Research article

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

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 33, No. 4, 315-328
October-November 2020
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1750

A Novel Ultra-High Swelling Organogel: An Epoxy Resin Derived Gelator for Alcohols and Polar Organic Liquids

Zeinab Karami and Mohammad Jalal Zohuriaan-Mehr*

Department of Adhesive and Resin, Faculty of Petrochemical, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 27 April 2020, accepted: 29 July 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Organogels are hydrophobic macromolecular networks with ability to absorb and retain organic solvents. They have been used in various applications, e.g., production of disinfectant hygienic gels used in medicine and public health. The present paper is a preliminary report on the conversion of common epoxy resin (DGEBA) into a new superabsorbent organogel containing functional groups of furan, carbamate, and triazole.

Methods: The organogel was synthesized through a four-step strategy from epoxy resin and furfuryl alcohol. The furfurylated epoxy resin was converted to an isocyanate-terminated compound that then converted into a propargyl-terminated intermediate. The final product was produced by 1,3-dipolar cycloaddition polymerization reaction of a propargylated compound and a diazide compound prepared from epichlorohydrin. The intermediate compounds and the final product were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The final product was characterized by scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Rheological behavior in solvent N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was preliminarily studied and swelling capacity of the organogel was determined in various solvents.

Findings: A novel polymeric organogel was synthesized without using a particular crosslinker. Its dried particles were found to have porosity with a pore diameter of ~680 nm. The organogel showed increased swelling capacity with dropping of solvent viscosity and increasing of solvent polarity. The high solvent uptake and storage capacity by this organogel has supported it as a superabsorbent organogelator. Its swelling capacity was determined in the solvents to be in order: ethylene glycol < chloroform < ethanol < acetonitrile < dimethylformamide < dimethylacetamide < dimethyl sulfoxide < NMP. For instance, each gram of the organogel can absorb and gelate ~145 g ethanol, or ~1853 g NMP, within ~1 h. The super-swelling behavior of this solvent-retaining network was preliminarily attributed to a combination of limited crosslinkages as well as some polymer-polymer and polymer-solvent supramolecular interactions. The presence of 1,2,3-triazole groups is also expected to induce antibacterial properties in this organogel.

Keywords:
organogel,
epoxy resin,
cycloaddition,
furfuryl alcohol,
polymer gelator

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.zohuriaan@ippi.ac.ir,
bcst.ippi@gmail.com

Please cite this article using:
Karami Z. and Zohuriaan-Mehr M.J., A Novel Ultra-High Swelling Organogel: An Epoxy Resin Derived Gelator for Alcohols and Polar Organic Liquids, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 315-328, 2020.

مقاله پژوهشی

اُرگانوژل اَبَرتورمی جدید حاصل از رزین اپوکسی برای جذب و ژل‌سازی الکل‌ها و مایعات آلی قطبی

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وسوم، شماره ۴،
صفحه ۳۲۸-۳۱۵، ۱۳۹۹
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1750

زینب کرمی، محمدجلال ظهوریان‌مهر*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی، گروه چسب و رزین،
صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۹/۲/۸، پذیرش: ۱۳۹۹/۵/۸

چکیده

فرضیه: مواد جاذب حلال‌های آلی (اُرگانوژل‌ها)، شبکه‌های درشت‌مولکولی آب‌گریز با قابلیت جذب و نگه‌داری حلال‌های آلی هستند. این مواد در کاربردهای مختلفی از جمله تولید ژل‌های ضدعفونی مصرفی در پزشکی و بهداشت عمومی، استفاده می‌شوند. مقاله حاضر، گزارشی مقدماتی درباره تبدیل رزین اپوکسی (DGEBA) به ارگانوژل اَبَرجاذب جدید دارای گروه‌های فوران، کربامات و تری‌آزول است.

روش‌ها: ارگانوژل، طی چهار مرحله اصلی از رزین اپوکسی و فوفوریل الکل تهیه شد. رزین اپوکسی، به‌ترتیب فورفوریل‌دار، ایزوسیانات‌دار و پروپارژیل‌دار شد. محصول نهایی، طی واکنش پلیمرشدن حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی، ترکیب دی‌آزید تهیه‌شده از اپی‌کلروهیدرین با ترکیب پروپارژیل‌دار به‌دست آمد. ترکیب حدواسط و محصول نهایی با طیف‌نمایی FTIR شناسایی شدند. محصول نهایی با میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و گرماوزن‌سنجی (TGA) ارزیابی شد. رفتار رئولوژیکی در حلال N-متیل پیرولیدون (NMP) بررسی و ظرفیت تورم ارگانوژل نیز در حلال‌های مختلف اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: ارگانوژل پلیمری جدید بدون استفاده از عامل شبکه‌ای‌کننده مجزا تهیه شد. ذرات خشک‌شده آن دارای ساختاری متخلخل با میانگین قطر nm ۶۸۰ بودند. تورم، با کاهش گرانروی و افزایش قطبیت حلال، افزایش می‌یابد. رفتار اَبَرتورمی به‌طور عمده، به تلفیقی از اتصالات عرضیِ محدود و نیز برهم‌کنش‌های ابرمولکولی میان گروه‌های عاملی پلیمر-پلیمر و پلیمر-حلال نسبت داده شد. ظرفیت جذب و ژل‌سازی حلال‌های قطبی با این ارگانوژل، بسیار زیاد است. ظرفیت تورم ارگانوژل در حلال‌ها به‌ترتیب اتیلن گلیکول < کلروفرم < اتانول< استونیتریل < دی‌متیل‌فرمامید < دی‌متیل‌استامید < دی‌متیل سولفوکسید < NMP بود. به‌عنوان مثال، هر گرم از این ارگانوژل می‌تواند در زمان حدود h ۱، حدود g ۱۴۵ اتانول و g ۱۸۵۳ از NMP را جذب کند و به‌حالت ژل درآید. پیش‌بینی می‌شود، گروه‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول، خاصیت ضدباکتری را به این ارگانوژل القا می‌کنند.

واژه‌های کلیدی

ارگانوژل،
رزین اپوکسی،
حلقه‌زایی،
فورفوریل الکل،
ژل‌ساز پلیمری

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.zohuriaan@ippi.ac.ir,
bcst.ippi@gmail.com

مقدمه

ژل‌ها شبکه‌های درشت‌مولکولی هستند که می‌توان آن‌ها را از نظر برهم‌کنش با محیط شیمیایی یا حلال‌ها، به دو گروه اصلی هیدروژل‌ها و ارگانوژل‌ها دسته‌بندی کرد. هیدروژل‌ها آب‌دوست هستند، یعنی در محیط‌های آبی متورم می‌شوند. در حالی که ارگانوژل‌ها آب‌گریزند، حلال‌های غیرآبی (آلی) را جذب می‌کنند و متورم می‌شوند. ارگانوژل‌ها به دو گروه پلیمری و غیرپلیمری (مواد با وزن مولکولی کم) دسته‌بندی می‌شوند [۱]. برحسب برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی، ارگانوژل‌های پلیمری را می‌توان به دو گروه فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی کرد. در نوع فیزیکی، برهم‌کنش‌های بین زنجیر پلیمرها از نوع غیرکووالانسی (مثلاً گره‌خوردگی‌ها و برهم‌کنش‌های ضعیف هیدروژنی و واندروالسی) است و در نوع شیمیایی که اتصال‌های قوی کووالانسی یا یونی میان زنجیرها برقرار است، شبکه‌های پایدار پلیمری تشکیل می‌شود [۲]. موضوع مقاله حاضر درباره این نوع ژل‌هاست.

به‌طور کلی، مشابه با جذب آب به‌وسیله هیدروژل‌ها، شبکه ارگانوژل‌ها حلال‌های آلی را اغلب با سازوکار نفوذ، حلال‌پوشی و اختلاف فشار اسمزی جذب می‌کنند. حلال‌های آلی بر تورم هیدروژل‌ها، بی‌اثرند یا حتی اثر عکس تورم، یعنی اثر انقباضی دارند. به‌عنوان مثال، هیدروژل‌های اَبَرجاذب صنعتی مانند پلی(سدیم آکریلات-آکریلیک اسید) یا پلی(آکریل آمید-پتاسیم آکریلات) که در محلول آبی متورم شده باشند، با قرارگرفتن در محیط آلی مانند الکل یا استون، منقبض می‌شوند و آب از دست می‌دهند.

ارگانوژل‌ها در آلودگی‌زدایی آلاینده‌های آلی و نفتی و انواع متخلخل آن‌ها می‌توانند در کاربردهای مختلفی مانند مهندسی بافت، کاتالیزکردن واکنش‌ها، سوانگاری و جداسازی استفاده شوند [۳]. ارگانوژل‌ها می‌توانند در کاربردهایی از جمله در عامل‌های سطح‌فعال و رهایش کنترل‌شده عطرها استفاده شوند. اما بیش از همه، کاربرد آن‌ها در دارورسانی کنترل‌شده، مطالعه شده است [۱،۴،۵].

در دهه اخیر، شبکه‌های پلیمری جدید با ساختارهای شیمیایی متفاوت و قابلیت جذب مقادیر زیادی حلال‌های آلی تهیه و بررسی شدند. در مقالات منتشرشده در باره کربوپل یا کربومرها، کوپلیمرهای شبکه‌ای‌شده آکریلیک اسید، با قابلیت جذب حلال‌های آلی مانند الکل‌ها، مطالعه شده‌اند [۱۲-۶].

یکی از کاربردهای متداول کربومرها، استفاده گسترده از آن‌ها برای جذب و نگه‌داری اتانول و تولید ژل‌های ضدعفونی در کاربردهای پزشکی و بهداشت عمومی بوده است. به‌تازگی از این ژل‌ها در مبارزه با ویروس کرونا و کنترل و پیشگیری همه‌گیری بیماری کووید-۱۹ به‌طور گسترده در جهان استفاده شده است. استفاده متداول دیگر ارگانوژل‌ها در تهیه سوخت ژل الکلی، مثلاً به‌عنوان اَفروزنده آتش (استفاده‌شده در پیک‌نیک یا توسط کوهنوردان برای ایجاد آتش) است که مانع از نشت الکل هنگام انتقال می‌شود. از سایر کاربردهای مهم ارگانوژل‌ها استفاده از آن‌ها در رفع آلودگی‌های نفتی از آب و محیط زیست است [۱۳،۱۴]. ارگانوژل‌های کوپلیمری بر پایه مونومرهایی غیر از آکریلیک اسید نیز ساخته و مطالعه شده‌اند [۱۷-۱۵]. از این میان، ارگانوژل‌های بر پایه مونومر ۲-آکریل‌آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) خواص جالب توجهی نشان داده‌اند [۲۰-۱۸].

در راستای تهیه مواد پلیمری جاذب مایعات آلی نام‌برده و نیز پژوهش‌های اخیر در زمینه تبدیل رزین اپوکسی صنعتی رایج (دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول A) به پلیمرهای خودترمیم [۲۱،۲۲]، این مقاله، گزارشی از مطالعه مقدماتی برای تهیه ارگانوژل جدید دارای گروه‌های فوران و تری‌آزول از رزین اپوکسی بوده که تاکنون در مراجع گزارش نشده است. در این پژوهش، واکنش پلیمرشدن با مرکزیت واکنش حلقه‌زایی آلکین-آزید بوده که جزو واکنش‌های کلیک است. این واکنش در شرایط ملایم و دمای محیط، در مجاورت کاتالیزگر مس سولفات-سدیم آسکوربات و بدون نیاز به عامل شبکه‌ای‌کننده انجام می‌شود. شایان ذکر است، در چند مقاله چاپ‌شده برای تهیه ارگانوژل نیز از واکنش کلیک در مجاورت کاتالیزگر نام‌برده استفاده شده است که دو مقاله نخست در این حوزه، مربوط به Diaz و همکاران است [۲۳،۲۴]. در ادامه کار حاضر درنظر بود، گروه‌های ۲-آلکیل فوران برای اصلاحات بعدی از واکنش حلقه‌زایی دیلز-آلدر استفاده شوند. انتظار می‌رود، گروه‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول در قابلیت القای خواصی مانند خاصیت ضدباکتریایی به سامانه پلیمری، مؤثر باشند.

تجربی

مواد

رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل‌اتر بیس‌فنول A (DGEBA) با نام تجاری Epikote 828 از شرکت Hexion تهیه شد. فورفوریل الکل و اپی‌کلروهیدرین از شرکت Daejung و دی‌بوتیل قلع دی‌لورات (DBTDL)، هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) و پروپارژیل الکل (PPA) از شرکت Sigma-Aldrich و سدیم آسکوربات از شرکت BDH خریداری شدند. از تری‌اتیل‌آمین (TEA)، تترابوتیل آمونیوم برمید (TBAB)، سدیم آزید، مس سولفات پنج آبه ($CuSO_4.5H_2O$) و

حلال‌های تهیه‌شده از Merck استفاده شد. تمام مواد به‌همان شکل خریداری‌شده به‌کار گرفته شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای شناسایی ساختار مواد و بررسی پیوندهای تشکیل‌شده یا از بین رفته در اثر واکنش‌های شیمیایی، از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. در این آزمون، طیف‌سنج FTIR مدل BRUKER-IFS48 ساخت آلمان به‌کار گرفته شد. برای بررسی پودر ارگانوژل، مقداری نمونه به حالت پودر با پتاسیم برمید (KBr) مخلوط و زیر فشار، قرص مناسبی از آن تهیه شد. همچنین، برای بررسی نمونه‌های مایع ابتدا قرص KBr تهیه و سپس فیلم نازکی از نمونه روی سطح قرص کشیده شد.

برای بررسی پایداری گرمایی، تعیین دقیق دماها و مراحل تخریب گرمایی به‌کمک آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA)، گرماوزن‌سنج TGA-PL مدل TGA1500 ساخت شرکت Mettler Toldo انگلستان به‌کار گرفته شد. آزمون TGA روی نمونه‌های پخت‌شده در جو نیتروژن با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min در گستره دمایی ۲۵°C–۸۰۰ انجام شد. آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) نیز با دستگاه DSC مدل Maia 200F-3 ساخت شرکت Netzsch آلمان در جو نیتروژن با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min در محدوده دمایی ۲۵–۲۰۰°C انجام شد.

برای بررسی شکل‌شناسی ذرات ارگانوژل خشک، از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) استفاده شد. بدین منظور، میکروسکوپ مدل VEGA ساخت شرکت TESCAN کشور چک به‌کار گرفته شد. پیش از آزمون، لایه نازکی از طلا روی نمونه‌ها پوشش یافت و آزمون با ولتاژ ۲۰ kV انجام شد. الگوهای EDX نیز برای تعیین عناصر سازنده محصول پلیمری تهیه شدند. برای آزمون‌های تورمی، از محصول با اندازه ذرات در محدوده مش ۱۰۰ تا ۳۵ (قطر حدود ۱۵۰ µm تا ۴۰۰ µm) استفاده شد. برای اندازه‌گیری تورم، ۰/۱۰ g پودر ارگانوژل (Ws) درون ۱۰۰ g حلال به‌مدت ۱ h قرار گرفت تا نمونه به تورم تعادلی (حداکثر ظرفیت جذب) برسد. ارگانوژل متورم، پس از صاف‌کردن با روش کیسه چای و خروج حلال اضافی، وزن شد (Wd). ظرفیت جذب (g/g) از معادله (۱) تعیین شد:

$$Q = (Ws-Wd)/Wd \qquad (۱)$$

بررسی‌های رئولوژیکی ارگانوژل‌های متورم (۱ g نمونه خشک در ۱۰ g حلال) با دستگاه Para-Physical Vibrational مدل MCR 300 ساخت شرکت Anton Paar آلمان در دمای ۲۵°C با هندسه صفحه‌های موازی انجام شد. قطر صفحه‌ها ۲۵ mm و فاصله میان آن‌ها ۳ mm بود. مدول ذخیره (G′) و مدول اتلاف (G″) به‌عنوان متغیری از بسامد زاویه‌ای (در گستره ۱۰۰–۰/۱ rad/s) در کرنش برشی ثابت ۰/۲ ثبت شدند.

تهیه رزین اپوکسی فوران‌دارشده

رزین اپوکسی فوران‌دارشده (FER) مشابه روش از پیش‌گزارش‌شده تهیه شد [۲۱،۲۲]. مقدار ۰/۱۶ mol (۶۰ g) رزین اپوکسی با ۰/۳۷ mol (۳۱/۷ g) فورفوریل الکل مخلوط شد. پس از حصول مخلوطی همگن، ۰/۴ g تری‌اتیل‌آمین به‌عنوان کاتالیزگر به مخلوط واکنش اضافه شد. واکنش به‌مدت ۱۲ h در دمای ۷۰°C ادامه یافت. محصول واکنش با دی‌اتیل اتر (۱۰×۲۵ mL) به‌خوبی شست‌وشو داده شد. سپس، درون گرم‌خانه خلأ خشک شد.

تهیه ۳،۱-دی‌آزیدوپروپان-۲-ال

۳،۱-دی‌آزیدوپروپان-۲-اُل (DAPO) مشابه روش Priyanka و همکاران [۲۵] تهیه شد. اما، این گروه از کاتالیزگر انتقال فازی استفاده نکردند. از آنجا که حلال استفاده‌شده در این واکنش، استونیتریل و آب با نسبت ۷ به ۳ بود، استفاده از کاتالیزگر انتقال فاز در افزایش بازده و سرعت واکنش مفید است. بنابراین، از تترابوتیل آمونیوم برمید (TBAB) به‌عنوان کاتالیزگر انتقال فاز استفاده شد. ابتدا، (۵ g) ۰/۰۵۴ mol اپی‌کلروهیدرین با ترکیب حلالی پیش‌گفته مخلوط شد. سپس، (۸/۸ g) ۰/۱۳۵ mol سدیم آزید به‌تدریج در دمای معمولی به مخلوط واکنش اضافه شد. در ادامه، مخلوط واکنش به‌مدت ۲۴ h در دمای ۹۰°C بازروانی شد. در نهایت، مخلوط واکنش با حلال متیلن کلرید شسته شد و محصول خالص با بازده ٪۷۹ به‌دست آمد.

تهیه پیش‌پلیمر FER با انتهای ایزوسیانات

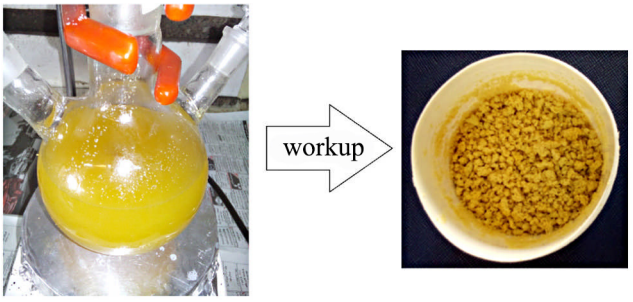
برای تهیه این پیش‌پلیمر، ۱ mol از FER تهیه‌شده در مرحله قبل، درون کلروفرم خشک حل شد و در مجاورت ٪۱ وزنی DBTDL به‌عنوان کاتالیزگر، با ۲/۳ mol از HDI (مقدار اضافی) وارد بالنی دودهانه مجهز به همزن مغناطیسی و ورودی گاز نیتروژن خشک شد. هدف از افزایش مقدار اضافی ایزوسیانات اطمینان از واکنش همه گروه‌های هیدروکسیل انتهایی با ایزوسیانات بود. واکنش در دمای معمولی به‌مدت دو روز ادامه یافت. سپس، مقدار اضافی HDI به‌کمک شست‌وشو با هگزان خشک (۵×۲۵۰ mL) خارج شد و محصول به حالت رزین گرانرو نارنجی‌رنگ به‌دست آمد.

تهیه FER پروپارژیل‌دارشده

برای تهیه FER پروپارژیل‌دارشده (FERp)، پیش‌پلیمر مرحله پیشین با نسبت ۱ به ۲ با پروپارژیل الکل زیر جو نیتروژن خشک، به‌خوبی با مقدار کافی کلروفرم مخلوط شد تا محلول یکنواختی به‌دست آید. سپس، دمای واکنش به‌تدریج تا دمای ۸۰°C افزایش یافت و مخلوط واکنش حین همزدن شدید به‌مدت ۱ h در این دما قرار گرفت. پس از سردشدن، محلول تا دمای معمولی، برای تبخیر کلروفرم موجود در آن به‌مدت ۲۴ h در دمای معمولی تحت خلأ قرار گرفت تا محصول بسیار گرانرو یا نیمه‌جامد به رنگ نارنجی-قهوه‌ای با بازده کمّی به‌دست آید.

تهیه ارگانوژل

برای تهیه ارگانوژل از روش مشابه مقاله Hong و همکاران استفاده شد [۲۶]. مقدار ۱ mol از FERp با ۱ mol DAPO به‌خوبی در مخلوطی شامل ۱۰۰ mL دی‌متیل‌فرمامید (DMF) و آب با نسبت ۱۰ به ۱ مخلوط شدند تا محلول یکنواختی به‌دست آید. مس سولفات و سدیم آسکوربات با نسبت مولی ۱ به ۲ در ۵ mL مخلوط DMF-آب به‌طور جداگانه تهیه و به محلول واکنشگرهای فوق اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای معمولی همزده شد تا با گذشت ۳۰ min رنگ آن از آبی مایل به سبز به نارنجی تغییر یافت. پس از ۱ h مخلوط واکنش به ذرات ژل‌مانند تغییر حالت داد (رسوب متورم‌شده در محلول). محصول صاف شد و برای حذف اجزای واکنش‌نداده، با ۲۵۰ mL تتراهیدروفوران (THF) شسته و درون گرم‌خانه خلأ با دمای ۶۰°C به‌مدت یک شب خشک شد. شکل ۱، ارگانوژل به‌دست‌آمده با بازده کمّی را در انتهای واکنش پلیمرشدن و پس از حصول نهایی آن نشان می‌دهد.



(a) (b)

شکل ۱- ارگانوژل سنتزشده: (a) پیش و (b) پس از استحصال نهایی آن.
Fig. 1. Synthesized organogel: (a) before and (b) after final workup.

نتایج و بحث

راهبرد سنتز

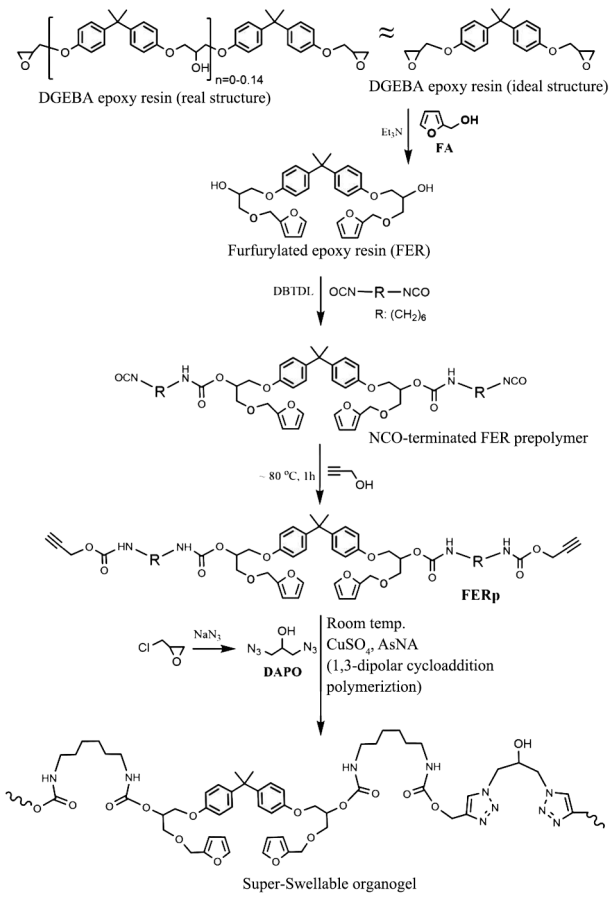
در شکل ۲، راهبرد سنتز چهارمرحله‌ای طراحی‌شده برای تهیه ارگانوژل نشان داده شده است. مطابق این راهبرد، ابتدا، رزین اپوکسی DGEBA با فورفوریل الکل واکنش داده شد [۲۱،۲۲] تا با بازشدن گروه‌های اپوکسید، رزین FER دارای گروه‌های فورفوریل و هیدروکسیل به‌دست آید. در مرحله دوم، FER طی واکنش با دی‌ایزوسیانات HDI، به ترکیب پیش‌پلیمر با انتهای گروه‌های ایزوسیاناتی تبدیل شد. در مرحله سوم، این ترکیب با پروپارژیل الکل واکنش داده شد تا پیش‌پلیمر با انتهای گروه‌های پروپارژیل تشکیل شود. برای انجام مرحله چهارم، ابتدا، باید ترکیب دی‌آزید DAPO تهیه شود که در فهرست فروشنده‌های مواد شیمیایی، موجود نیست. DAPO از واکنش اپی‌کلروهیدرین با سدیم آزید تهیه شد. سپس در مرحله آخر، با ترکیب دارای گروه‌های انتهایی پروپارژیل، وارد واکنش افزایشی حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی شد تا طی واکنش پلیمرشدن مرحله‌ای، پلیمر نهایی به‌دست آید.

واکنش پلیمرشدن اخیر (با مرکزیت واکنش حلقه‌زایی آلکین-آزید)، جزو واکنش‌های کلیک است که در شرایط ملایم در دمای محیط و مجاورت کاتالیزگر مس سولفات-سدیم آسکوربات، انجام می‌شود. در این واکنش بدون وجود عامل شبکه‌ای‌کننده مجزا، ساختار ارگانوژل پلیمری تشکیل شد. حذف کاتالیزگر باقی‌مانده در پلیمر نهایی، با شست‌وشوی محصول به‌کمک آب و حلال مناسب، حائز اهمیت است. از آنجا که احتمال‌های متنوعی برای اتصال‌های عرضی یا برهم‌کنش‌های بین‌زنجیری وجود دارد (که در بخش جذب حلال و رفتار تورمی، بحث می‌شود)، برای آسانی ترسیم و پرهیز از پیچیدگی محصول نهایی در شکل ۲، زنجیر پلیمری محصول به‌طور خطی نشان داده شده است.

بررسی ساختار نمونه‌های تهیه‌شده

ساختار شیمیایی تمام محصولات میانی و نیز پلیمر نهایی، با طیف‌نمایی FTIR بررسی و تأیید شد (شکل ۳). در طیف رزین اپوکسی فوران‌دارشده (FER)، پیک ۹۱۸ cm^{-1} (C-O-C حلقه اپوکسی) تقریباً از بین رفته و پیک ۷۴۰ cm^{-1} وجود حلقه فورانی را در ساختار رزین حاصل تأیید کرد [۲۱،۲۲]. افزایش شدت پیک پهن هیدروکسیل در حدود ۳۴۱۷ cm^{-1} نیز، بازشدن حلقه‌های اپوکسید و ایجاد گروه‌های هیدروکسیل را تأیید کرد.

در طیف مربوط به پیش‌پلیمر ایزوسیاناتی، ظاهرشدن پیک ۲۲۷۱ cm^{-1}

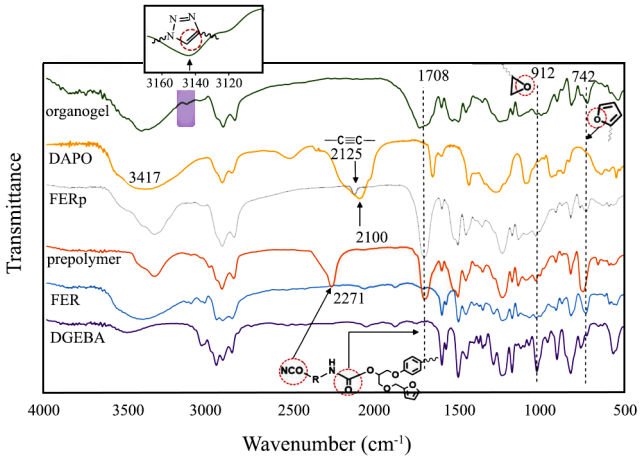


شکل ۲- راهکار سنتزی برای تهیه ارگانوژل جدید از رزین اپوکسی (محصول نهایی، شبکه‌ای با احتمال‌های متنوعی از برهم‌کنش‌ها و پیوندهای عرضی است. بنابراین زنجیر خطی نشان داده‌شده، ساختاری ایده‌آل است).

Fig. 2. Synthetic strategy for preparing the new organogel from epoxy resin (the final product is a network with a variety of possibilities of interactions and cross-links; so, the linear chain is an ideal structure).

مربوط به گروه‌های ایزوسیانات موجود در انتهای زنجیرها و نیز پیک ۱۷۰۸ cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل کارباماتی، حاکی از تشکیل محصول پیش‌پلیمر با انتهای گروه‌های ایزوسیاناتی است. در طیف مربوط به محصول واکنش پروپارژیل‌دارشده (FERp)، حذف پیک ۲۲۷۱ cm^{-1} مربوط به گروه‌های ایزوسیانات انتهای زنجیر و نیز تشکیل پیک ۲۱۲۵ cm^{-1} مربوط به گروه‌های آلکین انتهایی (–CH≡C)، ساختار ترکیب پروپارژیل‌دار را تأیید کرد.

ساختار ترکیب سنتزشده دی‌آزیدی (DAPO) نیز با وجود پیک قوی و شاخص گروه عاملی آزید (–N=N⁺=N–) در عدد موجی



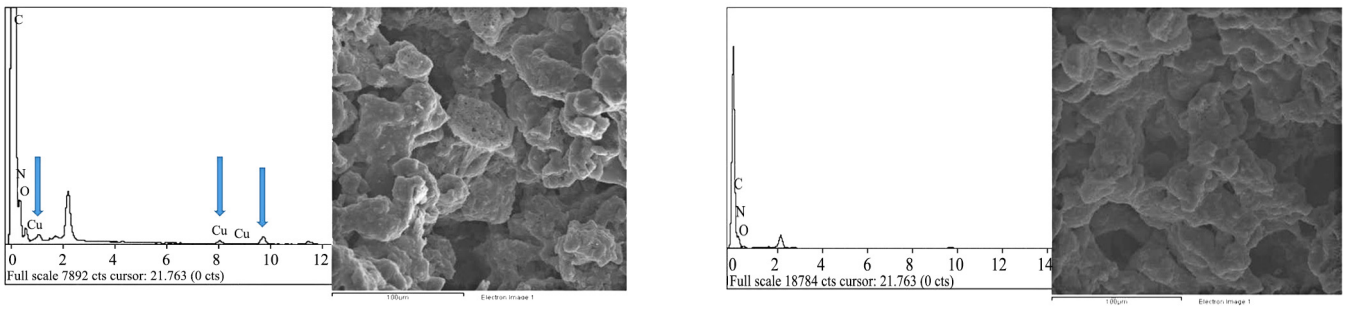
شکل ۳- طیف‌های FTIR رزین اپوکسی اولیه (DGEBA)، ترکیبات حدواسط و محصول ارگانوژل نهایی.

Fig. 3. FTIR spectra for the initial epoxy resin (DGEBA), the intermediate compounds, and the final organogel product.

۲۱۰۰ cm^{-1} و پیک پهن هیدروکسیل در ۳۴۱۷ cm^{-1} تأیید شد [۲۷]. در طیف FTIR ارگانوژل، ظهور پیک کوچک اختصاصی در ۳۱۴۶ cm^{-1} مربوط به پیوند دوگانه حلقه حاکی از تشکیل حلقه‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول است [۲۸].

شکل‌شناسی

شکل ۴ عکس‌های SEM و الگوی EDX مربوط به ارگانوژل را پیش از مرحله خالص‌سازی و شست‌وشو و پس از آن نشان می‌دهد. الگوهای EDX مربوط به نمونه پیش از شست‌وشو، حاکی از وجود مقداری کاتالیزگر مس سولفات باقی‌مانده در ذرات ارگانوژل است (شکل ۴ (a)). اما پیک‌های مربوط به مس، پس از شست‌وشوی نمونه با مخلوط آب-THF، حذف شدند (شکل ۴ (b)). بنابراین، در صورت ضرورت نبود یون مس، شست‌وشوی کامل ذرات ارگانوژل با آب و THF برای خالص‌سازی محصول، حائز اهمیت است. همان‌طور که از مقایسه عکس‌های SEM مشخص است، این مرحله شست‌وشو بر شکل‌شناسی ذرات اثری نداشته است. در هر دو گروه از عکس‌ها، ذرات ارگانوژل ساختار متخلخل درشت و ریز دارند. حفره‌های درشت با ابعادی در گستره حدود ۴۰-۸۰ μm و ریزتخلخل‌ها به‌طور میانگین با ابعادی حدود ۶۸۰ nm بودند (این ابعاد با نرم‌افزار Image J اندازه‌گیری شد). منطقی است، افزون بر نقش ساختار قطبی ویژه این ارگانوژل در جذب مقدار زیادی از حلال‌ها، وجود چنین ساختار متخلخلی نیز به قابلیت و سرعت جذب مقدار زیادی حلال، به‌ویژه حلال‌های قطبی کمک می‌کند.



(a) (b)

شکل ۴- نتایج SEM و EDX ارگانوژل خشک: (a) پیش از شست‌وشو و (b) پس از شست‌وشو با محلول آب-THF برای حذف کاتالیزگر مس باقی‌مانده.

Fig. 4. SEM and EDX results of the dried organogel: (a) before washing and (b) after washing with water-THF solution for removing the residual copper catalyst.

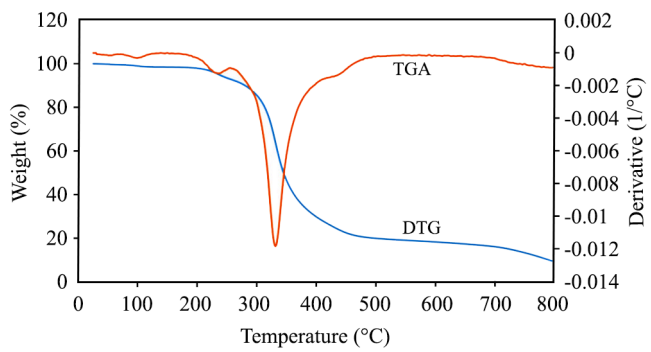
بررسی گرمایی

در گرمانگاشت‌های TGA و DTG مربوط به ارگانوژل خشک (شکل ۵)، دو پیک در دماهای ۲۴۰ و ۳۳۳°C دیده می‌شود. مقدار زغال باقی‌مانده پس از تخریب، در دمای ۸۰۰°C حدود ٪۱۰ است. از آنجا که ساختار ارگانوژل، دارای گروه‌های یورتانی است، در اینجا نیز مانند سایر پلی‌یورتان‌ها اولین پیک تخریب که البته در مقایسه با پیک دوم، چندان شایان توجه نیست، در حدود ۲۴۰°C ظاهر شد که مربوط به شکستن گروه‌های یورتان است [۲۹]. پیک دوم، پیک عمده تخریب بوده که در مقایسه با پیک اول بزرگ‌تر است و در دمایی مشابه با دمای پیک تخریب اصلی رزین‌های اپوکسی بر پایه بیس‌فنول A قرار دارد [۳۰]. بنابراین می‌توان گفت، پیک اصلی مربوط به تخریب بخش‌هایی از ساختار است که از رزین اپوکسی اولیه نشأت می‌گیرند و بخش زیادی از ساختار را نیز تشکیل می‌دهند.

در گرمانگاشت DSC (شکل ۶)، دو دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) در حدود ۵۴ و ۸۷°C دیده می‌شود. ظهور دو دمای انتقال شیشه‌ای برای بسیاری از پلی‌یورتان‌ها پدیده غیرعادی نیست. در واقع، در این پلیمرها دمای انتقال کمتر، مربوط به قطعه‌های نرم (بخش‌های متیلنی خطی ساختار) و دیگری مربوط به قطعه‌های سخت ساختار (گروه‌های یورتانی) است. در اینجا نیز می‌توان دمای کمتر را به قطعه‌های نرم نسبت داد. وجود حلقه‌های آروماتیک در ساختار ارگانوژل به نوعی موجب محدودیت‌هایی در تحرک زنجیرها در دمای T_g می‌شود و به همین دلیل دمای انتقال شیشه‌ای مربوط به بخش‌های نرم ساختار ارگانوژل از پلی‌یورتان‌های خطی رایج، کمی بیشتر است.

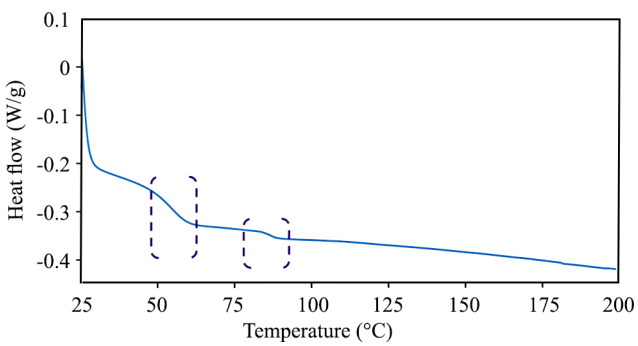
جذب حلال و رفتار تورمی

شکل ۷ تصویر محصول ارگانوژل را پیش از تورم و پس از تورم در حلال‌های اتیلن گلیکول (EG)، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)، دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، و N-متیل پیرولیدون (NMP) نشان می‌دهد تا تصویری قابل درک از ارگانوژل متورم‌شده در چند حلال انتخابی را به‌دست دهد. از آنجا که این محصول، در هیچ حلالی حتی در گرما نیز حل نمی‌شود، با استوکیومتری معینی از واکنش‌دهنده‌ها که در اینجا



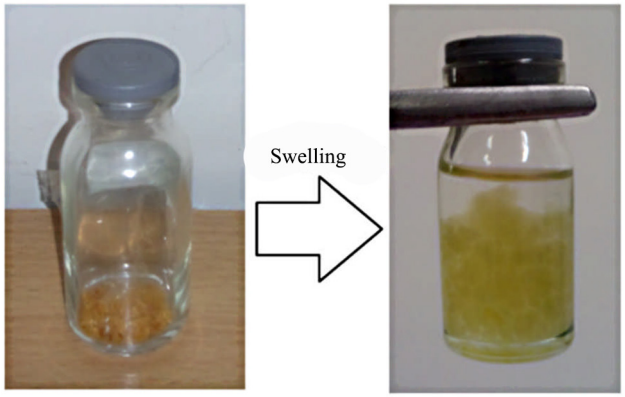
شکل ۵- گرمانگاشت‌های TGA و DTG ارگانوژل خشک.

Fig. 5. TGA and DTG thermograms of the dried organogel.

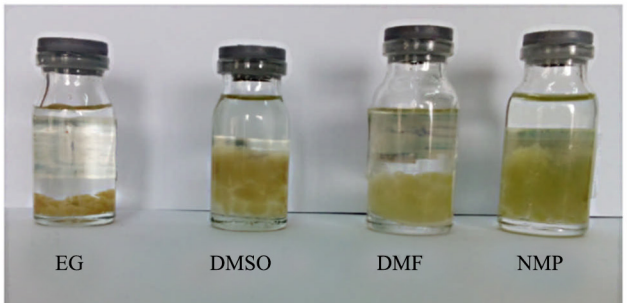


شکل ۶- گرمانگاشت DSC ارگانوژل خشک.

Fig. 6. DSC thermogram of the dried organogel.



(a)



(b)

شکل ۷- (a) ارگانوژل پیش از تورم و (b) ارگانوژل متورم‌شده در حلال‌های اتیلن گلیکول (EG)، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)، دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، و N-متیل پیرولیدون (NMP).

Fig. 7. (a) The organogel before swelling, and (b) the organogel swollen in solvents ethylene glycol (EG), dimethyl sulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF), and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP).

به‌کار رفته است، می‌توان گفت ساختاری شبکه‌ای تشکیل شده است.

در فرایند پلیمرشدن در اینجا، از عامل شبکه‌ای‌کننده جداگانه‌ای استفاده نشده است. هر دو مونومر واکنش‌دهنده، دو عاملی‌اند و بنابراین به‌طور اصولی باید پلیمر خطی به‌دست دهند که انحلال‌پذیر باشد. اما چنین نیست، در اینجا نوعی شبکه وجود دارد. منشأ تشکیل شبکه را به‌طور مقدماتی می‌توان گروه‌های هیدروکسیل موجود در رزین اپوکسی اولیه دانست. ساختاری که اغلب برای رزین اپوکسی رایج (دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول A) درنظر گرفته می‌شود، مونومری دوعاملی بوده در حالی که این ساختاری ایده‌آل یا تقریبی است

در واقع، رزین اپوکسی دارای ساختاری اولیگومری با اندکی گروه‌های الکلی نوع دوم در میانه زنجیر اولیگومر است. همین گروه‌های الکلی، به‌همراه گروه‌های الکلی نوع دومی که در ساختار محصول فورفوریل‌دارشده نیز وجود دارند، در مرحله بعدی سنتز نیز می‌توانند شرکت کنند. در مرحله دوم سنتز (واکنش با دی‌ایزوسیانات)، به‌دلیل کم‌بودن وزن مولکولی محصول این مرحله و نیز اندک‌بودن گروه‌های OH مربوط به رزین اپوکسی اولیه، این محصول، به‌حالت مایعی گرانرو، انحلال‌پذیر و شبکه‌ای‌نشده است. محصول مرحله سوم (محصول واکنش پروپارژیل‌دارشدن) نیز به‌دلیل مشابه، هنوز انحلال‌پذیر است. یعنی در محصول مرحله دوم و نیز در محصول مرحله سوم (شکل ۲)، بعضی مولکول‌ها ممکن است، به‌جای دو انتهای واکنش‌پذیر، دارای سه انتهای واکنش‌پذیر باشند. اما با وجود این، هنوز شبکه‌ای نیستند و بنابراین انحلال‌پذیرند. اما، مولکول‌های دارای بیش از دو انتهای واکنش‌پذیر پروپارژیلی، وقتی در آخرین مرحله سنتز، وارد واکنش پلیمرشدن افزایشی حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی شوند، به ساختار درشت‌مولکولی منجر می‌شوند و ساختار را به سمت شبکه‌ای‌شدن پیش می‌برند. البته این شبکه‌ای‌شدن محدود است. زیرا، تعداد گروه‌های هیدروکسیل نام‌برده موجود در رزین اپوکسی اولیه، اندک‌اند و در واقع، فقط بعضی از زنجیرهای اولیگومر اولیه، چنین عاملیت اضافی را دربردارند. در نتیجه، با فرض ایجاد اتصال‌های عرضی کووالانسی و شبکه‌ای‌شدن، چگالی شبکه‌ای‌شدن به‌قدری کم است که در نهایت، عملاً قابلیت جذب مقدار بسیار زیادی حلال به‌وسیله شبکه پلیمری فراهم می‌شود.

در جدول ۱، فهرست حلال‌های بررسی‌شده، گرانروی و خواص قطبی آن‌ها و مقدار تورم ارگانوژل در هر یک از آن‌ها آمده است. مقدار تورم ارگانوژل در حلال‌های مختلف، متفاوت است و از کمینه آن، ۱۱۲ g/g در اتیلن گلیکول، تا بیشینه آن ۱۸۵۳ g/g در NMP، تغییر می‌کند. ظرفیت تورم ارگانوژل، بیش از هر چیز، تابع قطبیت حلال است. قطبیت حلال که با توجه به ساختار مولکولی آن، در پارامترهای گشتاور دوقطبی و ثابت دی‌الکتریک بازتاب یافته است، در شاخص قطبیت به‌عنوان معیاری تجربی دیده می‌شود. شاخص قطبیت حلال (solvent polarity index)، معیاری تجربی از قابلیت حلال برای برهم‌کنش با گستره متنوعی از مواد حل‌شدنی قطبی تعریف شده است [۳۱].

به‌طور کلی، ظرفیت تورم در حلال‌های مختلف، نه فقط به شبکه‌ای‌شدن پلیمر، بلکه به برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی پلیمر-پلیمر، پلیمر-حلال، حلال-حلال و خواص فیزیکی-شیمیایی حلال، به‌ویژه گرانروی آن نیز وابسته است. در نتیجه، برایند اتصال‌های عرضی محدود و مجموعه همه این برهم‌کنش‌هاست که رفتار تورم در حلال و ظرفیت جذب حلال به‌وسیله این پلیمر را تعیین می‌کنند.

برهم‌کنش‌های احتمالی پلیمر-پلیمر در اینجا متنوع هستند، زیرا گروه‌های عاملی متنوعی در ساختار پلیمر وجود دارند. در شکل ۸ (a)

جدول ۱- گرانروی و ویژگی‌های قطبی حلال‌های مختلف بررسی‌شده و ظرفیت تورم ارگانوژل در هر حلال.

Table 1. Viscosity and polar characteristics of different studied solvents, and the organogel swelling capacity in each solvent.

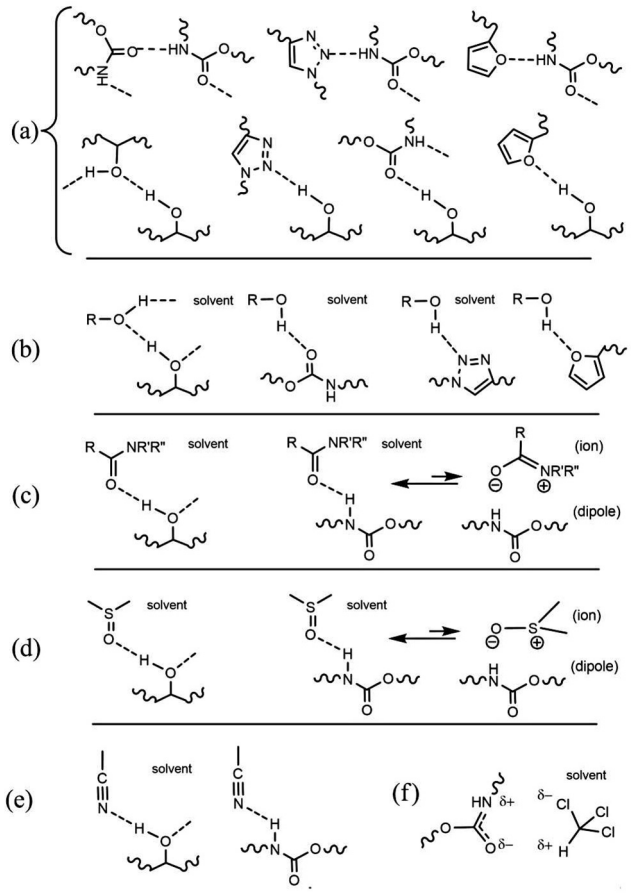
Solvent	Viscosity (mPa.s)	Dipole moment, D	Dielectric constant, ε	Polarity index [a]	Swelling capacity of the organogel in the solvent (g/g) [b]
Ethylene glycol	16	2.3	41.4	-	112±10
Chloroform	0.56	1.15	4.81	4	118±14
Ethanol	1.07	1.69	25.3	5.2	145±11
Acetonitrile	0.37	3.44	36.64	5.8	640±26
DMF	0.79	3.86	36.71	6.4	1169±36
DMAc	0.93	3.72	37.78	6.5	1213±21
DMSO	1.99	4.1	46.68	6.6	1588±18
NMP	1.7	4.9	32.2	6.7	1853±14

(a) A relative measure of the degree of interaction of the solvent with various polar test solutes [31].
(b) The time for equilibrium swelling = 1h.

برخی برهم‌کنش‌های ابرمولکولی (از نوع پیوند هیدروژنی) میان گروه‌های عاملی موجود در ساختار ارگانوژل نشان داده شده است. بر اساس یافته‌های گزارش‌شده، به‌ویژه درباره ارگانوژل‌های حاصل از شبکه‌ای‌شدن غیرکووالانسی دارای ساختارهایی با پیوندهای آمیدی [۲۳،۲۴]، در محصول ارگانوژل پژوهش حاضر نیز به‌دلیل وجود پیوند کارباماتی (یورتانی) که حتی بیش از پیوند آمیدی (پپتیدی) مستعد تشکیل پیوند هیدروژنی است، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی غیرکووالانسی نیز به‌ویژه از نوع پیوند هیدروژنی (پیوندهای هیدروژنی کاربامات-کاربامات، کاربامات-تری‌آزول، کاربامات-فوران) می‌توانند در ایجاد شبکه و تشکیل ژل مشارکت داشته باشند. همچنین به روش مشابه، گروه‌های هیدروکسیل نوع دوم مربوط به ترکیب DAPO موجود در ساختار محصول ارگانوژل، نیز می‌توانند با تشکیل پیوندهای هیدروژنی، در چنین برهم‌کنش‌های ثانویه میان زنجیرها شرکت کنند (شکل ۸ (a)). درضمن، برهم‌کنش‌های دیگری نیز مانند برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی و انواع ضعیف واندروالسی (میان قطعات خطی هگزامتیلنی)، و برهم‌کنش‌های π-π مربوط به حلقه‌های آروماتیک فنیلنی، تری‌آزولی و فورانی نیز محتمل هستند.

در شکل ۸ ، مهم‌ترین برهم‌کنش‌های پلیمر-حلال فهرست شدند. پیوندهای هیدروژنی در این میان نقش بسزایی دارند. این پیوندها با وجود انرژی کم (میانگین حدود ۲۰ kJ/mol)، می‌توانند با اثرهای تجمعی، گسترده شوند. حلال پروتون‌داری مانند اتانول می‌تواند با تمام گروه‌های عاملی مستقر در ساختار ارگانوژل، پیوند هیدروژنی برقرار کند (شکل ۸ (b)). استونیتریل نیز افزون بر ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه OH روی زنجیر پلیمر، با گروه NH کاربازول در آن نیز پیوند هیدروژنی می‌دهد (شکل ۸ (e)). افزون بر پیوند هیدروژنی، حلال‌های آمیدی (DMF، DMAC و NMP) و نیز DMSO می‌توانند برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی با این ارگانوژل داشته باشند (شکل (۸ (c) و (d)). از آنجا که این حلال‌ها در شکل رزونانسی خود، به ساختار تقریباً دوقطبی کامل (تقریباً یونی) نزدیک می‌شوند، قطبیت آن‌ها بسیار زیاد می‌شود و در پی آن، برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی آن‌ها با پلیمر، فزونی می‌یابد. بدین ترتیب، مقدار انرژی این برهم‌کنش‌ها از حد معمول (۲۵-۵ kJ/mol) به سوی انرژی برهم‌کنش‌های یون-دوقطبی (۶۰۰-۴۰ kJ/mol) افزایش می‌یابد. افزایش شدید این برهم‌کنش‌ها، می‌تواند از دلیل‌های مهم ارتقای شایان توجه ظرفیت تورم باشد. یادآور می‌شود، افزون بر گروه کاربازول در زنجیر پلیمر، ناجورحلقه آروماتیک ۱،۲،۳-تری‌آزول نیز به‌دلیل وجود شکل‌های رزونانسی دارای بار الکتریکی، امکان برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی با DMSO و حلال‌های آمیدی را دارد که در اینجا نشان داده نشدند.

داده‌های تورم به‌وضوح نشان می‌دهند، با افزایش قطبیت حلال‌ها، مقدار جذب حلال و تورم ارگانوژل نیز افزایش یافته است. ابتدا انتظار می‌رفت، در حلال‌های پروتون‌دار، مانند اتانول و اتیلن گلیکول که قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی با ماده قطبی را دارند، ظرفیت تورم بیشتر باشد. اما چنین نبود. یکی از علت‌های مهم کم‌بودن نسبی تورم در این حلال‌ها آن است که پیوندهای هیدروژنی گسترده‌ای میان مولکول‌های این حلال‌ها نیز وجود دارد (برهم‌کنش حلال-حلال) که موجب افزایش گرانروی آن‌ها می‌شود. در اینجا برهم‌کنش‌های حلال-حلال نشان داده نشدند، اما یکی از آثار این برهم‌کنش‌ها، در



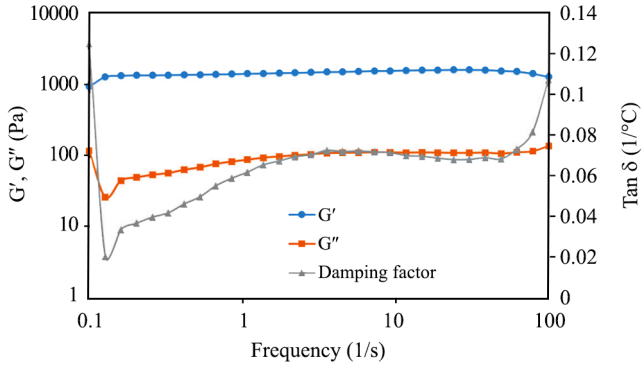
شکل ۸- برخی برهم‌کنش‌های ابرمولکولی (از نوع پیوند هیدروژنی، یون-دوقطبی، و دوقطبی-دوقطبی) محتمل میان گروه‌های عاملی موجود در ساختار ارگانوژل با خود و حلال.

Fig. 8. Some probable supramolecular interactions (H-bonding, ion-dipole, and dipole-dipole) between the functional groups of the organogel and the solvents.

گرانروی حلال ظاهر می‌شود. در شرایطی که تورم، در ابتدا تحت کنترل نفوذ حلال به درون توده پلیمر است (یعنی ابتدا باید نفوذ اتفاق بیفتد تا تورم رخ دهد)، حلال گرانروتر، قابلیت نفوذ کمتری در ماده دارد و موجب کاهش تورم می‌شود. به‌عنوان مثال، در اتیلن گلیکول که بیشترین گرانروی را در این میان دارد، ظرفیت جذب حلال به کمترین مقدار کاهش می‌یابد (۱۱۲ g/g). با وجود این، کلروفرم، با وجود داشتن کمترین مقدار گرانروی و بنابراین بیشترین قابلیت نفوذ در ارگانوژل، به‌دلیل قطبیت کمتر و برهم‌کنش بسیار ضعیف با ارگانوژل (شکل ۸ (f)) نمی‌تواند آن را به‌خوبی متورم کند و کاهش شایان توجهی در ظرفیت تورم نشان می‌دهد (۱۱۸ g/g).

افزون بر برهم‌کنش‌های پیش‌گفته، از آنجا که در آخرین مرحله سنتز که به ایجاد پلیمر منجر می‌شود، یون مس (به‌عنوان جزئی از زوج کاتالیزگر اکسایشی) در مخلوط واکنش وجود دارد، احتمال تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیونی آن با گروه ۲-فورفوریل‌اتر (شکل ۲)، دور از انتظار نیست. اما با حذف باقی‌مانده کاتالیزگر به‌کمک شست‌وشوی مؤثر محصول (شکل ۴ (b))، چنین احتمالی در اینجا رد می‌شود. با وجود این، با چشم‌پوشی عمدی از مرحله شست‌وشوی محصول، اگر این مقادیر یون فلزی در محصول باقی بماند، می‌تواند در القای زیست‌فعالی (مثلاً خواص ضدمیکروبی) و پایداری گرمایی، مؤثر و مفید باشد. بر اساس گزارش‌ها [۳۵-۳۲]، ساختارهایی بسیار مشابه با ۲-فورفوریل‌اتر، یعنی باز شیف متناظر آن، مانند لیگاند دودندانه با یون مس (II) کوئوردینه می‌شوند و محصولاتی زیست‌فعال به‌دست می‌آید. اما، این یون‌ها با وجود اندک‌بودن، اگر بتوانند فقط بعضی نقاط روی زنجیر پلیمر را که دارای گروه‌های آویزان ۲-فورفوریل‌اتر است، با روش کوئوردیناسیونی اطراف خود جمع کنند، در تشکیل شبکه و افزایش چگالی شبکه‌ای‌شدن شرکت می‌کنند. بنابراین، در بهبود بعضی خواص مانند افزایش محتوای ژل و نیز استحکام و قوام مکانیکی ژل متورم، مؤثر خواهند بود. به‌طور خلاصه باید گفت، ظرفیت جذب حلال و خواص ژل متورم، به‌وسیله مجموعه‌ای از عامل‌های زیادی تعیین می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها در اینجا تشریح شدند. روشن است، هر یک از فرضیه‌ها و احتمال‌های مطرح‌شده در اینجا، به اثبات تجربی با آزمون‌های تکمیلی نیاز دارد که خارج از چارچوب این مقاله است.

به‌طور کلی با توجه به زمان نسبتاً کوتاه ۱ h برای دستیابی به تورم تعادلی، سرعت جذب حلال در این ارگانوژل زیاد است. اگرچه مطالعات اسلوبمند سینتیک تورم انجام نشده است، اما برای آنکه معیار کیفی یا تقریبی از سرعت جذب به‌دست آید، با توجه به تجربه‌های



شکل ۹- رفتار رئولوژیکی ارگانوژل متورم‌شده در حلال NMP.

Fig. 9. Rheological behavior of the organogel swollen in solvent NMP.

جدول ۲- مقایسه ارگانوژل سنتزشده با ارگانوژل‌های پلیمری گزارش‌شده پیشین [a,b].

Table 2. A comparison of the synthesized organogel with previously reported polymeric organogels [a,b].

Entry	The main starting materials	The main preparation process	Preparation process steps	Functional groups of organogel	Swelling capacity in ethanol (g/g)	Swelling capacity in NMP (g/g)	Ref.
1	AA	Polymerization with gamma irradiation in the presence of ZnO	1	−COOH	159	Not reported	6
2	AA, AMPS	Solution polymerization, PEGDA as crosslinker	1	−COOH, $-SO_3H$	58	Not reported	7
3	AA, SSS	Solution polymerization, PEGDA as crosslinker	1	−COOH, $-SO_3H$	75	Not reported	8
4	AA, SAS	Solution polymerization, PEGDA as crosslinker	1	−COOH, $-SO_3H$	29	Not reported	9
5	Carbopol 940, AMPS	Grafting by ultrasonication	1	−COOH, $-SO_3H$	20	Not reported	10
6	AA, SPA	Solution polymerization, PEGDMA as crosslinker	1	−COOH, $-SO_3H$	13	25	11
7	AA, ASTCA	Solution polymerization, MBA as crosslinker	2	−COOH, $-SO_3H$	33	Not reported	12
8	VPA, PEGMEMA	Solution polymerization, PEGDMA as crosslinker	1	$-PO_3H_2$, PEG	15	Not reported	15
9	AM, MAPTAC	Solution polymerization, PEGDA as crosslinker	1	$-NR_3^+$, $-CONH_2$	73	Not reported	16
10	VPA, AMPS	Solution polymerization, PEGDA as crosslinker	1	$-PO_3H_2$, $-SO_3H$	13-31	Not reported	17
11	AMPS	Solution polymerization, PEGDA as crosslinker	1	$-SO_3H$	95	Not reported	18
12	AMPS	Solution polymerization, PEGDMA as crosslinker	1	$-SO_3H$	60	Not reported	19
13	AMPS, PEGMEMA	Solution polymerization, PEGDA as crosslinker	1	$-SO_3H$, PEG	5	40	20
14	AA	Precipitation polymerization, EGDGE as crosslinker	2	−COOH	33	Not reported	36
15	AA	Precipitation polymerization, EGDGE as crosslinker	2	−COOH	30	Not reported	37
16	DGEBA epoxy resin, FA, HMD, ECH, NaAZ, PPA	1,3-Dipolar cycloaddition polymerization with no need to crosslinker	4	−OCONH− Furfuryl, 1,2,3-Triazole,−OH	145	1853	The present study

(a) The uptake and storage capacity of ethanol by commercially available polymeric organogel samples NF934 and NF940, which are widely used to produce hygienic disinfectant gels, is ~27 g/g and 40 g/g, respectively.

(b) Abbreviations: AA= acrylic acid, AMPS= 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, SSS= sodium styrene sulfonate, SAS= sodium allyl sulfonate, SPA= potassium 3-sulfopropyl acrylate, ASTECA= allyl tetrasodium thiacalix[4]arene tetrasulfonate, PEGMEMA= polyethylene glycol methyl ether methacrylate, VPA= vinyl phosphonic acid, MAPTAC= methacryamidopropyl trimethyl ammonium chloride, PEGDA= polyethylene glycol diacrylate, PEGDMA= polyethylene glycol dimethacrylate, MBA= methylene bisacrylamide, EGDGE= ethylene glycol diglycidylether, DGEBA= diglycidylether bisphenol A, HMD= hexamethylane diisocyanate, FA= furfuryl alcohol, ECH= epichlorohydrine, NaAZ= sodium azide, and PPA= propargyl alcohol

عملی اندازه‌گیری‌های تورم، می‌توان گفت، به‌جز اتیلن گلیکول (که گرانروی آن در مقایسه با سایر حلال‌های مطالعه‌شده، خیلی بیشتر است)، در سایر حلال‌ها جذب حلال به‌وسیله ارگانوژل، سریع است، به‌طوری که در زمان حدود ۲۰-۱۰ min، بسته به نوع حلال، تا حدود سه چهارم مقدار بیشینه حلال جذب می‌شود. قطعاً، بخشی از دلیل سرعت جذب زیاد، به وجود تخلخل‌های ریز و درشت مربوط است (شکل ۴). سرانجام، در مطالعه مقدماتی برای سنجش کمّی ثبات و استحکام مکانیکی ارگانوژل متورم‌شده در حلال، رئولوژی محصول متورم‌شده در حلال NMP نیز بررسی و مشخص شد، تغییرات مدول ذخیره (G′) در گستره بسامد ۰/۱ Hz تا ۱۰۰ Hz، تقریباً ثابت و کمی بیشتر از ۱ kPa و مدول اتلاف (G″) در بسامد ۱ Hz تا ۱۰۰ Hz حدود ۰/۱ kPa است (شکل ۹). بیشتربودن مدول ذخیره در مقایسه با مدول اتلاف از مشخصات ژل‌های پلیمری (در شبکه‌های سه‌بعدی) است و برای ارگانوژل متورم در حلال NMP در شرایط تورم، ثبات و پایداری نسبی در تمام بسامدهای آزمون رئومتری دیده می‌شود.

نتیجه‌گیری

درشت‌مولکول جدید با قابلیت جذب و ژل‌سازی حجم بسیار زیاد حلال‌های آلی قطبی، در چهار مرحله از رزین اپوکسی تهیه و با روش‌های طیف‌سنجی، بررسی گرمایی، شکل‌شناسی و رفتار تورمی در حلال‌های مختلف شناسایی شد. در جدول ۲، این ارگانوژل ابرجاذب با سایر ارگانوژل‌های پلیمری به‌طور عمده گزارش‌شده توسط همین گروه پژوهشی مقایسه شدند. ارگانوژل‌های پیشین، از مونومرهای آماده موجود در بازار (مانند آکریلیک اسید و AMPS) و طی یک مرحله اصلی، با بهره‌مندی از شبکه‌ای‌کننده‌های چندعاملی (به‌عنوان مثال دی‌آکریلات‌ها) و با فرایند پلیمرشدن محلولی در دمای ۷۰–۸۰°C تهیه شدند. در حالی که ارگانوژل حاضر، در شرایط ملایم و دمای معمولی بدون نیاز به عامل شبکه‌ای‌کننده تهیه شد (مرحله چهارم سنتز، شکل ۲). نظر به شواهد مقدماتی ارتباط ساختار–خواص، ساختار رزین اپوکسی اولیه و مقادیر استوکیومتری مواد واکنش‌دهنده در مراحل مختلف سنتز به‌طور مقدماتی نشان می‌هد، رفتار ابرتورمی در اینجا، احتمالاً ریشه در تلفیقی از مقدار جزئی اتصال‌های عرضی کووالانسی و نیز برهم‌کنش‌های ابرمولکولی (از نوع دوقطبی–دوقطبی و پیوند هیدروژنی) دارد. اما افزون بر استدلال‌های مقدماتی، چگونگی ایجاد این شبکه ارگانوژل و تعیین ساختار دقیق آن، به مطالعات تکمیلی نیاز دارد. برتری برجسته این ارگانوژل، ظرفیت جذب بسیار زیاد آن در حلال‌های قطبی است. نتایج برای دو حلال متداول و زیست‌سازگار، اتانول و NMP در جدول ۲ مقایسه شدند. به‌جز ردیف ۱، ظرفیت تورم محصول پژوهش حاضر، در مقایسه با هم‌رده‌های آن به‌مراتب بیشتر است. از این میان، قدرت جذب و نگه‌داری اتانول به‌دلیل موارد مصرف و سودمندی استثنایی این حلال، به‌ویژه برای تولید ژل‌های ضدعفونی مصرفی گسترده در حوزه پزشکی و بهداشت عمومی، حائز اهمیت است. محصول حاضر، با قدرت جذب g ۱۴۵ اتانول به ازای هر گرم ارگانوژل، ظرفیت نگه‌داری این حلال را بسیار بیشتر از ظرفیت نمونه‌های تجاری کربومر یا کربوپل (حدود g/g ۴۰–۲۰)، نشان می‌دهد. به‌عبارت دیگر، می‌توان این ژل‌سازها را در فراورده‌های ضدعفونی‌کننده، مانند مخازن مینیاتوری ذخیره حجم بسیار زیاد محلول تلقی کرد که با اندکی نیروی برشی (مثلاً مالیدن بر پوست دست‌ها)، مایع ضدعفونی‌کننده را به‌خوبی رها می‌کنند و در اختیار سطح قرار می دهند. یادآور می‌شود، تقریباً تمام محصولات مصرفی نهایی (به‌عنوان مثال، فراورده‌های آرایشی–بهداشتی مانند ژل‌های ضدعفونی‌کننده یا پاک‌کننده‌های لاک ناخن)، به‌شکل فرمول‌بندی‌شده با سایر اجزا تولید می‌شوند و معمولاً آب یکی از اجزای فرمول‌بندی است. یعنی ارگانوژل باید بتواند افزون بر حلال آلی مانند اتانول، با مجموعه‌ای از فرمول‌بندی که شامل اجزای متعدد هستند (به‌عنوان مثال مخلوط اتانول، آب، ایزوپروپانول، پروپیلن گلیکول، گلیسیرین، پایدارکننده، امولسیون‌کننده و اسانس)، سازگار و امتزاج‌پذیر باشد و سامانه‌ای یک‌دست و پایدار تشکیل دهد. در این راستا، نخستین و مهم‌ترین گام برای مطالعات تکمیلی درباره این ارگانوژل بررسی رفتار و مقدار جذب مخلوط‌های امتزاج‌پذیر حلال–آب است (به‌عنوان مثال، مخلوط‌های اتانول–آب، NMP–آب، استون–آب یا گلیسیرین–آب، بسته به کاربرد فرمول‌بندی فراورده نهایی مدنظر). سپس، اثر سایر اجزا بر رفتار تورم نیز باید به‌ترتیب مطالعه شود. جنبه منفی این محصول نیز چندمرحله‌ای‌بودن تولید آن است (در واقع پنج مرحله با درنظرگرفتن سنتز ترکیب DAPO)، در حالی که هم‌رده‌های آن، طی یک یا دو مرحله تهیه شدند. زیادبودن مراحل تهیه و نسبتاً گران‌بودن مواد اولیه، مانع از آن است که بتوان افزایش مقیاس تهیه این ارگانوژل را برای فرمول‌بندی به‌شکل فراورده‌هایی با صرفه اقتصادی و قابل عرضه به بازار در مقیاسی مانند در حد کربوپل‌ها تصور کرد، مگر آنکه سامانه‌ها یا فراورده‌هایی با ارزش افزوده زیاد (مانند زخم‌پوش‌های ویژه، حسگرها و عضلات مصنوعی برای ساخت روبات‌ها) با استفاده از آن طراحی و تهیه شوند. در نهایت گمان می‌رود، وجود حلقه‌های ۱،۲،۳–تری‌آزول بتواند موجب القای ویژگی ضدباکتری به این ارگانوژل باشد. این احتمال، از جمله بررسی‌های تکمیلی است که می‌توان در ادامه بررسی این ترکیب مطالعه کرد.

مراجع

1. Vintiloiu A. and Leroux J.C., Organogels and Their Use in Drug Delivery-A Review, *J. Contr. Rel.*, **125**, 179-192, 2012.
2. Suzuki M. and Hanabusa K., Polymer Organogelators that Make Supramolecular Organogels Through Physical Cross-linking and Self-assembly, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 455-463, 2010.
3. Tuncaboylu D.C. and Okay O., Preparation and Characterization of Single-hole Macroporous Organogel Particles of High Toughness and Superfast Responsivity, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2033-

2042, 2009.

4. Sahoo S., Kumar N., Bhattacharya C., Sagiri S.S., Jain K., Pal K., Ray S.S., and Nayak B., Organogels-Properties and Applications in Drug, *Des. Monomers. Polym*., **14**, 95-108, 2011.
5. Esposito C.L., Kirilov P., and Roullin V.G., Organogels, Promising Drug Delivery Systems: An Update of State of the Art and Recent Applications, *J. Contr. Rel.*, **271**, 1-20, 2018.
6. Zhao Q. and Liu C., Synthesis and Characterization Superabsorbent-Ethanol Polyacrylic Acid Gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3458-3461, 2007.
7. Kabiri K., Lashani S., Zohuriaan-Mehr M.J., and Kheirabadi M., Super Alcohol-absorbent Gels of Sulfonic Acid-contained Poly(acrylic acid), *J. Polym. Res*., **18**, 449-458, 2011.
8. Kabiri K., Azizi A., Zohuriaan-Mehr M.J., Marandi G.B., and Bouhendi H., Poly(acrylic acid-sodium styrene sulfonate) Organogels: Preparation, Characterization, and Alcohol Superabsorbency, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2760-2769, 2011.
9. Kabiri K., Azizi A., Zohuriaan-Mehr M.J., Marandi G.B., and Bouhendi H., Alcohophilic Gels: Polymeric Organogels Composing Carboxylic and Sulfonic Acid Groups, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 3350-3356, 2011.
10. Varid V., Mohammadi M., Buohendi H., and Kabiri K., The Absorption of Alcohol and Saline Solution by Carbopol Grafted with 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid Prepared Through Ultrasonic Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (*Persian*), **32**, 255-266, 1398.
11. Narimani F., Zohuriaan-Mehr M.J., Kabiri K., Bouhendi H., Omidian H., and Najafi V., Overentrant Swelling Behaviour of Poly(potassium, 3-sulfopropyl acrylate-acrylic acid) Gels, *J. Polym. Res.*, **19**, 2012. DOI: 10.1007/s10965-012-0007-2
12. Narimani F. and Lakouraj M.M., Swelling Behavior and Characterization of Alcohol-specific Superabsorbing Gels Based on Acrylic Acid and Allyl Tetrasodium Thiacalixarene Tetrasulfonate, *J. Polym. Res.*, **22**, 2015. DOI: 10.1007/s10965-015-0670-1
13. Doshi B., Sillanpaa M., and Kalliola S., A Review of Bio-based Materials for Oil Spill Treatment, *Water Res.*, **135**, 262-277, 2018.
14. Prathap A. and Sureshan K.M., Sugar-Based Organogelators for Various Applications, *Langmuir*, **35**, 6005-6014, 2019.
15. Najafi V., Kabiri K., Ziaee F., Omidian H., Zohuriaan-Mehr M.J., Bouhendi H., and Farhadnejad H., Synthesis and Characterization of Alcogels Based on Ethylene Glycol Methyl Ether Methacrylate-vinyl Phosphonic Acid Copolymers, *J. Polym. Res*, **19**, 2012. DOI: 10.1007/s10965-012-9866-9
16. Hajighasem A. and Kabiri K., Cationic Highly Alcohol-swellable Gels: Synthesis and Characterization, *J. Polym. Res.*, **20**, 2013. DOI: 10.1007/s10965-013-0218-1
17. Saadati K., Kabiri K., and Marandi G.B., Synthesis and Characterization of Phosphonic-Acrylic Organogels, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **63**, 430-437, 2014.
18. Marandi G.B., Azizi A., Kabiri K., Zohuriaan-Mehr M.J., and Boohendi H., An Alcogel Based on Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid) and the Effect of Neutralization Degree on Its Swelling, Thermal and Mechanical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **23**, 145-153, 2010.
19. Zohuriaan-Mehr M.J., Kabiri K., and Kheirabadi M., Extraordinary Swelling Behavior of Poly(AMPS) Organogel in Solvent/DMSO Binary Mixed Media, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 1127–1136, 2010.
20. Kabiri K., Azizi A., Zohuriaan-Mehr M.J., Marandi G.B., Bouhendi H., and Jamshidi A., Super-alcogels Based on 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulphonic Acid and Poly(ethylene glycol) Macromer, *Iran. Polym. J.*, **20**, 3, 175-183, 2011.
21. Karami Z., Zohuriaan-Mehr M.J., and Rostami A., Biobased Diels-Alder Engineered Network from Furfuryl Alcohol and Epoxy Resin : Preparation and Mechano-Physical Characteristics, *ChemistrySelect*, **3**, 12099-12105, 2018.
22. Zolghadr M., Shakeri A., and Zohuriaan-Mehr M.J., Self-healing Semi-IPN Materials from Epoxy Resin by Solvent-free Furan – Maleimide Diels–Alder Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci*., **136**, 48015, 2019.
23. Diaz D.D., Tellado J.J.M., Velazquez D.G., and Ravelo A.G., Polymer Thermoreversible Gels from Organogelators Enabled by 'Click' Chemistry, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 1340-1343, 2008.
24. Díaz D.D., Cid J.J., Vázquez P., and Torres T., Strength Enhancement of Nanostructured Organogels Through Inclusion of Phthalocyanine-Containing Complementary Organogelator Structures and In Situ Cross-Linking by Click Chemistry, *Chem. Eur. J.*, **14**, 9261– 9273, 2008.
25. Priyanka K.G., Mishra A.K., Kantheti S., Narayan R., and Raju K.V., Synthesis of Triazole Ring-Containing Pentol Chain Extender and Its Effect on the Properties of Hyperbranched Polyurethane-Urea Coatings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 2024-

2034, 2012.

26. Hong J., Luo Q., and Shah B.K., Catalyst- and Solvent-Free 'Click' Chemistry: A Facile Approach to Obtain Cross-Linked Biopolymers from Soybean Oil, *Biomacromolecules*, **11**, 2960-2965, 2010.
27. James N.R. and Jayakrishnan A., Synthesis, Polymerization, and Copolymerization of Aliphatic Vinyl Azide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1852-1857, 2003.
28. Moini N., Zohuriaan-Mehr M.J., Kabiri K., Khonakdar H.A., "Click" on SAP: Superabsorbent Polymer Surface Modification Via CuAAC Reaction Toward Antibacterial Activity and Improved Swollen Gel Strength, *Appl. Surf. Sci.*, **487**, 1131-1144, 2019.
29. Okhaya N., Mignarda N., and Corinne Jegata M.T., Diels–Alder Thermoresponsive Networks Based on High Maleimide-Functionalized Urethane Prepolymers, *Des. Monomers Polym.*, **16**, 475-487, 2013.
30. Karami Z., Nademi F., Zohuriaan-Mehr M.J., and Rostami A., An Efficient Fully Bio-based Reactive Diluent for Epoxy Thermosets: 2-[(Oxiran-2-ylmethoxy) Methyl] Furan Versus a Petroleum-based Counterpart, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 25, 44957, 2017.
31. Retrieved, https://macro.lsu.edu/howto/solvents/Polarity%20index.htm, April 2020.
32. Mondal J., Modak A., Dutta A., and Bhaumik A., Facile C–S Coupling Reaction of Aryl Iodide and Thiophenol Catalyzed by Cu-grafted Furfural Functionalized Mesoporous Organosilica, *Dalton Trans.*, **40**, 5228-5235, 2011.
33. Gündüzalp A.B., Özsen İ., Alyar H., Alyar S., and Özbek N., Biologically Active Schiff Bases Containing Thiophene/Furan Ring and Their Copper(II) Complexes: Synthesis, Spectral, Nonlinear Optical and Density Functional Studies, *J. Mol. Struct*., 2016. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.05.002
34. Dehno Khalaji A., Maghsodlou Rad G.S., and Grivani D., Nickel(II) and Copper(II) Complexes with an Asymmetric Bidentate Schiff-base Ligand Derived from Furfurylamine: Synthesis, Spectral, XRD, and Thermal Studies, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **103**, 747-751, 2011.
35. Sumrra S.H., Ibrahim M., Ambreen S., Imran M., Danish M., and Rehmani F.S., Synthesis, Spectral Characterization, and Biological Evaluation of Transition Metal Complexes of Bidentate N, O Donor Schiff Bases, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2014. DOI: 10.1155/2014/812924
36. Kohestanian M. and Bouhendi H., Novel Cross-linking Mechanism for Producing PAA Microgels Synthesized by Precipitation Polymerization Method, *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 1983-1995, 2015.
37. Kohestanian M., Bouhendi H., and Ghiass M., Synthesis and Characterization of PAA Microgels Using Multifunctional Epoxy Cross-linkers with a New Cross-linking Mechanism via a Precipitation Polymerization Method, *J. Polym. Res.,* **24**, 2017. DOI: 10.1007/s10965-017-1347-8