

The Absorption of Alcohol and Saline Solution by Carbopol Grafted with 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid Prepared Through Ultrasonic Method

Vedad Varid¹, Mohsen Mohammadi^{1*}, Hossien Buohendi^{2*}, and Kourosh Kabiri²

1. Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Qom University of Technology, P.O. Box 37195-1519, Qom, Iran

2. Department of Color, Resin and Surface Coatings, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 5 February 2019, accepted: 12 July 2019

ABSTRACT

Hypothesis: In recent years, there have been several studies on characterization and preparation of polymeric organogels and alcohol-absorbent organogels which are the subgroup of polymeric organogels. Considering the importance of sulfonic monomers to improve the absorption of alcoholic acrylic acid-based adsorbent gels, due to their ability to separate ionic groups in a low-dielectric solvent such as ethanol, and the use of carbopol in medical and pharmaceutical industries, in the present study, the alcohol-absorbent gels were prepared by grafting sulfonated monomer on the surface of carbopol particles.

Methods: Alcohol-absorbent gels were prepared by grafting sulfonated monomer through the ultrasonic method. The effect of monomer content on alcohol and saline solution absorbency was investigated through swelling measurement.

Findings: In samples with similar particle size, an increase in ionic monomer content increased the absorption of alcohol due to dissociation ability of sulfonic acid groups. For example, in a sample containing 75% ionic monomer, 13% increase in ethylene glycol adsorption and 27% increase in salt absorption were observed compared to that containing 25% ionic monomer. The polymer chains resulting from the grafting of 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) on the carbopol particle surface helped to increase absorption under load because of retaining the consistency of the swollen samples. Glass transition temperature (T_g) of the prepared sample decreased by 48% compared to carbopol, because the side chains caused steric hindrance and negative charge on the grafted poly(AMPS) chains resulted in electrostatic repulsion. The study on the effect of physical parameters such as particle size on the alcohol absorbency showed that by increasing the particle size of the prepared samples, the absorption of alcohol dropped significantly because of reduction in the contact area of the particles with the solvent.

Keywords:

alcohol absorbence,
microgel,
carbopol,
particle size,
2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mohsen.mohammadi@gmail.com

h.boohendi@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

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, 2019.

جذب الکل و محلول نمکی کربوپیل پیوندخورده با مونومر ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید تهیه شده با روش فراصوت دهی

وداد ورید^۱، محسن محمدی^{۱*}، حسین بوهندی^{۲*}، کوروش کبیری^۲

۱- قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۳۷۱۹۵-۱۵۱۹
۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه رنگ، رزین و روکش های سطح،
صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۱۶، پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۲۱

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و دوم، شماره ۱،

صفحه ۲۶۶-۲۵۵، ۱۳۹۸

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2019.1663

چکیده

فرضیه: در سال های اخیر، مطالعات متعددی درباره شناسایی و تهیه ژل های آلی پلیمری انجام شده است که ژل های جاذب الکل زیرمجموعه این گروه هستند. در این پژوهش، با توجه به اهمیت استفاده از مونومرهای سولفونی برای بهبود مقدار جذب الکل ژل های جاذب الکل بر پایه آکرلیک اسید به دلیل قابلیت جداسازی گروه یونی در حلال های با ثابت دی الکتریک کم مانند اتانول و کاربرد گسترده کربوپیل در صنایع پزشکی و دارویی پیوندزنی مونومر سولفون دار شده به عنوان روش اصلاح ذرات میکروژل معرفی شده است.

روش ها: در این مقاله، ژل های جاذب الکل با پیوندزنی مونومر سولفون دار شده بر سطح ذرات کربوپیل با روش فراصوت دهی تهیه شدند. اثر مقدار مونومر AMPS بر جذب الکل و محلول های نمکی با اندازه گیری تورم بررسی شد.

یافته ها: افزایش مقدار مونومر یونی در نمونه های دارای اندازه ذرات یکسان به دلیل داشتن قابلیت جداسازی گروه های سولفونیک اسید باعث افزایش مقدار جذب الکل شد. به طور مثال، برای نمونه دارای ۷۵٪ مونومر یونی افزایش ۱۳٪ جذب اتیلن گلیکول و ۲۷٪ جذب آب نمک در مقایسه با نمونه دارای ۲۵٪ از این مونومر دیده شد. وجود زنجیرهای پلیمری حاصل از پیوندزنی AMPS بر سطح کربوپیل به دلیل حفظ قوام نمونه های متورم موجب افزایش جذب زیر بار نمونه های تهیه شده نسبت به کربوپیل شد. زنجیرهای poly (AMPS) موجود روی ذرات کربوپیل با ایجاد ممانعت فضایی و الکتروستاتیکی به دلیل وجود شاخه های جانبی و بارهای منفی باعث کاهش ۴۸٪ دمای انتقال شیشه ای نمونه های تهیه شده نسبت به کربوپیل شدند. همچنین، اثر پارامترهای فیزیکی مانند اندازه ذرات بر مقدار جذب الکل مطالعه شد. مقدار جذب الکل با افزایش اندازه ذرات نمونه های تهیه شده در مقایسه با کربوپیل، به دلیل کاهش سطح تماس ذرات با حلال به طور شایان توجهی کاهش یافت.

واژه های کلیدی

جذب الکل،

میکروژل،

کربوپیل،

اندازه ذرات،

۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان

سولفونیک اسید

* مسئولان مکاتبات، پیام نگار:

mohsen.mohammadi@gmail.com, h.boohendi@ippi.ac.ir

مقدمه

ژل‌های آلی شبکه‌های درشت مولکول با قابلیت جذب حلال‌های آلی قطبی و ناقطبی هستند که به دلیل وجود اتصالات عرضی، در این نوع حلال‌ها حل نمی‌شوند [۱]. این مواد بر اساس ماهیت مولکولی عامل ژل‌کننده به دو گروه با وزن مولکولی کم و زیاد مانند پلیمرها دسته‌بندی می‌شوند [۲]. ژل‌سازی از مواد با وزن مولکولی کم، بر اساس واکنش بین عامل ژل‌کننده و حلال از راه برهم‌کنش‌های بین مولکولی مانند پیوند هیدروژنی و نیروهای واندروالسی است [۳]. ژل‌های آلی پلیمری بر اساس نوع اتصالات موجود در شبکه ژل به دو نوع فیزیکی و شیمیایی دسته‌بندی می‌شوند [۲]. برهم‌کنش‌های کشسان، عامل تشکیل شبکه پلیمری ژل‌های آلی هستند [۴]. عوامل شبکه‌ساز شیمیایی به‌طور عمده در ساختار ژل‌های آلی پلیمری استفاده می‌شوند که باعث حفظ شکل جامد ژل هنگام گرمادهی می‌شوند [۵]. مطالعات متعددی درباره شناسایی و کاربرد ژل‌های آلی پلیمری گزارش شده است. ژل‌های آلی پلیمری در زمینه‌های مختلف از جمله رهایش کنترل‌شده دارو، عطرها و عوامل سطح‌فعال استفاده می‌شوند که ژل‌های جاذب الکل زیرمجموعه این گروه هستند. ژل‌های جاذب الکل می‌توانند به‌عنوان ژل‌های سوختی، به‌ویژه در فضاهای باز و در مصارف بهداشتی مانند ژل‌های ضدعفونی‌کننده و شست‌وشو برای پیشگیری از انواع بیماری‌ها کاربرد داشته باشند [۶]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های بسیاری به‌منظور سنتز ژل‌های آلی پلیمری با قابلیت جذب و نگهداری مقادیر بیشتر حلال‌های آلی انجام شده است. به‌طور مثال، ژل آلی با قابلیت جذب 159 g/g اتانول بر پایه پلی‌آکرلیک اسید سنتز شده است. در این ابرجاذب، پلی‌آکرلیک اسید در مجاورت کاتیون‌های فلزی مانند کادمیم و روی شبکه‌ای شده است [۷]. در مطالعه دیگری، جاذب الکل بر پایه درشت پلی‌اتیلن گلیکول متیل اتر متاکریلات (PEGMEMA) و آکرلیک اسید (AA) با روش پلیمرشدن محلولی و استفاده از تری‌متیل‌پروپان تری‌آکریلات (TMPTA) به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده سنتز شد. در این مطالعه، مقدار جذب الکل با افزایش مقدار آکرلیک اسید در ساختار ژل افزایش یافت که می‌توان دلیل آن را قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی و نیز قابلیت جداسازی گروه کربوکسیلیک اسید و ایجاد یون‌های آزاد در آکرلیک اسید عنوان کرد [۸]. اخیراً، کوپلیمرهای دارای مونومرهای سولفونات برای تهیه ژل‌های جاذب الکل سنتز شده‌اند. در این ژل‌ها، جذب الکل به دلیل جداشدن گروه یونی از مونومرهای سولفونات و ایجاد یون‌های آزاد رخ می‌دهد. به‌طور مثال، کوپلیمرهای بر پایه سدیم استیرن سولفونات (SSS) [۴] و ۲-آکریل آمید و ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) [۱]

به‌عنوان ژل‌های جاذب الکل سنتز شدند. وجود یون‌های آزاد در شبکه ژل، ثابت‌دی‌الکتریک حلال، نسبت گروه‌های هیدروکسیل به کربن و گرانیروی الکل از عوامل مؤثر بر مقدار جذب الکل هستند [۹]. ابرجاذب‌های تجاری مثل پلی‌سدیم آکریلات قابلیت جذب حلال‌های آلی را ندارند که دلیل آن نبود قابلیت تولید یون‌های آزاد به‌وسیله این ژل در محیط‌های الکلی است. کربوپل (کربومر)، پلی‌آکرلیک اسید شبکه‌ای‌شده با ذرات بسیار ریز و سفید با وزن مولکولی بسیار زیاد و قابلیت تورم در آب و حلال‌های آلی است. اندازه‌گیری وزن مولکولی این مواد ناممکن است، اما به‌طور نظری بین هفتصد هزار تا سه میلیون تخمین زده می‌شود [۱۰]. این پلیمرها به‌عنوان غلظت‌دهنده، عامل ژل‌کننده و کنترل‌کننده رهایش دارو کاربرد فراوان دارند. از کاربردهای این ماده می‌توان به تولید محصولات بهداشتی مانند شامپو و مایعات ضدعفونی‌کننده، استفاده در مواد خام آرایشی، خمیردندان و ژل‌های الکلی اشاره کرد. همچنین، این ماده در لوسیون‌ها و کرم‌های موضعی برای درمان بیماری‌های مختلف پوستی استفاده می‌شود [۱۰]. پلی‌آکرلیک اسید با روش رسوبی و استفاده از حلال‌هایی مانند اتیل استات و تولوئن تهیه می‌شود. فتح‌الهی و همکاران [۱۱]، برای بهبود جذب الکل در فرمول‌بندی ساخت آکریل آمید از مونومر سدیم آلایل سولفونات (SAS) استفاده کردند. پس از بررسی دیده شد، به دلیل نسبت واکنش‌پذیری کم مونومر دارای گروه سولفون‌دارشده در حلال‌های به‌کاررفته، این مونومر قابلیت شرکت در واکنش کوپلیمرشدن را ندارد. با توجه به مطالعات انجام‌شده و بررسی کارهای گذشته، به دلیل نسبت واکنش‌پذیری کم مونومرهای سولفون‌دارشده در حلال‌هایی همچون اتیل استات و تولوئن این مونومر قابلیت شرکت در واکنش کوپلیمرشدن برای بهبود مقدار جذب الکل ژل‌های آکرلیکی را ندارد. بدین دلیل، برای رفع این مشکل، در این پژوهش، پیوندزنی مونومر AMPS بر ذرات کربوپل پیشنهاد شد. با توجه به بررسی‌های انجام‌شده تاکنون از این روش برای تهیه ژل‌های جاذب الکل از راه اصلاح ذرات میکروژل استفاده نشده است. در تمام کارهای مشابه برای بهبود جذب الکل ژل‌های آکرلیکی به‌وسیله مونومرهای یونی از روش کوپلیمرشدن استفاده شده است. از مزایای این روش می‌توان به شرکت‌پذیری مونومر سولفون‌دارشده در واکنش پیوندزنی و استفاده از آب به‌عنوان حلال اشاره کرد.

در این مقاله، برای اولین بار، ژل آلی جاذب الکل با استفاده از پیوندزنی مونومر یونی ۲-آکریل آمید و ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) روی کربوپل از راه سازوکار رادیکالی با روش فراصوت‌دهی تهیه شد. همچنین، مقدار جذب و تورم ژل تهیه‌شده در الکل‌هایی مانند اتانول، بوتانول، ایزوپروپانول و اتیلن گلیکول و در

ابتدا، مقادیر مختلف مونومر ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید در ۳ mL آب مقطر حل شد. سپس، ۰/۱ g آمونیوم پرسولفات در ۲ mL آب مقطر حل و به محلول مونومر افزوده شد. مقدار ۴ g کربوپول به طور جداگانه در ۲۰ mL آب مقطر پراکنده و به محلول مونومر و آغازگر افزوده شد. برای یکنواخت شدن، این محلول به مدت ۱۵ min با همزن مغناطیسی همزده شد. سپس، برای انجام واکنش به مدت ۶ min درون دستگاه فراصوت دهی قرار داده شد. پس از آن، برای جداسازی حلال اضافی به مدت ۳۰ min درون دستگاه مرکزگریز با سرعت ۵۰۰۰ rpm قرار داده شد. در نهایت، برای خروج مونومر و اولیگومرهای اضافی، ژل تهیه شده با آب مقطر شست و شو و در گرمخانه با دمای ۵۰°C به مدت ۲۴ h خشک شد. سپس، ژل‌های خشک شده با آسیاب چکشی به ذرات شکرمانند تبدیل شدند. پس از آن، نمونه‌ها مش بندی و به دو گروه ذرات ریز با مش ۱۰۰ (S₁) و ذرات درشت با مش ۳۵ (S₂) تقسیم بندی شدند. مقادیر استفاده شده برای تهیه نمونه‌ها در **جدول ۱** آمده است.

محاسبه مقدار تورم تعادلی (آزاد)

روش مرکزگریزی برای سنجش ظرفیت تورم نمونه‌های تهیه شده به کار گرفته شد. بدین ترتیب که مقدار ۰/۱ g نمونه‌ها به ۲۰ mL حلال اضافه شد. برای دستیابی به تورم تعادلی، به نمونه‌ها ۲ h زمان داده و پس از آن درون دستگاه مرکزگریز با سرعت ۶۰۰۰ rpm قرار داده شدند. مقدار تورم نمونه‌ها از معادله (۱) محاسبه شد [۸]:

$$Q(g/g) = \frac{W_d - W_s}{W_s} \quad (1)$$

W_d و W_s به ترتیب وزن ژل متورم پس از مرکزگریزی و وزن ژل خشک اولیه و Q مقدار جذب است.

اندازه‌گیری جذب زیر بار

برای اندازه‌گیری جذب زیر بار (absorbency under load, AUL)، ابتدا صافی شیشه‌ای (با قطر ۸۰ mm و ارتفاع ۷ mm) درون ظرف پتری قرار گرفت و صافی یا توری پارچه‌ای با بست فلزی به انتهای استوانه شیشه‌ای (با قطر داخلی ۶۳ mm، قطر خارجی ۶۷ mm و ارتفاع ۵۰ mm) بسته و روی صافی شیشه‌ای گذاشته شد. سپس، ۰/۱ g از نمونه به طور یکنواخت درون سیلندر (روی توری پارچه‌ای واقع روی صافی شیشه‌ای) توزیع شده و پیستون تفلونی، با قطر ۶۳ mm روی ذرات ابرجاذب قرار داده شد، به طوری که فشار ۰/۳ Psi اعمال شود. در نهایت، محلول آب نمک ۰/۹٪ درون ظرف پتری ریخته

محیط‌های نمکی که از نقاط ضعف کربوپول هاست، به کمک آزمون تورم و جذب زیر بار اندازه‌گیری و اثر وجود مونومر آنیونی بر مقدار جذب بررسی شد. همچنین، افزون بر عواملی چون ثابت دی‌الکتریک حلال، برهم‌کنش پلیمر-حلال و موقعیت ایزومری گروه هیدروکسیل الکلی، نخستین بار اثر اندازه ذرات بر مقدار جذب و ظرفیت تورم بررسی شد.

تجربی

مواد

کربوپول ۹۴۰ (carbopol ۹۴۰) از شرکت Lubrizol آمریکا، ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) صنعتی از شرکت هندی Vita و آمونیوم پرسولفات (APS) به عنوان آغازگر از شرکت Merck تهیه شدند. از آب مقطر به عنوان حلال استفاده شد. اتانول، متانول، ایزوپروپانول و اتیلن گلیکول همگی محصول شرکت Merck برای انجام آزمون‌های تورم به کار گرفته شدند.

دستگاه‌ها

طیف نوریسج مدل EQUINOX 55 ساخت آلمان برای تهیه طیف FTIR از قرص‌های دارای نمونه با ماتریس KBr به کار گرفته شد. تجزیه مکانیکی - گرمایی دینامیکی (DMTA) با دستگاه Polymer Laboratories، مطابق استاندارد ASTM E 1640 به شیوه خمشی یک سرگردار انجام شد. برای این کار، نمونه پودری در پاکت فلزی قرار داده شد و فیلم ساخته شده زیر تنش قرار گرفت. آزمون در محدوده دمایی ۲۵-۲۵۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min و بسامد ۱ Hz انجام شد. برای انجام آزمون DMTA اندازه ذرات نمونه‌های اصلاح شده ۳۵ mm انتخاب شد. میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مدل S 360 ساخت شرکت Cambridge مجهز به آشکارساز EDX مدل INCA ساخت fordinst انگلستان برای بررسی شکل شناسی نمونه‌ها به کار گرفته شد.

روش‌ها

ستز الکوژل

انحلال مونومر AMPS و متورم نشدن کربوپول در حلال، معیارهای اساسی انتخاب حلال برای تهیه نمونه‌ها هستند. انحلال پذیری مونومر AMPS و مقدار پراکندگی ذرات کربوپول در حلال‌هایی مانند اتیل استات، هپتان، استون، DMSO و آب مقطر بررسی و در نهایت آب مقطر به عنوان حلال مناسب برای تهیه نمونه‌ها در نظر گرفته شد.

جدول ۱- مقادیر مونومرهای استفاده شده، آغازگر و حلال در واکنش پیوندزنی.

Table 1. Amount of monomers, initiator and solvents for the grafting reaction.

Sample code	Carbopol (g)	AMPS (g)	Initiator (g)	Solvent (mL)	Particle size (mm)
CA ₁ S ₁	4	1	0.1	20	100
CA ₁ S ₂	4	1	0.1	20	35
CA ₂ S ₁	4	2	0.1	20	100
CA ₂ S ₂	4	2	0.1	20	35
CA ₃ S ₁	4	3	0.1	20	100
CA ₃ S ₂	4	3	0.1	20	35
CA ₄ S ₁	4	4	0.1	20	100
CA ₄ S ₂	4	4	0.1	20	35

عدهای موجی ۱۱۶۱ و 1390 cm^{-1} دیده شد [۱۳]. پیک 1709 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل اسیدی کربوپل نیز در طیف مربوط به نمونه CA_4S_1 به عدهای موجی بزرگتر (1740 cm^{-1}) منتقل شده است. ظهور پیکهای مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-N و N-H به ترتیب در 1462 و 766 cm^{-1} در طیف نمونه CA_4S_1 تأییدی بر انجام واکنش است [۱۳].

شکل ۲ منحنی میرایی برحسب دما را برای کربوپل و نمونه CA_1S_1 نشان می دهد. دمای انتقال شیشه‌ای کربوپل 135°C است. از طرفی، دمای انتقال شیشه‌ای poly(AMPS) با آزمون DMTA حدود 85°C گزارش شده است [۱۴]. همان‌طور که در **شکل ۲** دیده می شود، دمای انتقال شیشه‌ای برای نمونه دارای ۲۵٪ مونومر AMPS حدود

شد، به طوری که صافی در حلال غوطه‌ور شود. پس از ۹۰ min نمونه متورم زیر فشار، وزن و مقدار عددی AUL از معادله (۲) محاسبه شد [۱۲]:

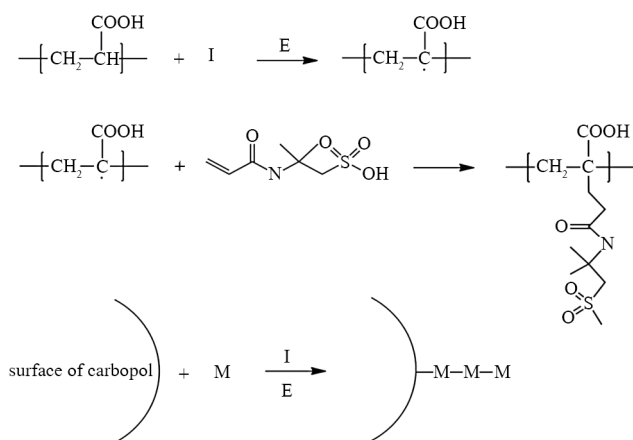
$$AUL (g/g) = \frac{W_d - W_s}{W_s} \quad (2)$$

نتایج و بحث

پیوندزنی مونومر یونی ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) روی کربوپل از راه پلیمرشدن رادیکالی با روش فراصوت‌دهی انجام شد. **طرح ۱** ساختار شیمیایی مونومرها و ژل جاذب الکل تهیه شده را نشان می دهد. آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر با انرژی ایجاد شده به وسیله فراصوت‌دهی فعال شده و رادیکال تولید می شود. رادیکال ایجاد شده باعث جدا شدن هیدروژن گروه COOH موجود در کربوپل می شود. از این رو، پیوندزنی مونومر AMPS از راه کرین رادیکال شده کربوپل انجام می شود.

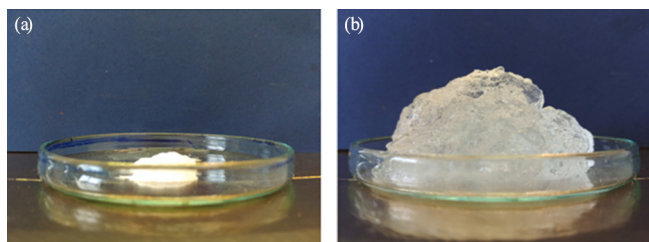
طیف‌سنجی

ساختار شیمیایی نمونه‌های تهیه شده به کمک طیف‌سنجی FTIR تأیید شد. در **شکل ۱** طیف FTIR مربوط به کربوپل و نمونه تهیه شده CA_4S_1 نشان داده شده است. ظهور پیکهای مربوط به پیوند کششی C-S و گروه کربونیل آمیدی به ترتیب در 620 و 1630 cm^{-1} در طیف نمونه CA_4S_1 نشانگر انجام واکنش بین کربوپل و مونومر یونی AMPS است. همچنین، ارتعاش کششی مربوط به گروه S=O=S در



طرح ۱- ساختار شیمیایی مونومرها و ژل جاذب الکل تهیه شده.

Scheme 1. Chemical structure of monomers and prepared-alcohol absorbents gel.

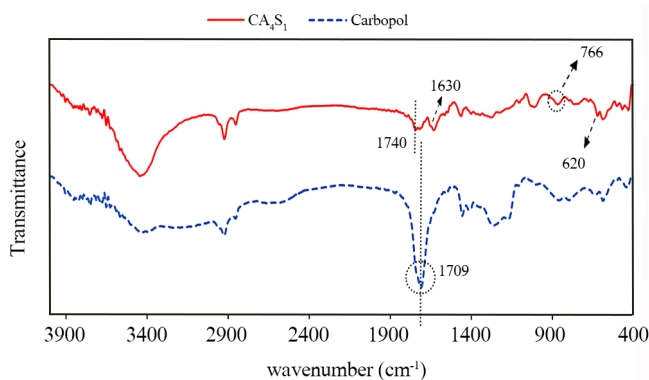


شکل ۳- کربوپل اصلاح شده: (a) حالت خشک و (b) حالت متورم (محلول ۰/۵٪ با pH برابر ۷).

Fig. 3. Modified carbopol: (a) dry state and (b) swollen state (0.5% solution, pH=7).

اشاره کرد. این خاصیت با دو سازوکار نمایان می شود. سازوکار اول، به واسطه پخش شدن این پلیمر در حلال بسیار قطبی و پس از آن خنثی شدن پلیمر انجام می گیرد. در این حالت، پلیمر متورم شده و موجب ژلاتینی شدن محلول می شود [۱۶]. سازوکار دوم زمانی اتفاق می افتد که کربوپل در حلال قطبی کمی پخش می شود. در این حالت، وجود گروه دهنده هیدروکسیل در سامانه، پیوند هیدروژنی ایجاد می کند و موجب متورم شدن پلیمر می شود. بنابراین، غلظت دهنندگی از راه پیوند هیدروژنی بین گروه های هیدروکسیل حلال و کربوکسیل زنجیرهای پلیمر و نیز باز شدن زنجیر از حالت کلافی انجام می شود [۱۰]. به طور کلی، چهار برهم کنش (برهم کنش های پلیمر-حلال، کشسانی، یونی و الکتروستاتیک) بر تورم ژل اثرگذار هستند [۱۳]. پارامترهای متعددی از جمله ثابت دی الکتریک حلال، نسبت گروه هیدروکسیل به کربن در الکل و موقعیت ایزومری گروه هیدروکسیل در ساختار شیمیایی الکل بر مقدار جذب و تورم ژل های جاذب الکل مؤثر هستند [۹]. برای بررسی مقدار جذب، آزمون تورم برای کربوپل و نمونه های تهیه شده در الکل های مختلف و محلول آب نمک ۰/۹٪ انجام شد. **جدول ۲** ویژگی های ساختاری و ثابت فیزیکی الکل های استفاده شده در این مطالعه را نشان می دهد.

قابلیت جداسازی گروه های یونی در ژل های جاذب الکل از مهم ترین عوامل اثرگذار بر افزایش مقدار جذب الکل بوده که به طور عمده تحت تأثیر ثابت دی الکتریک حلال است و باعث ایجاد خاصیت ابرجاذب در ژل می شود. ایجاد این ویژگی فقط در حالت وجود برهم کنش های یونی ممکن است [۱]. پلی آکرلیک اسید از دو راه باعث جذب الکل می شود. ابتدا، به دلیل قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه کربوکسیلیک موجود در زنجیر پلیمر و گروه هیدروکسیل الکل و دوم از راه جداسازی گروه کربوکسیلیک اسید و تولید یون متحرک در حلال هایی مانند اتانول و متانول [۵]، به گونه ای که افزایش غلظت آکرلیک اسید به دلیل افزایش یون های متحرک و



شکل ۱- طیف FTIR مربوط به کربوپل و نمونه CA_4S_1 .
Fig. 1. FTIR spectra of carbopol and CA_4S_1 sample.

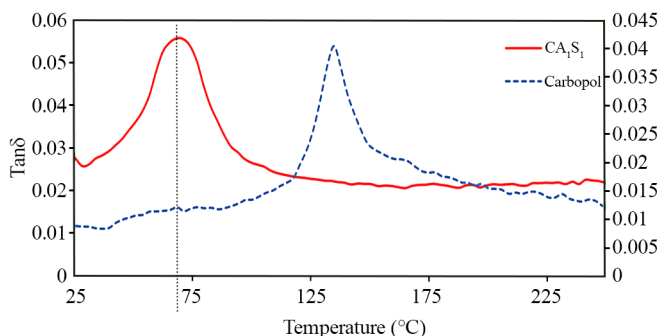
۷۰°C اندازه گیری شده است. با توجه به مطالعات Xu و همکاران [۱۵]، با افزودن مونومر AMPS به کربوپل مقدار بار منفی (SO_3O^-) افزایش می یابد که این موضوع باعث ایجاد دافعه الکتروستاتیکی بین زنجیرهای پلیمری و کاهش دمای انتقال شیشه ای می شود. از طرفی، دافعه فضایی ناشی از شاخه های poly(AMPS) پیوندی روی ذرات کربوپل باعث جلوگیری از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر شده که موجب کاهش دمای انتقال شیشه ای می شود.

بررسی جذب الکل

کربوپل ها یا کربومرها، میکروژل های آب دوست تجاری هستند که از شبکه ای کردن آکرلیک اسید با پلی آلکیل اترها و دی وینیل گلیکول تهیه می شوند و دارای قابلیت جذب الکل هستند. شکل ۳ تصویر کربوپل خالص خشک و متورم شده آن را در آب نشان می دهد.

محاسبه مقدار جذب

از جمله خواص کربوپل ها می توان به خاصیت غلظت دهنندگی زیاد



شکل ۲- منحنی $Tan\delta$ بر حسب دما برای کربوپل و نمونه CA_4S_1 .
Fig. 2. $Tan\delta$ versus temperature for carbopol and CA_4S_1 sample.

جدول ۲- ویژگی‌های ساختاری و ثابت‌های فیزیکی الکل‌های استفاده‌شده در این مطالعه [۱۲].

Table 2. Structural features and physical constants of alcohols in this study [12].

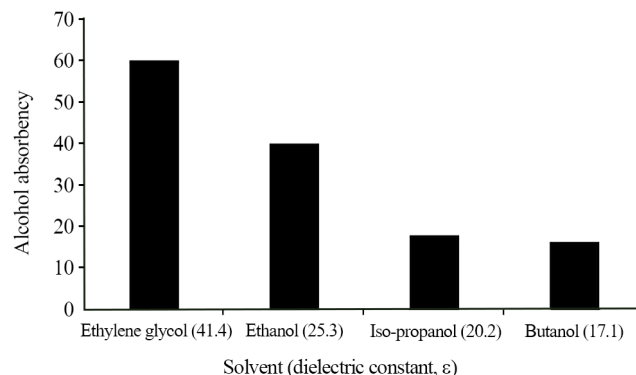
Solvent	Structure	OH/C ratio	Viscosity (mPa.s)	Dipole moment, D	Dielectric constant, ϵ
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0.5	1.07	1.69	25.3
Ethylene glycol	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	1	16.031	2.28	41.4
Iso-propanol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	0.33	2.04	1.56	20.2
Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0.25	3	1.75	17.1

بوتانول بیشتر است. ایزوپروپانول، الکل نوع دوم است و دو گروه CH_3 در اطراف هیدروکسیل آن قرار دارد که باعث ایجاد ممانعت فضایی بیشتر برای تشکیل پیوند هیدروژنی و کاهش مقدار جذب و تورم می‌شود. در حالی که بوتانول، الکل نوع اول است و ممانعت فضایی کمتری برای تشکیل پیوند هیدروژنی با شبکه ژل دارد.

در ادامه، برای بهبود ظرفیت تورم و مقدار جذب ژل پلیمری، از مونومر آنیونی AMPS استفاده شد. AMPS مونومر آکریلی سولفون‌دار شده اسیدی و یونی است. به دلیل ماهیت قوی گروه سولفونیک بر خلاف پلی‌آکریلیک اسید، این اسید بدون نیاز به خنثی‌سازی قابلیت جداسازی گروه یونی، حتی در حلال‌های با قطبیت کم، برای ایجاد یون متحرک را دارد که در تهیه انواع ابرجاذب‌ها استفاده می‌شود [۱۳]. شکل ۵ (a تا d) مقادیر جذب کربوپل و نمونه‌های مجموعه S_1 و S_2 را در الکل‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار مونومر آنیونی از ۲۵٪ به ۷۵٪، مقدار جذب و تورم در تمام حلال‌ها افزایش یافته است. به طور معمول، گروه سولفونات اثر بسیار مهمی بر ویژگی تورم پلیمرها دارد [۱۳]. وجود یون‌های متحرک باعث ایجاد اختلاف فشار اسمزی بین شبکه ژل و فاز حلال شده که به افزایش ظرفیت تورم و مقدار جذب در شبکه ژل منجر می‌شود. به این افزایش، رفتار پلی‌الکترولیتی می‌گویند که تحت تأثیر ثابت دی‌الکتریک حلال است. به دلیل وجود مونومر یونی سولفون‌دار AMPS، نیروهای یونی در فرایند جذب و تورم دخالت دارند. افزون بر این، با توجه به مطالعات Yao، تورم شبکه پلیمری با افزایش دافعه الکتروستاتیکی یون‌های موجود در شبکه افزایش می‌یابد که مقدار بار یونی با نسبت مونومر در ساختار ژل رابطه مستقیم دارد [۱۷]. بدین دلیل انتظار می‌رود، وجود این مونومر در حلال‌های قطبی مانند الکل‌ها باعث آزادسازی گروه SO_3^- شده و به افزایش ظرفیت تورم منجر شود. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، ژل دارای ۲۵٪ مونومر سولفون‌دار جذب کمتری نسبت به ژل دارای ۷۵٪ از این مونومر در تمام الکل‌ها نشان

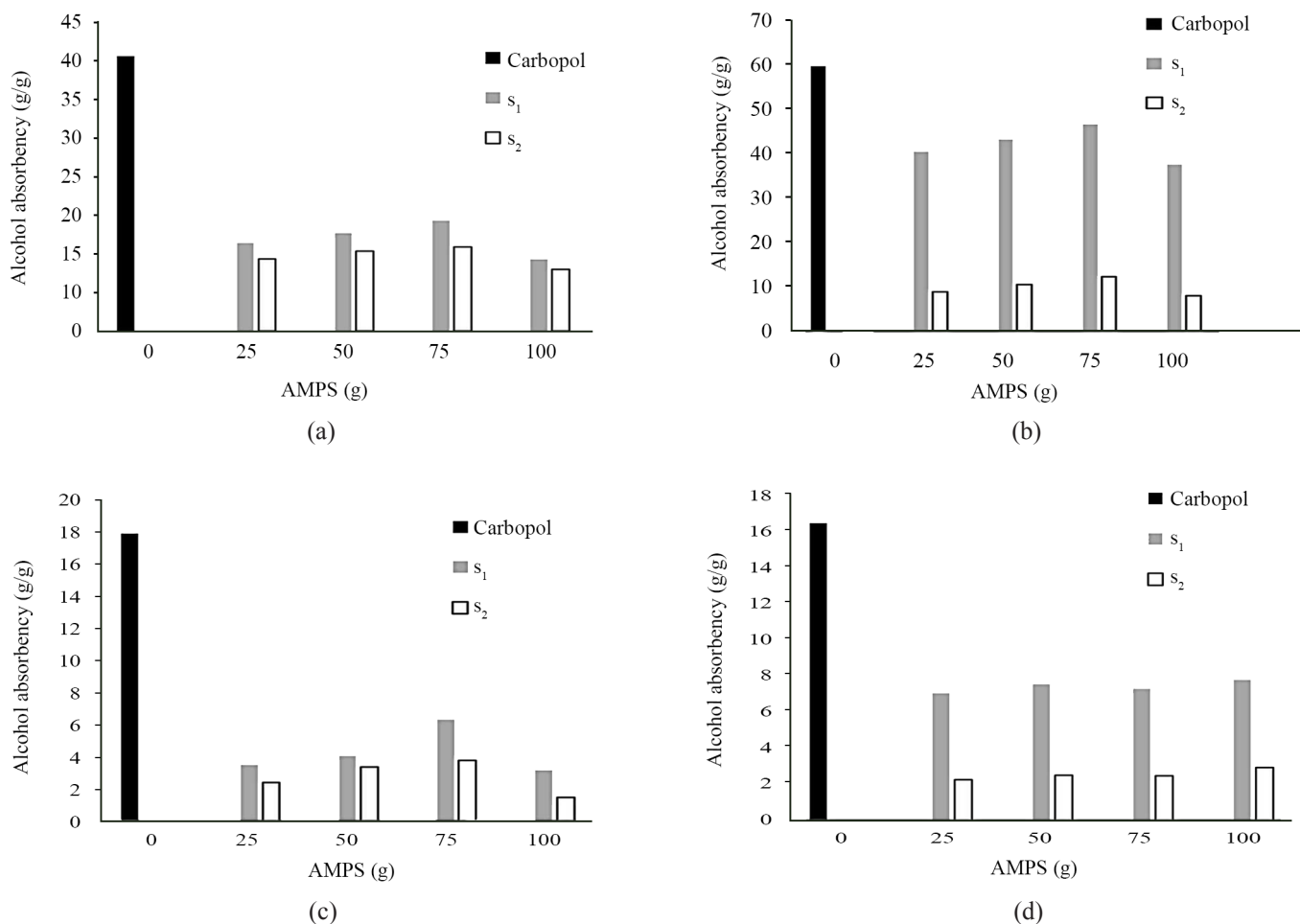
تشکیل پیوند هیدروژنی در اتانول و متانول باعث افزایش مقدار جذب و تورم شده است [۸].

شکل ۴ مقدار جذب الکل‌های مختلف به کربوپل را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، مقدار تورم کربوپل در اتیلن گلیکول به طور قابل ملاحظه‌ای از سایر الکل‌ها بیشتر است که می‌تواند به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر بین گروه هیدروکسیل اتیلن گلیکول و گروه کربوکسیلیک کربوپل در مقایسه با سایر الکل‌ها باشد. با توجه به جدول ۲ نسبت گروه هیدروکسیل به کربن در اتیلن گلیکول از سایر حلال‌ها بیشتر است. این نسبت در الکل‌ها اثر افزایشی بر ایجاد برهم‌کنش‌های حلال-پلیمر دارد که با افزایش آن، احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی و در نتیجه ظرفیت جذب و تورم کربوپل بیشتر می‌شود [۱۳]. همچنین، می‌توان به ثابت دی‌الکتریک بیشتر اتیلن گلیکول اشاره کرد. اغلب، حلال با ثابت دی‌الکتریک بیشتر جذب بیشتری نشان می‌دهد [۱]. نتایج آزمون تورم در اتانول و ایزوپروپانول نشان داد، عوامل دیگری نیز مانند ممانعت فضایی و موقعیت ایزومری گروه هیدروکسیل الکل برای تشکیل پیوند هیدروژنی با پلیمر بر مقدار جذب و ظرفیت تورم اثرگذار هستند. مطابق جدول ۲ و شکل ۴ با وجود بیشتر بودن ثابت دی‌الکتریک ایزوپروپانول نسبت به بوتانول، مقدار تورم کربوپل در



شکل ۴- ظرفیت جذب کربوپل در الکل‌های مختلف.

Fig. 4. Absorption capacity of carbopol in various alcohol.

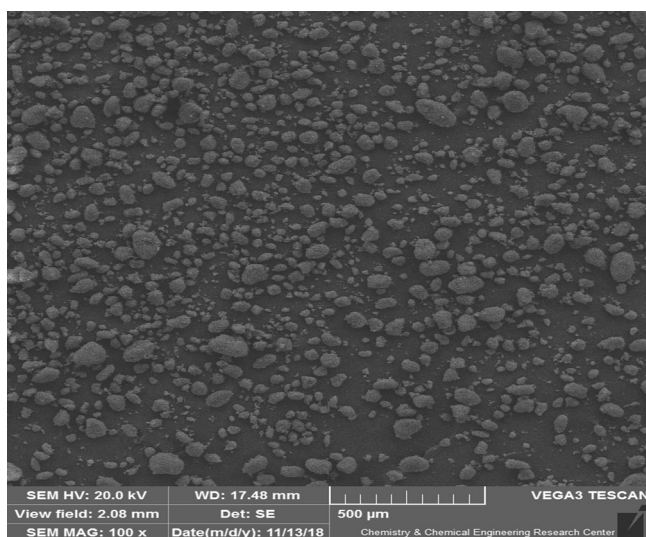


شکل ۵- مقایسه ظرفیت‌های جذب کربوپل و ژل جاذب الکل مجموعه‌های S₁ و S₂ برحسب مقدار AMPS: (a) اتانول، (b) اتیلن گلیکول، (c) ایزوپروپانول و (d) بوتانول.

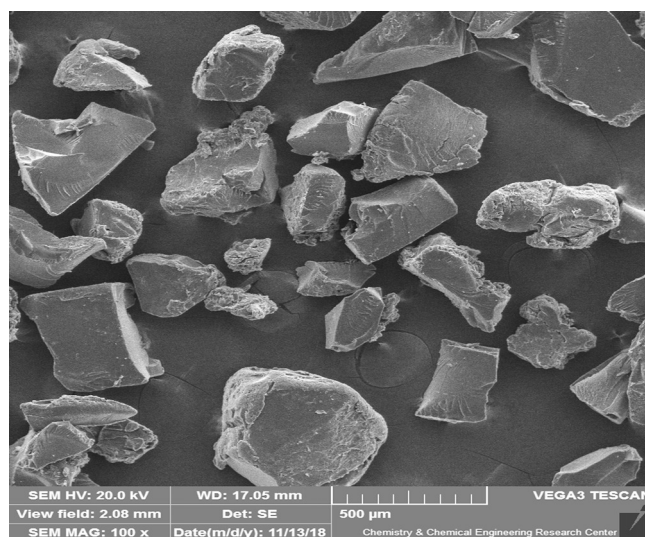
Fig. 5. A comparison between the absorption capacities of carbopol and S₁- and S₂-series of alcogel versus AMPS content: (a) ethanol, (b) ethylene glycol, (c) isopropanol, and (d) butanol.

به عبارت دیگر، قابلیت جداسازی گروه کربوکسیلیک اسید کربوپل و گروه سولفونیک اسید مونومر AMPS با افزایش ثابت دی‌الکتریک افزایش می‌یابد. این مشاهدات با نظریه Osawa-Manning توجیه می‌شوند [۲]، این نظریه نشان می‌دهد، رفتار یونومری با کاهش ثابت دی‌الکتریک حلال و افزایش مقدار یون، افزایش می‌یابد. در نتیجه، رفتار پلی‌الکترولیتی ژل یونی کم می‌شود. بدین صورت که رفتار یونومری موجب کاهش یون‌های متحرک شده و اختلاف فشار اسمزی بین فاز ژل و فاز حلال کم شده و به کاهش مقدار جذب و تورم منجر می‌شود. با توجه به نتایج آزمون DMTA و مطالعات Yao [۱۷] بر اساس افزایش مقدار جذب به دلیل افزایش دافعه الکتروستاتیکی، انتظار می‌رفت، مقدار جذب نمونه‌های اصلاح شده در مقایسه با کربوپل افزایش یابد که پس از انجام آزمون تورم در

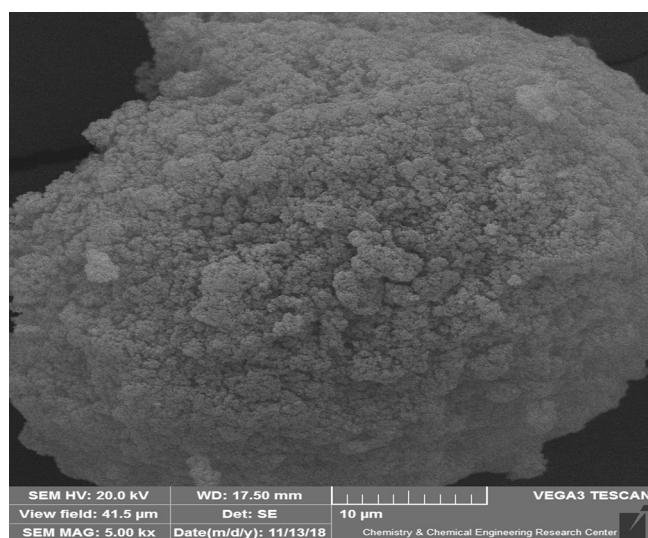
داده است که می‌تواند به دلیل افزایش یون‌های متحرک با افزایش غلظت مونومر AMPS در ساختار ژل باشد. وجود یون‌های متحرک بیشتر موجب ایجاد اختلاف فشار اسمزی بین فاز ژل و فاز حلال می‌شود. در نتیجه، مقدار تورم شبکه ژل افزایش می‌یابد. پس از انجام آزمون تورم روند کاهش در مقدار جذب نمونه‌های دارای ۱۰۰٪ بار یون منفی SO₃⁻ و دافعه بین زنجیرهای شبکه پلیمری باشد. این موضوع باعث جمع‌شدگی توده پلیمری شده و مانع از نفوذ حلال به درون شبکه می‌شود [۱۸]. همچنین، با توجه به شکل‌های ۴ و ۵ (b)، ظرفیت تورم کربوپل و ژل جاذب الکل تهیه شده در تمام غلظت‌های مونومر AMPS در اتیلن گلیکول در مقایسه با سایر الکل‌ها بیشتر است که می‌توان به ثابت دی‌الکتریک بیشتر این الکل اشاره کرد.



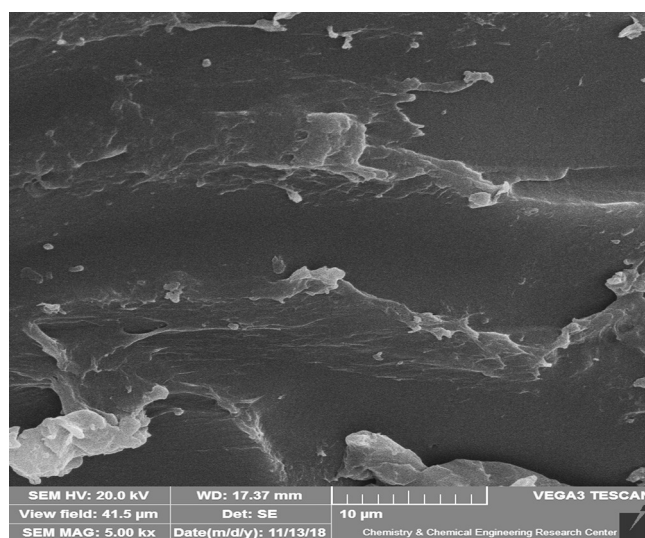
(a)



(b)



(c)



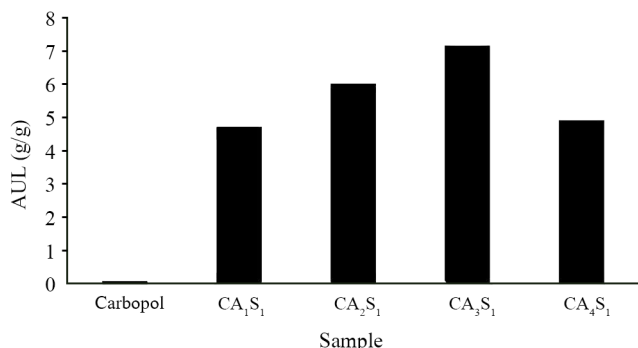
(d)

شکل ۶- ریزنگارهای SEM: (a) و (b) مقایسه اندازه ذرات و (c) و (d) شکل شناسی سطح به ترتیب کربوپل و CA_4S_1 .
Fig. 6. SEM micrographs: (a), (b) comparison between the particle sizes, and (c), (d) the surface morphology of carbopol and CA_4S_1 respectively.

مقایسه مقدار تورم نمونه‌های S_1 و S_2 با اندازه ذرات متفاوت نیز تأیید می‌شود. نمونه‌های با اندازه کمتر جذب بیشتری در تمام الکل‌ها نشان می‌دهند. به عبارت دیگر، در میکروژل‌ها افزون بر پارامترهای ترمودینامیکی، پدیده‌های فیزیکی نیز کنترل‌کننده ظرفیت تورم ابرجاذب‌های پلیمری هستند. در این پژوهش، برای نخستین بار اثر اندازه ذرات بر رفتار تورم میکروژل‌ها بررسی شد. به دلیل اندازه یکسان ذرات در ابرجاذب‌های تهیه‌شده تاکنون، عواملی همچون رفتار پلی‌الکترولیتی اثر مستقیم بر مقدار جذب داشتند که این موضوع از مقایسه مقدار جذب نمونه‌های دارای مونومر یونی با اندازه یکسان

الکل‌های مختلف نتایج عکس حاصل شد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، مقادیر جذب نمونه‌های دارای مونومر یونی بر خلاف انتظار بسیار کمتر از مقادیر جذب کربوپل خالص است.

شکل ۶ تصاویر SEM مربوط به کربوپل و نمونه CA_4S_1 را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، اندازه ذرات پس از اصلاح به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. افزایش اندازه ذرات باعث کاهش سطح تماس و سطح انتقال جرم ذرات با الکل شده در نتیجه نفوذ حلال به درون شبکه پلیمر و مقدار جذب و تورم نمونه‌های تهیه‌شده در مقایسه با کربوپل کم می‌شود. این نتیجه از



شکل ۸- جذب زیر بار کربوپل و ژل جاذب الکترولیت مجموعه S₁.
Fig. 8. Absorbency under load for carbopol and S1-series of alcogel.

می شوند [۲۰]. غلظت‌های مختلف یون بین پلیمر شبکه‌ای متورم و حلال خارجی موجب ایجاد اختلاف فشار اسمزی می‌شود که علت اصلی تورم و جذب حلال در پلیمرهای یونی است. اما، با افزایش مقدار بار، به سبب افزایش غلظت مونومر یونی در خارج از شبکه، این اختلاف فشار کاهش می‌یابد که باعث کاهش قابلیت جذب آب در پلیمرهای شبکه‌ای دارای مونومرهای آب‌دوست می‌شود [۲۱].

جذب زیر بار (AUL)

ظرفیت تورم زیر فشار یا بار خارجی به‌عنوان مهم‌ترین خاصیت ژل‌ها شناخته می‌شود. استحکام یا سفتی ژل متورم معیاری از جذب زیر فشار آن است [۹]. شکل ۸ مقادیر جذب زیر بار کربوپل و نمونه‌های تهیه‌شده مجموعه S₁ را نشان می‌دهد. از راه‌های بهبود استحکام ژل، ایجاد لایه با چگالی بیشتر روی سطح ذرات است [۲۲]. در این پژوهش، وجود زنجیره‌های پلیمری ناشی از پیوند زنی مونومر AMPS روی سطح ذره کربوپل باعث حفظ قوام ذرات هنگام تورم زیر بار می‌شود. این زنجیره‌ها به‌عنوان مجراهای عبور برای مایع عمل می‌کنند و موجب کاهش انسداد در ژل می‌شوند. بدین ترتیب که مایع بین زنجیره‌های پلیمری قرار می‌گیرد و باعث افزایش سرعت جذب ظاهری می‌شود. از این‌رو، جذب زیر بار افزایش می‌یابد [۲۲].

نتیجه‌گیری

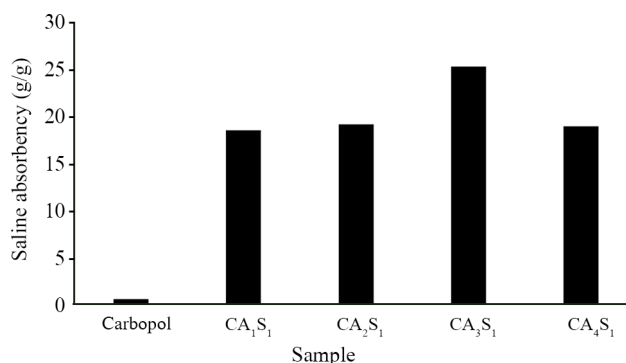
در این پژوهش نتایج حاصل از آزمون تورم نشان می‌دهد، ژل تهیه‌شده از راه پیوند زنی مونومر AMPS روی ذرات کربوپل به دلیل وجود مونومر دارای گروه سولفون‌دار و قابلیت زیاد جداسازی گروه‌های یونی برای تولید یون‌های متحرک در حلال‌های با ثابت دی‌الکتریک

ذرات در آزمون تورم این مطالعه نیز تأیید می‌شود. افزون بر این، همان‌طور که در شکل ۶ (d) و (c) دیده می‌شود، سطح کربوپل منافذ بسیاری برای نفوذ حلال به درون شبکه پلیمر دارد، در حالی که سطح نمونه CA₄S₁ صاف و بدون منافذ است و این موضوع موجب کاهش نفوذ حلال به درون شبکه ژل پس از اصلاح با مونومر یونی می‌شود.

بررسی جذب محلول‌های نمکی

خواص تورمی

از آزمون‌های مهم برای ارزیابی ابرجاذب‌ها، جذب آب نمک است [۱۸]. شکل ۷ مقدار تورم آزاد نمونه‌های مجموعه S1 را در محلول نمکی ۰/۹٪ نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، ژل دارای مقادیر بیشتر مونومر یونی جذب بیشتری را در محلول نمکی نشان داده است که می‌تواند به دلیل یونش ژل پلیمری باشد. یونش بخش یونی در محیط تورم باعث ایجاد یون متحرک می‌شود که این موضوع نقش مهمی در افزایش ظرفیت تورم شبکه ژل ایفا می‌کند. افزایش سهم بخش یونی باعث افزایش اختلاف فشار اسمزی بین فاز حلال و شبکه ژل شده و در نتیجه به افزایش مقدار تورم منجر می‌شود [۱۹]. افزون بر این، پس از انجام آزمون تورم برای کربوپل در محلول نمکی هیچ‌گونه تورمی دیده نشد، بدین دلیل تورم ایجادشده در نمونه‌های تهیه‌شده را فقط می‌توان به وجود مونومر AMPS نسبت داد. وجود این مونومر در ساختار ژل‌های پلیمری معمولاً موجب افزایش ظرفیت تورم در محلول‌های نمکی می‌شود. کاهش جذب آب نمک در نمونه دارای ۱۰۰٪ مونومر یونی نیز به دلیل وجود مونومر AMPS است. بدین صورت که بخش‌های یونی در محیطی با قابلیت پلی‌الکترولیتی زیاد جدا شده و موجب ایجاد غلظت زیاد یون‌های متحرک در شبکه



شکل ۷- جذب محلول نمکی (۰/۹٪ NaCl) کربوپل و ژل جاذب الکترولیت مجموعه S₁.

Fig. 7. Saline absorbency (NaCl 0.9 % solution) for carbopol and S₁-series of alcogel.

فیزیکی نیز کنترل‌کننده ظرفیت تورم ژل‌های پلیمری هستند. همچنین دیده شد، شکل‌شناسی سطح نیز بر مقدار جذب اثرگذار است. نمونه‌های دارای سطح صاف و بدون منفذ به دلیل نفوذ کمتر حلال، جذب کمتری در مقایسه با کربوپل نشان داده‌اند. جذب آب نمک به‌عنوان آزمون مهم برای ارزیابی ژل تهیه‌شده انجام شد. نمونه‌های تهیه‌شده به دلیل یونش مونومر یونی موجود در ساختار ژل جذب بیشتری در مقایسه با کربوپل در محلول نمکی نشان دادند. افزایش سهم بخش یونی باعث افزایش اختلاف فشار اسمزی بین فاز حلال و شبکه ژل شده و در نتیجه به افزایش مقدار تورم منجر می‌شود. در حالی که کربوپل هیچ جذبی در محلول‌های نمکی نشان نمی‌دهد. همچنین، وجود زنجیرهای پلیمری ناشی از پیوندزنی مونومر AMPS روی سطح ذره کربوپل باعث حفظ قوام ذرات هنگام تورم زیر بار می‌شود، در نتیجه مقدار جذب زیر بار نمونه‌های تهیه‌شده در مقایسه با کربوپل به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد.

کم از قابلیت جذب الکل برخوردار است. همچنین، افزایش مقدار این مونومر از ۲۵٪ به ۷۵٪ در ساختار ژل تهیه‌شده باعث افزایش مقدار جذب و تورم می‌شود که ناشی از افزایش اختلاف فشار اسمزی بین شبکه ژل و فاز حلال در اثر افزایش غلظت یون‌های متحرک است. جمع‌شدگی توده پلیمری به‌سبب افزایش بیش از حد مقدار بار یون منفی روی زنجیرهای پلیمری در ژل دارای ۱۰۰٪ مونومر یونی به مشاهده روند کاهش در مقدار جذب الکل منجر شد. افزون بر این، دافعه‌های الکتروستاتیکی و فضایی ناشی از وجود بارهای منفی و شاخه‌های پیوندی poly(AMPS) روی ذرات کربوپل موجب کاهش دمای انتقال شیشه‌ای ژل جاذب الکل در آزمون DMTA می‌شود. افزایش اندازه ذرات ژل تهیه‌شده در مقایسه با کربوپل، باعث کاهش سطح تماس با حلال و نیز کاهش مقدار جذب الکل می‌شود که این موضوع نشان می‌دهد، در میکروژل‌ها برخلاف ابرجاذب‌های تهیه‌شده با اندازه ذرات یکسان، افزون بر پارامترهای ترمودینامیکی، پدیده‌های

مراجع

- Kabiri K., Azizi A., Zohuriaan-Mehr M.J., Bagheri Marandi G., Bouhendi H., and Jamshidi A., Super-alcogels Based on 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulphonic Acid and Poly(ethylene glycol) Macromer, *Iran. Polym. J.*, **20**, 175-183, 2011.
- Kabiri K. and Hajighasem A., Cationic Highly Alcohol-Swellable Gels: Synthesis and Characterization, *J. Polym. Sci.*, **20**, 218, 2013.
- 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.
- Marandi G.B., Azizi A., Kabiri K., Zohuriaan-Mehr M.J., and Bouhendi H., An Alcolgel 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.
- Kabiri K. and Roshanfekr S., Converting Water Absorbent Polymer to Alcohol Absorbent Polymer, *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 28-33, 2013.
- 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.
- Qingchun Z. and Changling L., Synthesis and Characterization Superabsorbent-Ethanol Polyacrylic Acid Gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3458-3461, 2007.
- Najafi V., Kabiri K., and Ziaee F., Preparation and Characterization of Alcolgels Based on (Poly Ethylene Glycol Methyl Ether Methacrylate-Acrylic Acid) Copolymers, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **52**, 667-673, 2013.
- 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**, 2759-2769, 2011.
- Lesko P.M. and Novak R.W., Methacrylic Polymers, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., **1**, New York, 1958.
- Fathollahi M. and Bouhendi H., Destructive Effects of Sodium Allyl Sulfonate Monomer on the Rheological Properties of Poly(acrylamide) Microgels Achieved via Precipitation Polymerization, *Int. J. Plast. Technol.*, **22**, 1-16, 2018.
- 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.
13. 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.
 14. Kabiri K., Mirzadeh H., Zohuriaan-Mehr M.J., and Daliri M., Chitosan-modified Nanoclay-Poly(AMPS) Nanocomposite Hydrogels with Improved Gel Strength, *Polym. Int.*, **58**, 1252-1259, 2009.
 15. Xu J., Wu Y., Wang C., and Wang Y., Dispersion Polymerization of Acrylamide-2-Methyl-1-Propane Sulfonate in Aqueous Solution of Sodium Sulfate, *J. Polym. Res.*, **16**, 569-575, 2009.
 16. Shafiei M., Baloff M., and Hyman N.W., Chemical and Microstructural Controls on Viscoplasticity in Carbopol Hydrogel, *Polymer*, **139**, 44-51, 2018.
 17. Yao K.J. and Zhou W.J., Synthesis and Water Absorbency of the Copolymer of Acrylamide with Anionic Monomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1533-1538, 1994.
 18. Sabzevari A. and Kabiri K., Converting Date Seed Biomass into Highly Absorbing Hydrogel, *Iran. Polym. J.*, **25**, 597-606, 2016.
 19. Sabzevari A. and Kabiri K., Converting Date Seed Biomass into Highly Absorbing Hydrogel, *Iran. Polym. J.*, **25**, 597-606, 2016.
 20. Brannon-Peppas L. and Peppas N.A., Time-dependent Response of Ionic Polymer Networks to pH and Ionic Strength Changes, *Int. J. Pharm.*, **70**, 53-57, 1991.
 21. Sabzevari A., Kabiri K., and Siahkamari M., Induced Superabsorbency in Polyester Fiber, *Iran. Polym. J.*, **25**, 635-646, 2016.
 22. Nanjing, China, Superabsorbent Polymers, <http://www.google.com>, Product Development Science for SAP BASF Aktiengesellschaft, Available in 9 April 2014.