود.

در شکل ۶ مقدار تورم تعادلی و مقدار سل و ژل برای نمونههای شبکهای شده مقایسه شده است. با توجه به این شکل مشخص است، مقدار تورم در نمونه بدون نانوذرات و شبکهای شده بدون رقیق کننده فعال، بسیار زیاد است که دلیل آن برای این نمونه پیش تر گفته شد. این نمونه دارای بیشترین مقدار سل و کمترین مقدار ژل در میان نمونهها بود.

با اضافه شدن رقیق کننده فعال N-وینیل پیرولیدون فرایند شبکه ای شدن کامل تر شد و مقدار تورم و مقدار سل به مقدار شایان توجهی کاهش و مقدار ژل به مقدار چشمگیری افزایش یافت که حاکی از محکم شدن شبکه پلیمری است. این پیامد در نتیجه واکنش های پیوندی میان رادیکال های NVP ایجاد شده با سامانه نورآغاز گر و پیوند دوگانه کربن -کربن گروه فوماراتی حاصل شده است. رادیکال های ایجاد شده به وسیله سامانه نورآغاز گر ابتدا با مولکول های NVP یا گروه فوماراتی غیرا شباع واکنش داده و یک رادیکال کوچک یا یک در شت رادیکال تشکیل می دهند. از آنجا که در شت رادیکال ایجاد شده (به دلیل اندازه مولکولی آن) دارای تحرک و

فاطمه ملكوتىخواه و همكاران

فعالیت کمتری نسبت به رادیکال NVP است، درشت رادیکال در حال رشد با NVP وارد واکنش می شود تا زنجیرهای کوچک در حال رشد ایجاد کنند. این زنجیرهای کوچک در حال رشد با سایر گروههای غیراشباع فوماراتی واکنش می دهند تا شبکه سه بعدی از PEGFها با یل های NVP حاصل شود.



شکل ۶– (a) نسبت تورم تعادلی، (b) مقدار سل و (c) مقدار ژل نمونههای نورشبکهایشده.

Fig. 6. (a) Equilibrium swelling ratio, (b) sol fraction, and (c) gel yield of the photocrosslinked samples.

برای نمونههای دارای نانوذرات POSS-AC که قابلیت اتصال به شبکه بهعنوان عامل شبکهای کننده را دارند، مقدار تورم و سل کمتر و مقدار ژل بیشتر بوده است. این پدیده به دلیل پراکنش مناسب نانوذرات POSS در ماتریس پلیمری و برقراری پیوندهای میان زنجیرهای غیراشباع پلی(اتیلن گلیکول) فومارات به وسیله نانوذرات اصلاح شده است که شبکهای محکم تری ساختهاند. همچنین، افزایش نانوذرات از ۱٪ وزنی به ۲٪ وزنی چگالی شبکهای شدن را افزایش داده و این شبکه را محکم تر کرده که به دنبال آن به مقدار تورم و سل کمتر و مقدار ژل بیشتر منجر شده است.

ت دارای بلے (اتبلن، گلیکول) و اسپلسسکونے اکسان اولیگومری

نکته گفتنی دیگر که در نمودارها دیده می شود، اثر زمان پخت بر مقدار تورم نمونه هاست. همان طور که مشخص است، تفاوت شایان توجهی میان نتایج در زمان پخت ۵ min (PEGFN5) و زمان های پخت ۱۰ (PEGFN10) و PEGFN ۱۵ min (PEGFN10) وجود دارد. به دلیل پخت ناقص در زمان ۵ min ۵ مقدار تورم و سل بیشتر و نیز مقدار ژل کمتر است که حاکی از ضعف شبکه ایجاد شده است. با افزایش زمان نوردهی، به مراتب پخت بهتر و کامل تری در زمان های ۱۰ و زمان نوردهی، به مراتب پخت بهتر و کامل تری در زمان های ۱۰ و میان زمان های پخت ۱۰ و min ۵ وجود ندارد. اما، پخت در زمان میان زمان های تر شده است.

بررسی نتایج دینامیکی مکانیکی گرمایی

خواص گرانروکشسانی شامل مدول ذخیره ('G) و مقدار میرایی POSS-AC ناوذرات POSS-AC و POSS-AC ناوذرات Canδ) نمونههای شبکهایشده دارای نانوذرات Ac ممان طور که دیده می شود، نمونههای دارای نانوذرات POSS-AC نسبت به نمونههای می شود، نمونههای دارای نانوذرات POSS-AC نسبت به نمونههای می شود، نمونههای دارای نانوذرات POSS-AC ناوذرات POSS-AC می شود، نمونههای دارای نانوذرات POSS-AC ناوذرات POSS-AC ناوذرات POSS-AC می شود، نمونههای دارای نانوذرات POSS-AC ناوذرات POSS-AC می شود، نمونههای دارای نانوذرات POSS-AC ناوذرات مدول بیشتری در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشهای (_gT) یا ناحیه شیشهای دارند (جدول ۲). این پدیده به دلیل وجود نانوذرات با ماهیت معدنی است که به عنوان پرکننده موجب منتی نانوکامپوزیت در زیر دماهای _gT شده است. همچنین، در می از _gT نشان داد. به عبارت دیگر، هر چقدر مقدار نانوذرات افزایش یابد، از _gT نشان داد. به عبارت دیگر، هر چقدر مقدار نانوذرات افزایش ایبد.

همچنین، نمونه PEGFN که در مجاورت رقیق کننده فعال N-وینیل پیرولیدون و بدون نانوذرات شبکهای شده است، مدول ذخیره بیشتری نسبت به نمونهای دارد (یعنی PEGF) که بدون رقیق کننده فعال، شبکهای شده است. دلیل این پدیده وجود اثر مثبت رقیق کننده فعال در واکنش شبکهای شدن است. این دادهها، با نتایج تورم تعادلی



شکل ۷- منحنی های: (a) مدول ذخیره و (b) میرایی نمونه های مطالعه شده حاصل از آزمون DMTA. Fig. 7. (a) Storage modulus and (b) damping curves of the studied samples obtained from DMTA analysis.

ستونی نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشخص است، نمونههای دارای نانوذرات مدول یانگ بیشتری داراند که بهدلیل اثر پرکننده معدنی AC POSS-AC است. به عبارت دیگر، پراکنش مناسب نانوذرات با ماهیت معدنی در ماتریس پلیمری (با توجه به نتایج پراش پرتو X و میکروسکوپ الکترونی عبوری) توانسته است، مدول یانگ نمونهها را به طور شایان توجهی افزایش دهد. همچنین، افزایش مقدار نانوذرات از ٪۱ وزنی به ٪۲ وزنی نیز این افزایش مدول را بیشتر نمایان کرده است. افزایش مدول یانگ با افزایش نانو پرکننده پیش تر در مقالههای متعددی گزارش شده است [۲۰۲۸]. از سوی دیگر، وجود رقیق کننده فعال با کامل کردن واکنش شبکهای شدن موجب افزایش مدول یانگ در نمونه شبکهای شده در مجاورت رقیق کننده فعال در مقایسه با نمونه بدون رقیق کننده فعال شده است.

فاطمه ملكوتىخواه و همكاران

پراکنش مناسب نانوذرات اصلاح شده با آکریلوئیل کلرید به کمک دستگاه فراصوت و نیز شرکت پیوندهای دو گانه C= آکریلوئیل کلرید موجود روی سطح نانوذرات در واکنش شبکهای شدن، دلیل اصلی افزایش شایان توجه استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نمونههای دارای نانوذرات نسبت به نمونه بدون آن شده است. بهعبارت دیگر، وجود نانوذرات کسبت به نمونه بدون آن شده است. پلیمری، شرکت کردن آنها در واکنش شبکهای شدن و اتصال آنها به این شبکه با پیوندهای کووالانسی اثر شایان توجهی بر استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی داشته است که این بهبود خواص با افزایش درصد وزنی نانوذرات، افزایش یافته است. از سوی دیگر وجود رقیق کننده فعال نیز در کامل شدن واکنش شبکهای شدن اثر مشخصی دارد و از دو نمونه بدون نانوذره، نمونه دارای رقیق کننده همخوانی دارد. در دمای _gT نمونهها همانطور که انتظار می رفت، نمونههای دارای نانوذرات دارای دمای انتقال شیشهای بیشتر نسبت به نمونه بدون نانوذرات هستند (جدول ۲). با افزایش مقدار نانوذرات این افزایش در _gT بیشتر نمایان شده است. به عبارت دیگر، نمونه دارای ٪۲ وزنی نانوذرات نسبت به نمونه دارای ٪۱ وزنی نانوذرات انعطاف پذیری کمتری نشان می دهد و دمای انتقال شیشهای بیشتری دارد.

نتايج آزمون كشش

مدول یانگ، استحکام کششی و بیشترین ازدیاد طول تا پارگی برای نمونههای با و بدون نانوذرات در شکل ۸ بهصورت نمودارهای

جدول ۲- دمای انتقال شیشهای، مدول ذخیره در ناحیه شیشهای و دما تخریب نمونههای تهیهشده بهدست آمده از آزمون DMTA و TGA. Table 2. Glass transition temperature, storage modulus at glassy region and decomposition temperature of the prepared samples obtained from DMTA and TGA tests.

Sample	T _{dmax} ¹ (°C)	G'² (GPa)	T _g ³ (°C)
PEGF	395	1.6	-16
PEGFN	408	2.2	-13
PEGFNP1	427	2.4	-5
PEGFNP2	432	3.3	-3
PEGFN10	406	2.1	-13
PEGFN5	402	1.8	-14

(1) Maximum decomposition temperature, where maximum weight loss is observed at TGA curves, (2) storage modulus at glassy state, (3) T_g obtained from damping curves of Fig. 7b.



طول تا پارگی در مجاورت نانوپرکننده در مقالههای متعددی گزارش شده است [۳۱–۶،۲۹]. برخی دیگر بیان کردهاند، وجود این پرکننده میتواند موجب بهبود برخی خواص (بهطور عمده مدول) شده اما سایر خواص مکانیکی را ضعیفتر میکند [۳۲]. بهطور خلاصه میتوان گفت، قانون تعریف شدهای در این زمینه وجود ندارد. همچنین، در مقایسه با کار پیشین این گروه که بر تهیه و شناسایی نانوکامپوزیتهای تزریق پذیر بر پایه پلی(اتیلن گلیکول) دیآکریلات متمرکز شده بود [۶]، میتوان گفت، اثر نانوذرات بر خواص مکانیکی در کار حاضر بسیار بیشتر بوده و خواص مناسبتری بهدست آمده است. این مسئله میتواند به عامل دارکردن SOS با گروه عاملی مشابه با گروه عاملی نشانده شده روی PEG مربوط باشد.

نتايج گرماوزنسنجي

نتایج آزمون گرماوزنسنجی نمونهها (دمای بیشترین مقدار تخریب، T_{dmax}) در جدول ۲ آمده است. همان طور که در این جدول مشخص است، نمونه شبکهای شده بدون نانوذرات و بدون رقیق کننده فعال، کمترین مقاومت گرمایی را دارد و در دمایی کمتر از سایر نمونهها (۳۹۵°C) تخریب شده است. وجود رقیق کننده فعال که باعث کامل شدن واکنش شبکهای شدن و تشکیل شبکهای سخت و محکم می شود، دمای تخریب نمونه را افزایش داده است. به عبارت دیگر، نمونه PEGFN یعنی ۲۰۸° تخریب شده است.

وجود نانوذرات POSS با ماهیت معدنی در نمونه PEGFNP1 بفتا. موجب شده است، تخریب این نمونه در دمای ۴۲۷°C اتفاق بیفتد. این موضوع پایداری گرمایی نمونه را بهدلیل وجود نانوذرات POSS-AC با ماهیت معدنی نشان می دهد. بهبیان دیگر، نانوذرات معدنی POSS با داشتن پیوندهای Si-O در ساختار مولکولی خود، مقاومت گرمایی زیادی دارند و مقاومت گرمایی نانوهیبرید حاصل را افزایش می دهند. افزایش نانوذرات از ۲/۲ وزنی به ۲/۲ وزنی نیز افزایش مقاومت گرمایی را به دنبال داشته و نمونه PEGFNP2 در دمای ۲۳۳° تخریب شده است.

به طور کلی با افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری در حالت غیر شبکه ای یا انعطاف پذیری قطعه های بین شبکه در ماتریس شبکه ای، مقاومت گرمایی کاهش می یابد. در حقیقت، وجود نانوذرات با ماهیت معدنی که دمای تخریب زیادی دارند و به خوبی در ماتریس پلیمری پخش شده باشند، اثری غالب دارد و اگر ماتریس شبکه ای شده انعطاف پذیر باشد، اما دارای مقداری از این ذرات باشد، به طور کلی پایداری گرمایی آن افزایش می یابد. تقویت خواص گرمایی در مجاورت POSS

شکل ۸- نتایج آزمون کشش نمونهها: (a) مدول یانگ، (b) استحکام کششی و (c) ازدیاد طول تا پارگی.

Fig. 8. The tensile test results of samples: (a) young modulus,(b) tensile strength, and (c) elongation at break.

فعال دارد که بهدلیل تشکیل شبکه بهتر و محکمتر است. گفتنی است، افزایش مدول بههمراه بهبود استحکام کششی و افزایش فاطمه ملکوتیخواه و همکا*ر*ان

افزایش در مقاومت گرمایی با افزودن نانوذرات در مقالههای متعددی نیز دیده شده است [۳،۳۴].

نتیجه گیری

برای ایجاد پیوند دوگانه C=C شبکهای شدنی درجا، پلی (اتیلن گلیکول) طی واکنش با فوماریل کلرید و سیکلو هگزان دی ال – ایز وبو تیل POSS حاصل از واکنش با آکریلوئیل کلرید اصلاح شدند تا PEGF و POSS-AC را نتیجه دهند. نمونه های نهایی از اختلاط این دو ماده به همراه N-وینیل پیرولیدون (به عنوان رقیق کننده) فرمول بندی شده و با نور آبی پخت شدند. در آزمون پراش پر تو X نانو کامپوزیت های تهیه شده، پیکهای مربوط به انبوه ش نانو ذرات دیده نشد که حاکی از اصلاح مناسب و پراکنش خوب نانو ذرات در ماتریس پلیمری است. وجود نانو ذرات آب گزیر SOSS و رقیق کننده، به دلیل کمک به پخت

مراجع

مقاومت گرمایی بیشتر نمایان شد.

 Alvarado-Tenorio B., Romo-Uribe A., and Mather P.T., Microstructure and Phase Behavior of POSS/PCL Shape Memory Nanocomposites, *Macromolecules.*, 44, 5682-5692, 2011.

کامل تر رزین، موجب کاهش تو رم و افزایش مقدار ژل شد. با افزایش

زمان پخت نیز، مقدار ژل افزایش یافت. نمونههای دارای نانوذرات معدنی POSS و رقیقکننده دارای مدول ذخیره پیش از دمای انتقال شیشهای و دمای انتقال شیشهای بیشتری در آزمون DMTA بودند، که

به انجام کامل تر فرایند شبکهای شدن نسبت داده شد. همچنین، به دلیل ماهیت معدنی نانو ذرات، در آزمون کشش نمونه های دارای نانو ذرات مدول یانگ، استحکام شکست و از دیاد طول تا یارگی بیشتری نشان

دادند و با ازدیاد مقدار نانوذرات این افزایش بیشتر نمایان شد. یخت

کامل در اثر وجود رقیق کننده فعال موجب افزایش مدول، استحکام و ازدیاد طول تا یارگی بیشتر نمونه PEGFN در مقایسه با نمونه PEGF

شد. مقاومت گرمایی (T_{dmax}) نمونههای دارای نانوذرات POSS و

رقیقکننده فعال بهدلیل ماهیت معدنی نانوذرات و پراکنش مناسب

آن و نیز پخت کامل تر رزین افزایش یافت و با افزایش نانوذرات این

- Irani-Kolash E., Moshiri-Gomchi N., Talebi-Liasi A., Sabahi S., Bahri-Laleh N., Mehdipour-Ataei S., Mokhtari-Aliabad J., and Mirmohammadi S.A., Preparation of an Enhanced Nanohybrid Alloy Based on Polylactic Acid/Polycarbonate/ Nanosilica, *Plast. Rubber. Compos.*, 1-8, 2020.
- Hanifpour A., Bahri-Laleh N., and Mirmohammadi S.A., Silica-Grafted Poly1-Hexene: A New Approach to Prepare Polyethylene/Silica Nanocomposites, *Polym. Composite.*, 40, 1053-1060, 2019.
- Shirbakht S., Bahri-Laleh N., Mirmohammadi S.A., and Barough M.S., Evaluation of GS-Loaded Poly1-hexene as A New Elastomeric Drug Release System, *Int. J. Polym. Anal. Ch.*, 24, 709-720, 2019.
- Mirmohammadi S., Imani M., Uyama H., and Atai M., In Situ Photocrosslinkable Nanohybrids Based on Poly(ε-caprolactone fumarate)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: Synthesis and Characterization, *J. Polym. Res.*, **20**, 1-13, 2013.
- 6. Karamishamloo M., Mirmohammadi S.A., and Davachi S.M.,

Polyethylene Glycol/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as an In Situ Photocrosslinkable Polymeric Nanohybrid, *Polym. Int.*, **69**, 492-501, 2020.

- Gonçalves F.A.M.M., Fonseca A.C., Domingos M., Gloria A., Serra A.C., and Coelho J.F.J., The Potential of Unsaturated Polyesters in Biomedicine and Tissue Engineering: Synthesis, Structure-Properties Relationships and Additive Manufacturing, *Prog. Polym. Sci.*, 68, 1-34, 2017.
- Wohlhauser S., Delepierre G., Labet M., Morandi G., Thielemans W., Weder C., and Zoppe J.O., Grafting Polymers from Cellulose Nanocrystals: Synthesis, Properties, and Applications, *Macromolecules*. 51, 6157-6189, 2018.
- George M.N., Liu X., Miller II A.L., Xu H., and Lu L., Phosphate Functionalization and Enzymatic Calcium Mineralization Synergistically Enhance Oligo[Poly(ethylene glycol) Fumarate] Hydrogel Osteoconductivity for Bone Tissue Engineering, J. Biomed. Mater. Res., 108, 515-527, 2020.
- Sabagh S., Bahramian A.R., and Madadi M.H., Improvement in Phase-Change Hybrid Nanocomposites Material Based on Polyethylene Glycol/Epoxy/Graphene for Thermal Protection Systems, *Iran. Polym. J.*, 29, 161-169, 2020.
- 11. Navarro L., Minari R.J., and Vaillard S.E., Photo-Curable

Poly-(ethylene glycol)–Fumarate Elastomers with Controlled Structural Composition and Their Evaluation as Eluting Systems, *RSC Adv.*, **9**, 482-490, 2019.

- Hashemi Doulabi A., Mirzadeh H., Imani M., and Bagheri-Khoulenjani S., Chitosan/Polyethylene Glycol Fumarate Blend Films for Wound Dressing Application: In Vitro Biocompatibility and Biodegradability Assays, *Prog. Biomater.*, 7, 143-150, 2018.
- Kawai F., Tani A., and Kimbara K., Organization and Expression of the Genes Involved in the Metabolism of Poly(ethylene glycol) and Poly(vinylalcohol), *Degrad. Polym Mater.*, 367-383, 2006
- Kinard L.A., Kasper F.K., and Mikos A.G., Synthesis of Oligo(Poly(ethylene glycol) fumarate), *Nature. Protocols.*, 7, 1219-1227, 2012.
- Shi S., Croutxé-Barghorn C., and Allonas X., Photoinitiating Systems for Cationic Photopolymerization: Ongoing Push Toward Long Wavelengths and Low Light Intensities, *Prog. Polym. Sci.*, 65, 1-41, 2017.
- Hedayati F., Moshiri-Gomchi N., Assaran-Ghomi M., Sabahi S., Bahri-Laleh N., Mehdipour-Ataei S., Mokhtari-Aliabad J., and Mirmohammadi S.A., Preparation and Properties of Enhanced Nanocomposites Based on PLA/PC Blends Reinforced with Silica Nanoparticles, *Polym. Adv. Technol.*, **31**, 566-573, 2020.
- Wang D.K., Varanasi S., Strounina E., Hill D.J.T., Symons A.L., Whittaker A.K., and Rasoul F., Synthesis and Characterization of a POSS-PEG Macromonomer and POSS-PEG-PLA Hydrogels for Periodontal Applications, *Biomacromolecules*. 15, 666-679, 2014.
- Zhou H., Ye Q., and Xu J., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based Hybrid Materials and Their Applications, *Mater. Chem. Front.*, 1, 212-230, 2017
- Zarezadeh-Mehrizi M., Karimi M., Kalantari Khoramdareh Z., and Nekoomanesh Haghighi M., Overview on Polymer-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Composites, *Polymerization*, 7, 88-100, 2017.
- Arsalani N., Kazeminava F., Akbari A., Hamishehkar H., Jabbari E., and Kafil H.S., Synthesis of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nano-Crosslinked Poly(ethylene glycol)-Based Hybrid Hydrogels for Drug Delivery and Antibacterial Activity, *Polym. Int.*, 68, 667-674, 2019.
- 21. Mirmohammadi S.A., Nekoomanesh-Haghighi M., Mohammadian Gezaz S., Bahri-Laleh N., and Atai M., In-

Situ Photocrosslinkable Nanohybrid Elastomer Based on Polybutadiene/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *Mater*. *Sci. Eng. C*, **68**, 530-539, 2016.

- Engstrand J., López A., Engqvist H., and Persson C., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Poly(ethylene glycol) (PEG) Hybrids as Injectable Biomaterials. *Biomed. Mater.*, 7, 035013, 2012.
- Ghafaralahi S., Ebrahimian-Hosseinabadi M., Zargar Kharazi A., Poly(glycerol-sebacate)/Poly(caprolactone)/Graphene Nanocomposites for Nerve Tissue Engineering, *J. Bioact. Compat. Polym.*, 33, 529-542, 2018.
- Loste J., Lopez-Cuesta J-M., Billon L., Garay H., and Save M., Transparent Polymer Nanocomposites: An Overview on Their Synthesis and Advanced Properties, *Prog. Polym. Sci.*, **89**, 133-158, 2019.
- Zhang D., Liu Y., Shi Y., and Huang G., Effect of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) on Crystallization Behaviors of POSS/Polydimethylsiloxane Rubber Nanocomposites, *RSC*. *Adv.*, 4, 6275-6283, 2014.
- Özdemir C. and Güner A., Solubility Profiles of Poly(ethylene glycol)/Solvent Systems, I: Qualitative Comparison of Solubility Parameter Approaches, *Eur. Polym. J.*, 43, 3068-3093, 2007
- Sharifi S., Mirzadeh H., Imani M., Atai M., and Ziaee F., Photopolymerization and Shrinkage Kinetics of In Situ Crosslinkable N-Vinyl-Pyrrolidone/Poly(ε-caprolactone fumarate) Networks, J. Biomed. Mater. Res. Part A, 84A, 545-556, 2008.
- Tamburaci S., Kimna C., and Tihminlioglu F., Bioactive Diatomite and POSS Silica Cage Reinforced Chitosan/Na-Carboxymethyl Cellulose Polyelectrolyte Scaffolds for Hard Tissue Regeneration, *Mater. Sci. Eng. C*, 100, 196-208, 2019.
- Ayandele E., Sarkar B., and Alexandridis P., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites, *Nanomaterials*, 2, 445-475, 2012.
- Paszkiewicz S., Pawlikowska D., Szymczyk A., Dudziec B., Dutkiewicz M., Marciniec B., Linares A., and Ezquerra T.A., Interfacial Interactions in PTT–PTMO/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites and Their Impact on Mechanical, Thermal, and Dielectric Properties, *Polym. Bull.*, 75, 4999-5014, 2018.
- Zhao Y., Jiang X., Zhang X., and Hou L., Toughened Elastomer/ Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Intercalated

Rectorite Nanocomposites: Preparation, Microstructure, and Mechanical Properties, *Polym. Compos.*, **38**, E443-E450, 2017.

- Szostak M., Mechanical and Thermal Properties of PET/POSS Nanocomposites, *Arch. Mech. Technol. Automation.*, 33, 31-38, 2013.
- 33. Lin H.C., Kuo S.W., Huang C.F., and Chang F.C., Thermal and

Surface Properties of Phenolic Nanocomposites Containing Octaphenol Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *Macromol. Rapid. Commun.*, **27**, 537-541, 2006.

 Hanifpour A., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghighi M., and Karimi M., Synthesis and Characterization of Polylhexene/Silica Nanocomposites, *Polym. Test.*, 61, 27-34, 2017.