

Synthesis and Functionalization of α -Olefines (6 and 10 Carbons)/Maleic Anhydride Comb-like Copolymers and Their Application in Silica Nanohybrid and Hydrogel

Mohammad Reza Rostami Daroukcola*, Hossein Bouhendi, Mehrdad Seifali Abbas-Abadi, Seyed Mohammad Mehdi Mortazavi, and Saeid Ahmadjo

Department of Polymerization Engineering, Faculty of Petrochemical, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 11 November 2020, accepted: 8 January 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Poly(α -olefins) have non-polar structures and the development of polarity with different functionalities expands their application. The structure, number and size of the branches of the main chain affect the properties and design of new macromolecules. Active groups in α -olefin chains improve their interaction with silica nanoparticles. Furthermore, the amount of crosslinking changes the adsorption properties of hydrocarbon solvents.

Methods: The free radical copolymerization of 1-hexene and 1-decene with maleic anhydride was performed under different conditions. The structure and thermal properties of α -olefin (6 and 10 carbon) -maleic anhydride comb-like copolymers with different numbers and sizes of branches were investigated by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR), gel permeation chromatography (GPC) and thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA/DTGA) methods. The effect of functionalized monomers of 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA) and 3-chloro-2-methylpropene (3-C2MP) on the copolymerization reaction and their final structure was investigated. Polymerization reactions of styrene, maleic anhydride and 1-hexene were performed in the presence of silica nanoparticles. New hydrogels were synthesized with esterified poly(1-hexene)/maleic anhydride with 2-decanol. The steps of nanohybrid and hydrogel synthesis and their thermal properties were characterized by FTIR and TGA/DTGA methods.

Findings: Various functionalized 1-hexene and 1-decen/ maleic anhydride comb-like copolymers with different molecular structures were synthesized and characterized. The results showed that by increasing the branch size of α -olefin from 4 to 8 carbons, the reaction conversion percent decreases and the branched of 2-EHA comonomer increases the reaction conversion. In the obtained nanocomposite, there is an interaction between maleic anhydride monomer and silica nanoparticles. Styrene/1-hexene/maleic anhydride nanocomposites containing 4 and 5.6% by weight of nanosilica were also synthesized. Structural design including functionalities and branch size, and also reaction conditions have a great influence on the properties of synthesized macromolecules and hydrogels.

Keywords:

α -olefine,
functionalization,
comb-like copolymer,
silica nanohybrid,
hydrogel

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.rostami@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Rostami Daroukcola M.R., Bouhendi H., Seifali Abbas-Abadi M., Mortazavi S.M.M., and Ahmadjo S., Synthesis and Functionalization of α -Olefines (6 and 10 Carbons)/Maleic Anhydride Comb-like Copolymers and their Application in Silica Nanohybrid and Hydrogel, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 537-551, 2021.

سنتز و عامل دار کردن کوپلیمرهای شانه‌ای آلفا اولفین

(۶ و ۱۰ کربنی) - مالئیک انیدرید و کاربرد آن‌ها در

نانوهیبرید سیلیکا و هیدروژل

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

محمد رضا رستمی درونکلا*، حسین بوهدی، مهرداد سیفعلی، محمد مهدی مرتضوی، سعید احمدجو

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی، گروه مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۹/۸/۲۱، پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۲۹

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۶،

صفحه ۵۵۱-۵۳۷، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1780

چکیده

فرضیه: پلی آلفا اولفین‌های ساختارهای غیرقطبی دارند و ایجاد قطبیت با عاملیت‌های مختلف موجب توسعه کاربردهای آن‌ها می‌شود. ساختار، تعداد و اندازه شاخه‌ها در زنجیر اصلی بر خواص و طراحی درشت مولکول‌های جدید اثر می‌گذارد. وجود گروه‌های واکنش پذیر در زنجیرهای آلفا اولفینی موجب بهبود برهم‌کنش آن‌ها با نانوذرات سیلیکا می‌شود. همچنین، مقدار شبکه‌ای‌کننده موجب تغییر خاصیت جذب حلال‌های هیدروکربنی می‌شود.

روش‌ها: کوپلیمر شدن رادیکالی ۱-هگزن و ۱-دکن با مالئیک انیدرید در شرایط مختلف انجام شد. ساختار و خواص گرمایی کوپلیمرهای شانه‌ای آلفا اولفین (۶ و ۱۰ کربنی) - مالئیک انیدرید با تعداد و اندازه شاخه‌های مختلف با آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (HNMR) سوانگاری ژل تراوشی (GPC) و گرماوزن‌سنجی (TGA/DTGA) بررسی شد. اثر مونومرهای عامل دار ۲-اتیل‌هگزیل آکریلات (EHA-2) و ۳-کلرو-۲-متیل‌پروپین (3-C2MP) نیز بر واکنش کوپلیمر شدن مطالعه شد. واکنش پلیمر شدن استیرن، مالئیک انیدرید و ۱-هگزن در مجاورت نانوذرات سیلیکا انجام شد. هیدروژل‌های جدید با پلی ۱-هگزن-مالئیک انیدرید استری شده با ۲-دکانول تهیه شدند. مراحل سنتز نانوهیبرید و هیدروژل و خواص گرمایی آن‌ها با روش‌های FTIR و TGA/DTGA بررسی شد.

یافته‌ها: انواع کوپلیمرهای شانه‌ای عامل دار مالئیک انیدرید با ۱-هگزن و ۱-دکن با ساختارهای مولکولی متفاوت سنتز و شناسایی شدند. نتایج نشان داد، درصد تبدیل واکنش با افزایش اندازه شاخه آلفا اولفین از ۴ به ۸ کربن، کاهش می‌یابد و کومونومر شاخه‌ای EHA-2 موجب افزایش درصد تبدیل می‌شود. در نانوکامپوزیت به دست آمده، میان مونومر مالئیک انیدرید و نانوذرات سیلیکا برهم‌کنش وجود دارد. نانوکامپوزیت‌های استیرن-۱-هگزن-مالئیک انیدرید دارای ۴ و ۵/۶٪ وزنی نانوسیلیکا نیز سنتز شدند. طراحی ساختاری شامل عاملیت‌ها و اندازه شاخه‌ها و نیز شرایط واکنش اثر زیادی بر خواص درشت مولکول‌ها و هیدروژل سنتزی دارد.

واژه‌های کلیدی

آلفا اولفین،
عامل دار کردن،
کوپلیمر شانه‌ای،
نانوهیبرید سیلیکا،
هیدروژل

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.rostami@ippi.ac.ir

مقدمه

پلیمرها به‌طور عمده ساختارهای مختلفی دارند و با توجه به عاملیت‌ها، تعداد و اندازه شاخه‌ها در زنجیر اصلی و وزن مولکولی و توزیع آن خواص منحصر به فردی می‌توانند داشته باشند [۴-۱]. از میان پلیمرهای شاخه‌ای، انواع پلی آلفا اولفین‌ها خواص و کاربردهای منحصر به فردی دارند. آلفا اولفین‌های سنگین دارای شاخه‌های هیدروکربنی با اندازه‌های متنوعی هستند (معمولاً بین ۴ تا ۱۶ کربن) که اندازه شاخه‌ها به‌طور عمده بر خواص نهایی مانند دمای انتقال شیشه‌ای، خواص رئولوژیکی، خواص مکانیکی و کارایی آن‌ها اثر می‌گذارد [۷-۵].

عمده آلفا اولفین‌های ساخته‌شده در طول دهه‌های اخیر ساختارهای غیرقطبی دارند. این مسئله توسعه کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند. بنابراین، ایجاد قطبیت با گروه‌های عاملی هالوژن، فیل، کربونیل، هیدروکسی و کربوکسیلیک اسید اهمیت پیدا می‌کند [۱۰-۸]. در پلیمر شدن رادیکالی رایج، مونومرهای آلفا اولفینی واکنش‌پذیری لازم را ندارند. بنابراین، پلیمر شدن این مونومرها موجب ساخت اولیگومرهایی با وزن مولکولی کم می‌شود. برای حل این مشکل استفاده از مونومرهایی با ساختارهای مشابه یا نسبت واکنش‌پذیری مشابه برای کویلر شدن رادیکالی همراه با کنترل تعداد عاملیت‌ها و توپولوژی زنجیر پلیمر مورد توجه است. از جمله این مونومرها، مونومر مالئیک انیدرید است که بسیار به‌کار گرفته می‌شود [۱۱-۱۵]. نحوه اتصال زنجیرها به شاخه اصلی در ترکیبات با ساختار آلفا اولفین‌های شاخه‌دار بر انواع کاربرد این محصولات اثر می‌گذارد. به‌عنوان مثال، در کاربردهایی مانند گرمانرم‌های جدید به‌عنوان چسب، ساخت سازگارکننده‌ها، سنتز ترکیبات برای اصلاح گرانیروی روغن‌های روان‌کننده، طراحی و سنتز ترکیبات شانه‌ای برای استفاده به‌عنوان کاهنده نقطه ریزش و آنتی‌آسفالتن در روغن‌ها و نفت خام، اصلاح رفتار جریان و ناخالصی‌های موم در روغن‌ها، اصلاح‌کننده سوخت دیزلی، جاذب هیدروکربن‌های نفتی، ترکیبات امولسیون‌کننده ناخالصی‌های موجود در روغن، پراکنده‌ساز نانوذرات، اصلاح‌کننده پلیمرها و پلیمرهای عامل‌دار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۰-۱۵].

شرکت شیمیایی Phillips (Chevron Phillips) یکی از شرکت‌های بین‌المللی بوده که تولید کویلرهای مالئیک انیدرید با آلفا اولفین‌ها را مورد توجه قرار داده است [۱۱]. انواع کویلرهای آلفا اولفینی با ۱۸-۶ و ۲۴-۲۰ و ۲۴-۲۸ کربن با مالئیک انیدرید تولید شدند. این ترکیبات به‌طور مستقیم به‌عنوان عامل رهاساز (release agent) یا به حالت اصلاح‌شده به‌صورت اسید آمیدها، نیمه و دو استری برای استفاده در افزودنی‌های روغن‌های روان‌کننده، کاهنده‌های نقطه

ریزش و عامل پخت رزین‌های اپوکسی استفاده می‌شوند.

در مطالعه‌ای سنتز کویلرهای متناوب مالئیک انیدرید با اکتادکن بررسی و وزن مولکولی کویلرهای سنتزی با روش‌های مختلف ارزیابی شد [۱۲]. سنتز کویلرهای مالئیک انیدرید با اولفین‌ها با هدف استفاده به‌عنوان سازگارکننده انجام شد. در این مطالعه، اثر انواع کویلر دارای مونومرهای ۱۶ تا ۱۸ کربنی بر سازگارکنندگی پلی‌اتیلن و لاستیک بازیافتی بررسی شد [۱۳].

Billman و همکاران [۱۴] انواع کویلرهای ۱-آلکن با مالئیک انیدرید را با درصد‌های مختلف از این مونومرها تهیه کردند. انواع کویلرهای سنتزی دارای درصد‌های مختلفی واحدهای مالئیک انیدرید و ۱-آلکن (دارای ۳۰-۴ کربن) با اندازه‌های متنوع شاخه هستند. ترکیبات سنتزی قابلیت مناسبی در شونده‌ها به‌عنوان پایدارکننده دارند. Blecke و همکاران [۱۵] فرایند کویلر شدن مالئیک انیدرید با اولفین‌های دارای تعداد کربن‌های مختلف (۴-۱۴ کربن) را طی واکنش رادیکالی در دمای ۸۰°C انجام دادند. در این واکنش‌ها با توجه به نوع اولفین شرایط واکنش متفاوت بود.

واکنش کویلر شدن رادیکالی مالئیک انیدرید با ۴-متیل-۱-پنتن در محیط متیل‌اتیل کتون در دمای ۸۰°C انجام شد. در این پژوهش، از واکنش ترکیبات آمینی و ایجاد شاخه‌های آمیدی با پیوند ایمیدی انواع ترکیبات برای کاربردهای ضد میکروبی ساخته شد [۲۱]. در مطالعه دیگری پلیمر شدن رادیکالی کویلرهای اکتن و تترادکن و مالئیک انیدرید انجام شد و نسبت واکنش‌پذیری آن‌ها به‌دست آمد [۲۲]. انواع کویلرها در مرحله بعدی با استفاده از گلیکول‌ها به‌حالت ژل تهیه شدند و عملکرد ساختارهای متنوع انواع ژل‌های سنتزی بر مقدار جذب روغن بررسی شد.

سنتز کویلرهای مالئیک انیدرید با اکتادکن نیز انجام شد. ترکیبات به‌دست‌آمده به‌عنوان روکش روی سطح استفاده شدند. این ترکیبات با ۱۰ کربن روی سطح موجب ایجاد رفتار آب‌گریزی شدند. انواع کویلرهای مالئیک انیدرید با اکتادکن نیز سنتز شدند و به‌شکل فیلم درآمدند. سپس، سطح فیلم با انواع آمین‌های عامل‌دار اصلاح شد [۲۳]. انواع کویلرهای مالئیک انیدرید و ۱-اکتادکن تهیه شدند. در مرحله بعد، پلی (اسید لاکتیک) روی سطح کویلرها پیوندزده شد. ترکیبات به‌دست‌آمده موجب افزایش برهم‌کنش و پراکنش مناسب نانوخاک‌رس شدند. خواص نانوکامپوزیت‌های به‌دست‌آمده نیز بررسی شد [۲۴].

Wang و همکاران [۲۵] انواع کویلرهای مالئیک انیدرید با اکتادکن (دارای شاخه ۱۶ کربنی) را تهیه کردند. این ترکیبات نقش شایان توجهی برای شبکه‌ای کردن صمغ زانتان دارند. ترکیبات به‌دست‌آمده

دستگاه‌ها و روش‌ها

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Equinox 55 ساخت Bruker آلمان برای شناسایی ترکیبات سنتزی به‌کار گرفته شد. ابتدا، انواع کاپلیمرهای شانه‌ای آلفا‌ولفین-مالئیک انیدرید، کاپلیمرهای دارای کومونومرهای مختلف سنتز شده، ترکیبات نانوکامپوزیت و هیدروژل، به‌حالت پودر درون KBr پخش و سپس به‌شکل قرص درآمدند.

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته

بررسی ساختاری انواع پلیمرها با طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ($^1\text{H NMR}$) ۵۰۰ MHz ساخت Bruker آلمان در دمای 25°C انجام شد. ابتدا، انواع کاپلیمرهای آلفا‌ولفین-مالئیک انیدرید سنتز شده و کاپلیمرهای دارای عاملیت‌های مختلف درون حلال کلروفرم دوتریم‌دار حل شدند.

سوانگاری ژل تراوشی

بررسی وزن مولکولی و توزیع کاپلیمرهای سنتزی با سوانگاری ژل تراوشی (GPC) درون حلال تتراهیدروفوران (THF) انجام شد. سوانگار مدل Agilent 1100 ساخت شرکت Shimadzu ژاپن در دمای 30°C به‌کار گرفته شد. ستون استانداردسازی PLgel OH-MIXED C و آشکارساز استفاده‌شده بر مبنای ضریب شکست (RI) محلول خروجی بود. برای انجام آزمون، انواع کاپلیمرهای آلفا‌ولفین-مالئیک انیدرید سنتز شده به‌خوبی درون گرم‌خانه خشک شدند.

گرم‌اوزن‌سنجی

برای انجام آزمون، از گرم‌اوزن‌سنجی (TGA/DTGA) PL-STA 1500 (Polymer Laboratories TGA) ساخت انگلستان استفاده شد. آزمون در جو نیتروژن از دمای محیط تا دمای 800°C و با گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد. برای بررسی، انواع کاپلیمرهای سنتز شده، نمونه‌های نانوکامپوزیت دارای نانوذرات سیلیکا و هیدروژل سنتزی به‌صورت پودر یکنواخت تهیه شدند.

سنتز و عامل‌دار کردن کاپلیمرهای آلفا‌ولفین و مالئیک انیدرید

انواع کاپلیمرهای ۱-هگزن و مالئیک انیدرید در شرایط مختلف سنتز شدند. برای انجام واکنش‌ها مقدار مشخصی از مونومرهای آلفا‌ولفینی و مالئیک انیدرید به ظرف واکنش (لوله آزمایش ۱۰ mL) افزوده شدند. از آغازگرهای آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل و بنزوئیل پرکسید استفاده شد. برای یکنواخت شدن مواد طی واکنش، حلال مناسب مانند متیل اتیل

به‌حالت ژل، استحکام مناسبی برای کاربردهای مختلف مانند جذب یون‌های آلاینده و ازدیاد برداشت نفت دارند.

در پژوهش حاضر، انواع کاپلیمرهای ۱-هگزن با مالئیک انیدرید تهیه شدند. برای بررسی اثر اندازه شاخه مونومر اولفینی، واکنش کاپلیمر شدن مالئیک انیدرید با ۱-دکن نیز انجام شد. در واکنش‌های انجام‌شده اثر نوع و غلظت آغازگر، اثر حلال، دما و زمان واکنش بررسی شد. همچنین، اثر مونومرهای عامل‌دار مختلف مانند ۲-اتیل‌هگزیل آکریلات و ۳-کلرو-۲-متیل‌پروپن در واکنش کاپلیمر شدن و ساختار ترکیب سنتزی ارزیابی شد. سنتز نانوکامپوزیت پلی‌استیرن-مالئیک انیدرید/۱-هگزن در مجاورت نانوذرات سیلیکا انجام و برهم‌کنش عاملیت مالئیک انیدرید با نانوذرات مطالعه شد. برای سنتز هیدروژل جدید بر پایه کاپلیمرهای ۱-هگزن-مالئیک انیدرید، ابتدا اتصال شاخه‌های ۱۲ کربنی از واکنش استری شدن با ۲-دکانول در شرایط مختلف حاصل شد. همچنین، اثر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده هگزن دی‌ال بر خواص تورمی هیدروژل‌های ساخته‌شده بررسی شد. ساختار انواع پلیمرهای سنتزی با روش‌های FTIR، $^1\text{H NMR}$ ، GPC و TGA/DTGA شناسایی شد. شایان ذکر است، مشابه کار حاضر تاکنون انجام نشده است.

تجربی

مواد

مونومرهای ۱-هگزن محصول شرکت پتروشیمی آریاساسول و ۱-دکن و مالئیک انیدرید محصول شرکت Yong Sun کره به‌صورت صنعتی تهیه و استفاده شدند. از مونومرهای استیرن پتروشیمی تبریز پس از خالص‌سازی با تقطیر و متاکریلیک اسید، ۲-اتیل‌هگزیل آکریلات و ۳-کلرو-۲-متیل‌پروپن محصول Merck به‌صورت تهیه‌شده استفاده شد. آغازگرهای بنزوئیل پرکسید از Merck و آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل خالص‌شده با بلورش دوباره در متانول از Sigma تهیه شدند. از حلال‌های متیل اتیل کتون، متیل ایزوبوتیل کتون و تتراهیدروفوران محصول Merck به‌صورت تهیه‌شده استفاده شد. درشت‌الکل ۲-دکانول، عامل شبکه‌ای‌کننده ۶،۱-هگزان‌دی‌ال، کاتالیزگر پاراتولوئن سولفونیک اسید و عامل انتقال زنجیر ترت-۲-دکان تیول محصول Merck و حلال‌های صنعتی تولوئن و پارازایلن به‌صورت تهیه‌شده به‌کار گرفته شدند. نانوذرات سیلیکای دودی صنعتی استفاده‌شده با اندازه ذره ۴۰-۵۰ nm بود.

۲۰٪ حجمی-حجمی) به ظرف واکنش افزوده شد. ترکیب به دست آمده پس از ۵ min اختلاط در دمای ۹۵°C به درون لوله آزمایش افزوده شد. سپس، در دماهای مختلف و تا زمان معین انواع هیدروژل ساخته شدند. در پایان، هیدروژل‌های به دست آمده درون گرم‌خانه خشک و ساختار آن‌ها با آزمون‌های FTIR و TGA/DTGA شناسایی شد.

تعیین مقدار درصد ژل

محصول تا وزن ثابت (w_f) درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۵۵°C خشک شد. ترکیب خشک شده به مدت ۲۴ h در دمای محیط درون حلال زایلین قرار گرفت. سپس، ماده متورم شده از حلال خارج و مشابه پیش گفته درون گرم‌خانه خلأ تا وزن ثابت (w_g) خشک شد. مقدار درصد ژل (gel fraction) محصول از معادله (۱) به دست آمد [۲۶]:

$$\text{Gel fraction \%} = (w_g / w_f) \times 100 \quad (1)$$

تعیین مقدار تورم هیدروژل

مقدار مشخص وزنی از هیدروژل سنتز شده (w_0) در دمای محیط درون حلال زایلین قرار گرفت. این نمونه پس از ۳۰ min کاملاً متورم شده، از حلال خارج و وزن آن (w) ثبت شد. سپس، درصد تورم نمونه از معادله (۲) به دست آمد [۲۶]:

$$\text{Swelling (\%)} = ((w - w_0) / w_0) \times 100 \quad (2)$$

نتایج و بحث

سنتز کوپلیمرهای مالئیک انیدرید با ۱-هگزن

اثر نوع و غلظت آغازگر بر واکنش کوپلیمر شدن ۱-هگزن و مالئیک انیدرید در دماهای مختلف ۷۰ و ۹۵°C بررسی شد [۲۲-۲۴-۱۵-۱۲]. همان‌طور که در **جدول ۱** دیده می‌شود، با افزایش غلظت آغازگر AIBN، مقدار درصد تبدیل واکنش افزایش می‌یابد. همچنین، مقدار درصد تبدیل واکنش (۴) در دمای بیشتر و در مجاورت آغازگر BPO مشابه واکنش (۱) با دمای واکنش کمتر و زمان طولانی‌تر است.

واکنش کوپلیمر شدن مالئیک انیدرید با ۱-دکن

برای مشخص شدن اثر اندازه شاخه هیدروکربنی بر واکنش پذیری مونومر اولفینی، واکنش کوپلیمر شدن ۱-دکن با مالئیک انیدرید در شرایط مشابه انجام شد [۲۹، ۲۲-۲۰]. در **جدول ۲** مقادیر درصد

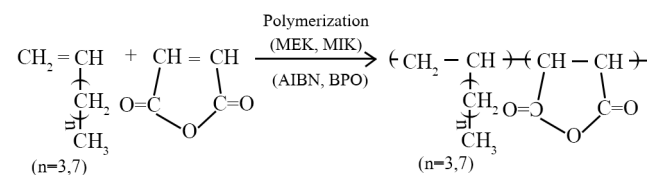
کتون (۳۰٪ حجمی-حجمی)، متیل ایزوبوتیل کتون (۲۵٪ حجمی-حجمی) و تتراهیدروفوران (۳۰٪ حجمی-حجمی) به کار گرفته شد. واکنش کوپلیمر شدن در دماهای ۷۰ و ۹۵°C در محیط بدون اکسیژن انجام شد. برای ایجاد عاملیت‌های مختلف در برخی از واکنش‌های کوپلیمر شدن از مونومرهای ۲-اتیل هگزیل آکریلات و ۳-کلرو-۲-متیل پروپن استفاده شد. محصولات درون ظرف پتری شیشه‌ای ریخته شده و تا وزن ثابت خشک شدند. بررسی ساختاری محصولات با آزمون‌های FTIR، ¹H NMR و GPC انجام شد. همچنین، درصد تبدیل واکنش‌ها با روش وزن‌سنجی به دست آمد.

سنتز نانوکامپوزیت

انواع نانوکامپوزیت استیرن-مالئیک انیدرید/۱-هگزن در مجاورت نانوذرات سیلیکا به‌طور درجا و در دمای ۱۲۰°C سنتز شدند. برای یک‌نواخت شدن مواد طی واکنش از حلال مناسب تتراهیدروفوران (۳۰٪ حجمی-حجمی) استفاده شد. ساختار و خواص گرمایی ترکیبات به دست آمده با روش‌های FTIR و TGA/DTGA بررسی شد.

سنتز هیدروژل

ابتدا مقدار مشخصی مونومرهای ۱-هگزن و مالئیک انیدرید همراه با حلال متیل ایزوبوتیل کتون (۲۵٪ حجمی-حجمی) و آغازگر بنزوئیل پراکسید درون ظرف واکنش ریخته شد. پس از اکسیژن زدایی با جریان نیتروژن، برای انجام واکنش بالن به مدت ۹۰ min درون آب در دمای ۹۵°C قرار گرفت. در مرحله بعد، برای واکنش استری شدن مقدار لازم ۲-دکانول و کمک حلال تولوئن یا زایلین (۴۰٪ حجمی-حجمی) به همراه کاتالیزگر پاراتولوئن سولفونیک اسید به ظرف واکنش افزوده شد. واکنش به مدت ۳-۴ h در دمای ۹۵°C ادامه یافت. سپس، برای تشکیل هیدروژل، مقدار مشخصی عامل شبکه‌ای‌کننده هگزان دی‌ال همراه با کاتالیزگر پاراتولوئن سولفونیک اسید و کمک حلال (در صورت نیاز



طرح ۱- واکنش کوپلیمر شدن ۱-هگزن ($n=3$) و ۱-دکن ($n=7$) با مالئیک انیدرید در شرایط مختلف.

Scheme 1. Copolymerization reaction of 1-hexene ($n=3$) and 1-decen ($n=7$) with maleic anhydride under different conditions.

جدول ۱- اثر نوع و غلظت آغازگر بر واکنش کوپلیمر شدن ۱-هگزن و مالئیک انیدرید.

Table 1. Effect of type and concentration of initiator on copolymerization reaction of 1-hexene and maleic anhydride.

Reaction No*	Initiator	$[I]_0/[M]_0$	Solvent (v/v%)	T(°C)	Time (h)	Conversion (%)
1	AIBN	0.02	MEK, 30	70	4.35	79.7
2	AIBN	0.05	MEK, 30	70	4.45	89.6
3	AIBN	0.01	MEK, 30	70	4.40	62.1
4	BPO	0.02	MIK, 25	95	1	75.8

*The amount of maleic anhydride in all reactions is 2 g, amount of 1-hexene in reactions 1-3 is 3.5 mL (molar ratio of 1-He to MA is 1.4) and in reaction 4 is 5.1 mL (molar ratio of 1-He to MA is 2).

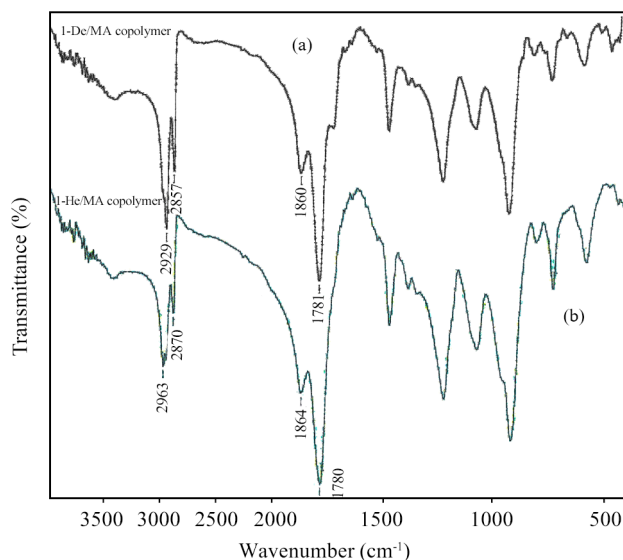
جدول ۲- شرایط واکنش کوپلیمر شدن مالئیک انیدرید/۱-دکن.

Table 2. Reaction conditions of maleic anhydride/1-decene copolymerization.

Reaction No*	Initiator	$[I]_0/[M]_0$	Solvent (v/v%)	T(°C)	Time (h)	Conversion (%)
5	AIBN	0.02	MEK, 30	70	4.40	48.8
6	AIBN	0.1	MEK, 30	70	4.45	89.7
1	AIBN	0.02	MEK, 30	70	4.35	79.7
7	BPO	0.04	MIK, 30	95	1	68.9

*The amount of maleic anhydride and 1-decene in all reactions is 2 g and 3.9 mL (molar ratio of 1-decene to maleic anhydride in feed is 1).

پیک‌های مربوط به گروه کربونیل موجود در مالئیک انیدرید در ۱۸۶۰ و 1781 cm^{-1} ظاهر شدند. ارتعاش‌های خمشی گروه‌های متیل، متیلن و



شکل ۱- طیف‌های FTIR: (a) کوپلیمرهای ۱-دکن و (b) ۱-هگزن با مالئیک انیدرید.

Fig. 1. FTIR spectra of (a) 1-decen and (b) 1-hexene copolymers with maleic anhydride.

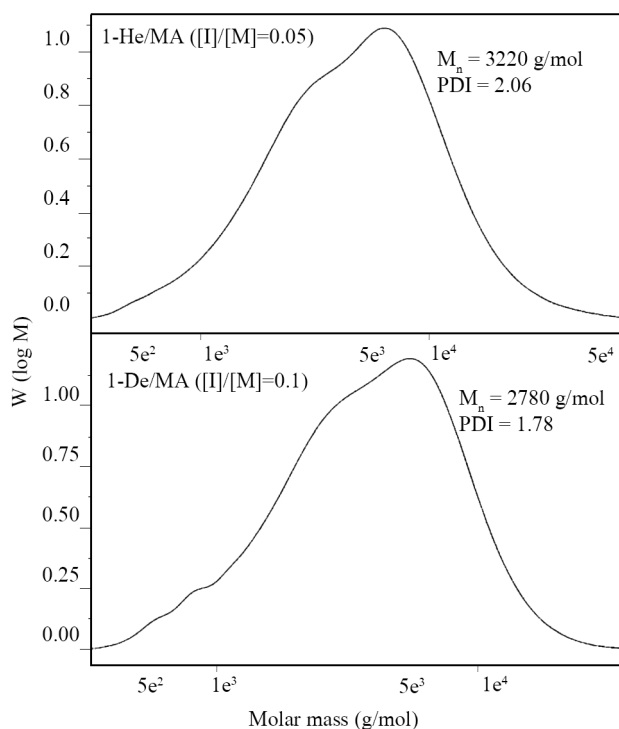
تبدیل واکنش‌های (۵) و (۱) (مونومر ۱-هگزن) آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، در مقادیر مساوی از نسبت آغازگر به مونومر، مقدار درصد تبدیل در واکنش کوپلیمر شدن ۱-دکن بسیار کمتر از ۱-هگزن است. دلیل این نتیجه اثر اندازه شاخه است که موجب کاهش سرعت تبدیل واکنش می‌شود. همچنین، از آنجا که هوموپلیمر شدن مونومرهای آلفا اولفینی و مالئیک انیدرید انجام نمی‌شود، بنابراین، مونومرهای مزبور فقط با واکنش کوپلیمر شدن، زنجیر پلیمر را تشکیل می‌دهند [۲۳، ۲۴]. در این پژوهش برای در دسترس بودن مناسب مونومرها در محیط واکنش مقدار ۱-هگزن بیشتری افزوده شد. مقدار درصد تبدیل با افزایش ۵ برابری آغازگر در واکنش‌های (۵) و (۶) از ۴۸/۸٪ به ۸۹/۷٪ افزایش یافت. همچنین در مدت ۱ h، واکنش کوپلیمر شدن در مجاورت آغازگر بنزوئیل پراکسید (BPO) و در دمای ۹۵°C، تا درصد تبدیل ۶۸/۹٪ پیش رفت. محصولات همگن و به‌حالت چسبناک و در حالت جامد خشک و شکننده بودند.

در شکل ۱ ساختار کوپلیمرهای ۱-هگزن و ۱-دکن با مالئیک انیدرید (واکنش‌های ۲ و ۶) با آزمون FTIR شناسایی شد. مشخصه گروه کربونیل مالئیک انیدرید وجود پیک‌هایی در ۱۸۶۴ و 1780 cm^{-1} بوده که به‌ترتیب به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن مربوط است [۲۷، ۲۸]. به‌طور مشابه برای کوپلیمر ۱-دکن،

NMR بررسی شد (شکل ۲). پروتون‌های موجود در شاخه ۱-دکن در ناحیه ۰/۶-۱/۷۵ ppm ظاهر شدند. پیک موجود در ناحیه ۱/۷۵-۲/۶ ppm به پروتون‌های ۱-دکن موجود در زنجیر اصلی مربوط است. واحد تکرارشونده مالئیک انیدرید دارای پیک مشخصه پهنی در ناحیه ۲/۶-۳/۷۵ ppm است. شدت پیک‌های ۱-دکن (۲۰ پروتون) به مالئیک انیدرید (۲ پروتون) تقریباً برابر ۱۰ است. بنابراین، کوپلیمرهای مزبور نیز توزیع متناوب مونومرها را در زنجیر اصلی پلیمر دارند [۲۱، ۲۶، ۲۹].

بررسی وزن مولکولی کوپلیمرهای آلفا اولفین-مالئیک انیدرید با GPC

بررسی وزن مولکولی و توزیع انواع کوپلیمرهای سنتزی با روش GPC انجام شد [۱۲، ۲۹]. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود طیف‌های مربوط به کوپلیمرهای مالئیک انیدرید با آلفا اولفین‌های دارای شاخه‌های ۴ و ۸ کرینی مشابه هم هستند. وزن مولکولی کوپلیمر دارای ۱-هگزن با مقدار آغازگر کمتر (واکنش ۲) در واکنش کوپلیمر شدن بیشتر است. همچنین، توزیع وزن مولکولی کوپلیمر مالئیک انیدرید با ۱-دکن (واکنش ۶) باریک‌تر است. دلیل این نتیجه می‌تواند به سبب واکنش‌پذیری کمتر این مونومر به دلیل شاخه‌های

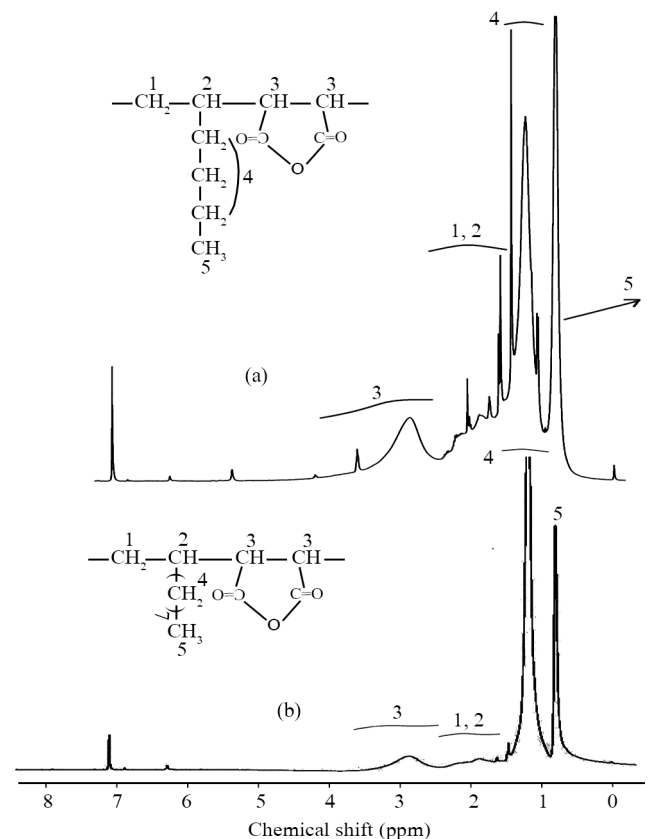


شکل ۳- طیف‌های GPC کوپلیمرهای: (a) مالئیک انیدرید-۱-هگزن و (b) ۱-دکن سنتز شده.

Fig. 3. GPC spectra of synthesized (a) maleic anhydride\1-hexene and (b) 1-decen copolymers.

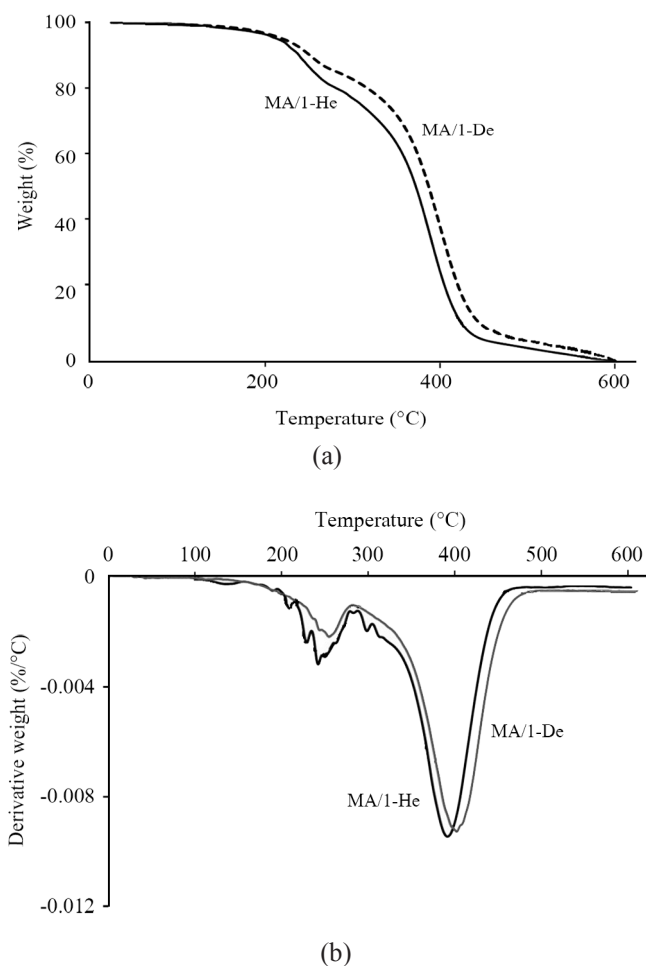
متین موجود در واحد تکرارشونده ۱-هگزن پیک‌های مشخصه را در ۲۸۷۰ و ۲۹۶۳ cm^{-1} نشان دادند. این پیک‌ها برای ۱-دکن در ۲۸۵۷ و ۲۹۲۹ cm^{-1} ظاهر شدند.

طیف‌های ^1H NMR نمونه‌های کوپلیمر ۱-هگزن و ۱-دکن با مالئیک انیدرید سنتزی طی واکنش‌های (۲) و (۶) در شکل ۲ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، پروتون‌های شاخه ۱-هگزن در ناحیه ۱/۷-۲/۶ ppm ظاهر شدند. پیک‌های در ناحیه ۰/۵-۱/۷ ppm به پروتون‌های ۱-هگزن موجود در زنجیر اصلی مربوط است. واحد تکرارشونده مالئیک انیدرید دارای پیک مشخصه پهنی در ناحیه ۲/۶-۳/۷۴ ppm است [۲۱]. ترکیب درصد مولی مونومرها در کوپلیمر را می‌توان با تعیین شدت پیک‌ها محاسبه کرد. نتایج مربوط به شدت پیک‌های ۱-هگزن (۱۲ پروتون) به مالئیک انیدرید (۲ پروتون) تقریباً برابر ۶ است. بنابراین، کوپلیمرهای به دست آمده دارای توزیع متناوب مونومرها در زنجیر اصلی پلیمر هستند [۱۲، ۲۳، ۲۴، ۲۶، ۲۹]. به‌طور مشابه ساختار کوپلیمر ۱-دکن با مالئیک انیدرید با روش ^1H



شکل ۲- طیف‌های ^1H NMR کوپلیمرهای: (a) ۱-هگزن و (b) ۱-دکن با مالئیک انیدرید.

Fig. 2. ^1H NMR spectra of (a) 1-hexene and 1-decen copolymers with (b) maleic anhydride.



شکل ۴- گرمانگاشت‌های (a) TGA و (b) DTGA کوپلیمرهای مالئیک انیدرید با ۱-هگزن و ۱-دکن.

Fig. 4. (a) TGA and (b) DTGA thermograms of maleic anhydride copolymers with 1-hexene and 1-decene.

مونومرهای شاخه‌ای آب‌گریز ۲- اتیل‌هگزیل آکریلات (2EHA) و

جدول ۳- کوپلیمر شدن ۱-هگزن و مالئیک انیدرید در مجاورت کومونومرهای ۲- اتیل‌هگزیل آکریلات و ۳-کلرو-۲-متیل‌پنتن.

Table 3. Copolymerization of 1-hexene and maleic anhydride in the presence of 2-ethylhexyl acrylate and 3-chloro-2-methylpentene comonomers.

Reaction No*	Comonomer	Comonomer (mole %)	Solvent (v/v%)	Time (h)	Conversion
1	-	0	MEK, 30	4.35	79.7
8	2-EHA	6.1	THF, 30	4.40	76.8
9	2-EHA	11.6	THF, 30	4.40	84.8
10	3C2MP	14.1	THF, 30	4.50	78.6

*The amount of 1-hexene and maleic anhydride in all reactions is 2 g and 3.5 mL (the molar ratio of 1-hexene to maleic anhydride in feed is 2), the molar ratio of AIBN initiator to monomers is 0.02 and the temperature in all reactions was 70°C

بلندتر آن باشد. همان‌طور که بیان شد، واکنش‌های میان آلفاولفین و مالئیک انیدرید به صورت هوموپلیمر شدن نیست و همگی از نوع کوپلیمر شدن متناوب هستند. مقدار آغازگر نیز موجب کاهش وزن مولکولی کوپلیمر می‌شود. این نتایج در طیف‌های مربوط به کوپلیمرهای سنتز شده دیده می‌شود.

بررسی خواص گرمایی کوپلیمرهای آلفاولفین-مالئیک انیدرید با روش TGA/DTGA

در شکل ۴ تغییرات کاهش وزن برای انواع کوپلیمرهای مالئیک انیدرید با ۱-هگزن (واکنش ۲) و ۱-دکن (واکنش ۶) آمده است. روند کاهش وزن برای کوپلیمرهای ۱-هگزن و ۱-دکن مشابه و برای نمونه ۱-هگزن در دماهای یکسان کمی بیشتر است. دلیل این موضوع بیشتر بودن نسبت مالئیک انیدرید در کوپلیمر است. در نمونه کوپلیمر دارای ۱-دکن بزرگ‌تری بودن شاخه‌ها موجب تأخیر در دمای تخریب و روند کاهش وزن می‌شود. دمای شروع تخریب نمونه کوپلیمر ۱-هگزن ۲۴۲°C و ۱-دکن ۲۵۴°C بوده که به تخریب گروه مالئیک انیدرید مربوط است. وزن نمونه تا دمای حدود ۶۰۰°C برای نمونه‌ها به نزدیک صفر می‌رسد [۲۷-۲۹]. طبق منحنی دیفرانسیلی تخریب گرمایی (شکل ۴)، کوپلیمرها دو ناحیه تخریب در محدوده دمایی ۱۹۰-۲۸۵°C و ۲۸۵-۴۸۰°C نشان دادند که به ترتیب به گروه‌های مالئیک انیدرید و سایر اجزای موجود در کوپلیمرها شامل شاخه‌ها و زنجیر اصلی مربوط هستند [۲۷-۲۹]. این محدوده برای کوپلیمر دارای ۱-دکن در دماهای بیشتر اتفاق می‌افتد.

عامل دار کردن کوپلیمر ۱-هگزن-مالئیک انیدرید

عامل دار کردن و اصلاح کوپلیمرهای ۱-هگزن-مالئیک انیدرید سنتزی به منظور دستیابی به خواص و کاربردهای مختلف برای این ترکیب است [۱۸،۳۰]. در این مطالعه، برای عامل دار کردن از

جدید فراهم کند [۱۷،۲۱].

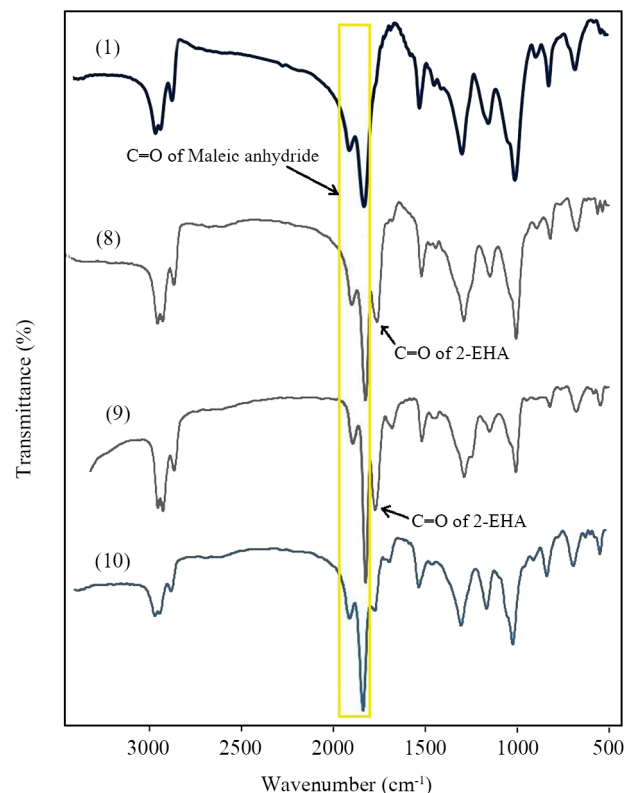
کوپلیمرهای مالئیک انیدرید-۱-هگزن سنتز شده دارای انواع مونومرها با گروه‌های عاملی استر (واکنش‌های ۸ و ۹) و کلر (واکنش ۱۰)، با روش FTIR شناسایی شدند. مطابق شکل ۵، مشخصه گروه کربونیل موجود در مالئیک انیدرید وجود پیک‌هایی در 1781 cm^{-1} و 1714 cm^{-1} بوده که به ترتیب به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن مربوط است. ارتعاش‌های خمشی گروه‌های متیل، متیلن و متین موجود در واحد تکرارشونده ۱-هگزن در ناحیه 2869 cm^{-1} و 2963 cm^{-1} ظاهر شدند. مشخصه گروه استر برای مونومر ۲-اتیل‌هگزیل آکریلات در 1726 cm^{-1} است [۳۲]. همان‌طور که دیده می‌شود، شدت پیک گروه استر برای واکنش (۹) از (۸) شدیدتر است. گروه کلر نیز پیک مشخصه‌ای در 600 cm^{-1} نشان داد [۳۳].

ساختار انواع کوپلیمرهای عامل‌دار ۱-هگزن با مالئیک انیدرید دارای مونومرهای ۲-اتیل‌هگزیل آکریلات و ۳-کلرو-۲-متیل‌پروپین با روش $^1\text{H NMR}$ بررسی شد (شکل ۶). پروتون‌های موجود در شاخه ۱-هگزن دارای پیکی در ناحیه $0.5-1.7\text{ ppm}$ [۳۱] و واحد تکرارشونده مالئیک انیدرید دارای پیک مشخصه پهنی در ناحیه $2.6-3.74\text{ ppm}$ است. در ترکیبات واکنش‌های (۸) و (۹) پیک مشخصه گروه استری مونومر ۲-اتیل‌هگزیل آکریلات در $3.9-4.4\text{ ppm}$ ظاهر شد [۱۸،۳۰،۳۴] و مقدار شدت پیک‌ها برای نمونه ۹ بیشتر بود. برای نمونه سنتز شده دارای مونومر کلردار در واکنش (۱۰)، مشخصه پیک گروه متین متصل به این گروه در $4.7-5.1\text{ ppm}$ ظاهر شد.

بررسی نانوکامپوزیت سنتزی

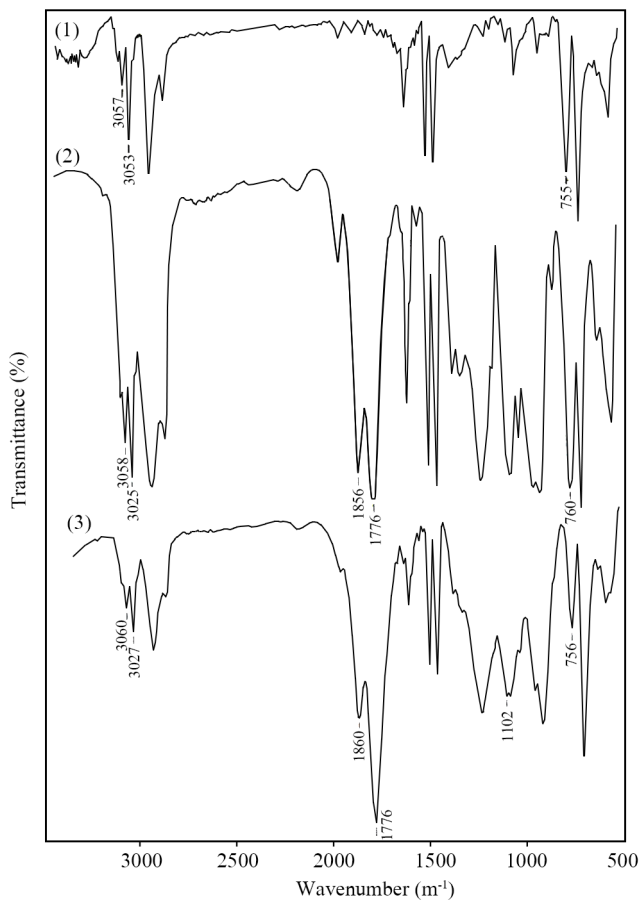
برای بهبود سازگاری استیرن با نانوذرات سیلیکا، واکنش پلیمر شدن این مونومر با مالئیک انیدرید و ۱-هگزن در مجاورت این نانوذرات انجام شد [۲۸،۲۹]. شرایط مختلف انجام واکنش‌های پلیمر شدن درون حلال تتراهیدروفوران (۳۰٪ حجمی-حجمی) در جدول ۴ آمده است. نتایج نشان می‌دهد، در زمان ۲-۳ h از واکنش، کوپلیمرها و پلیمرهای سه‌تایی مختلف در مجاورت ۰-۴٪ وزنی نانوسیلیکا نسبت به مونومرها سنتز شدند. واکنش مالئیک انیدرید با مونومرهای استیرن و ۱-هگزن به صورت متناوب بود [۲۳،۲۴]. همچنین با بررسی واکنش‌های (۳) و (۴) می‌توان گفت، افزایش غلظت ۱-هگزن موجب کاهش درصد تبدیل واکنش شد. در شکل ۷ نتایج FTIR مربوط به کوپلیمر استیرن-۱-هگزن، پلیمر سه‌تایی دارای مالئیک انیدرید و نانوکامپوزیت پلیمر سه‌تایی دارای ۵/۶٪ وزنی نانوذرات سیلیکا

۳-کلرو-۲-متیل‌پروپین (3C2MP) دارای گروه قطبی کلر استفاده شد. در جدول ۳ شرایط سنتز انواع کوپلیمرهای سنتزی دارای مونومرهای عامل‌دار آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، واکنش‌پذیری رادیکال آزاد این کومونومرها در ارتباط مستقیم با ساختار آن‌هاست [۳۱]. از آنجا که واکنش‌پذیری رادیکال آزاد مربوط به مونومر ۲-اتیل‌هگزیل آکریلات زیاد است، بنابراین واکنش‌ها در مجاورت این کومونومرها واکنش‌پذیری بیشتری دارند. واکنش‌پذیری رادیکال آزاد مربوط به کومونومر ۳-کلرو-۲-متیل‌پروپین مشابه ۱-هگزن است که مقایسه درصد تبدیل واکنش‌های (۱) و (۱۰) این مطلب را تأیید می‌کند. مقایسه واکنش‌های (۸) و (۹) نشان می‌دهد، با افزایش دو برابر مقدار کومونومر ۲-اتیل‌هگزیل آکریلات، مقدار درصد تبدیل در شرایط مشابه از ۷۶/۸٪ به ۸۴/۷۵٪ افزایش می‌یابد. عامل دار کردن کوپلیمرهای آلفا اولفینی با مالئیک انیدرید می‌تواند زمینه کنترل ساختاری این ترکیبات را برای سایر خواص و کاربردهای

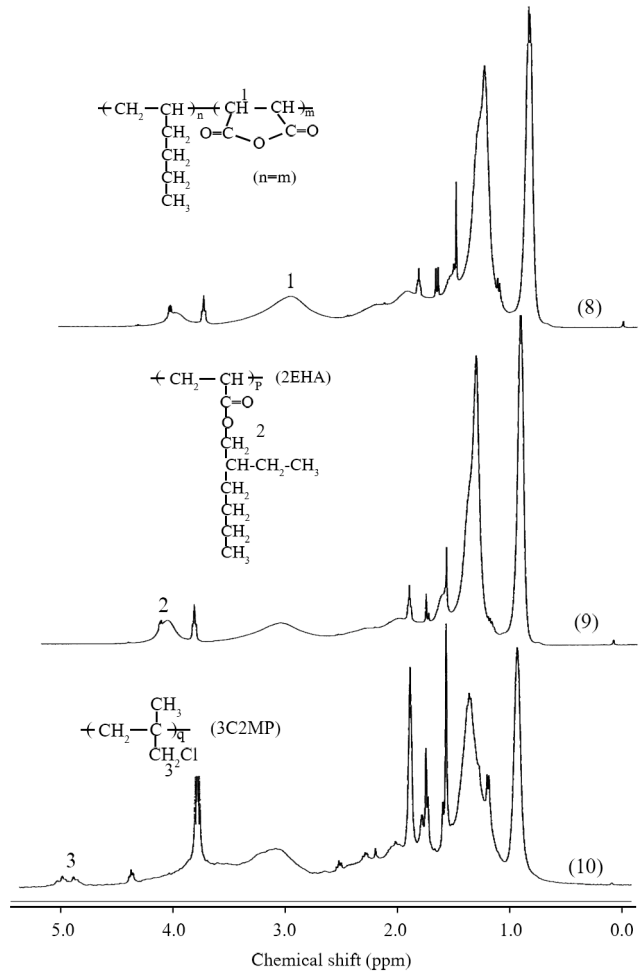


شکل ۵- طیف‌های FTIR کوپلیمر ۱-هگزن-مالئیک انیدرید (۱) و کوپلیمرهای آن‌ها دارای ۲-اتیل‌هگزیل آکریلات (۸ و ۹) و ۳-کلرو-۲-متیل‌پروپین (۱۰).

Fig. 5. FTIR spectra of 1-hexene/maleic anhydride copolymer (1) and their copolymers containing 2-ethylhexyl acrylate (8 and 9) and 3-chloro 2-methylpropene (10).



شکل ۷- طیف FTIR کوپلیمر (۱) استیرن-۱-هگزین، (۲) دارای مالئیک انیدرید و (۳) نانوکامپوزیت با ۵/۶٪ وزنی نانوسیلیکا.
Fig. 7. FTIR spectrum of styrene/1-hexene copolymer (1), containing maleic anhydride (2) and nanocomposite with 5.6 wt% nanosilica (3).



شکل ۶- طیف ¹H NMR کوپلیمرهای ۱-هگزین مالئیک انیدرید سنتز شده دارای ۲- اتیل هگزیل آکریلات (۸ و ۹) و ۳-کلرو- متیل پروپین (۱۰).
Fig. 6. ¹H NMR spectrum of 1-hexene/ maleic anhydride copolymers containing 2-ethylhexyl acrylate (8 and 9) and 3-chloro 2-methylpropene (10).

جدول ۴- شرایط واکنش پلیمر شدن استیرن، ۱-هگزین و مالئیک انیدرید و سنتز نانوکامپوزیت در مجاورت نانوسیلیکا.

Table 4. Polymerization reaction conditions of styrene, 1-hexene and maleic anhydride and synthesis of nanocomposite (NC) in the presence of nanosilica (NS).

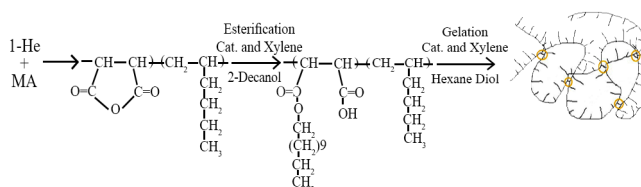
Reaction	St (mol %)	1-He (mol %)	MA (mol %)	Nanosilica (wt%)	Time (min)	Conversion (%)	NS in NC (wt %)
1	90	10	0	0	185	59.4	0
2	80	10	10	0	170	60.1	0
3	70	10	20	4	120	57.5	5.6
4	50	40	10	2	120	43.6	4

Tetrahydrofuran solvent is 30%v/v of the reaction components. The reaction temperature is 120°C and mole ratio of benzoyl peroxide to initial monomers is 8.3×10^{-4} . Nanosilica was added with the weight ratio of the monomers.

بررسی هیدروژل سنتزی

در ادامه با اصلاح ساختار کوپلیمر ۱-هگزین مالتیک انیدرید، انواع هیدروژل‌ها سنتز شدند [۲۵]. ابتدا، برای افزایش خاصیت جذب مواد هیدروکربنی، واکنش استری شدن گروه‌های مالتیک انیدرید با درشت‌الکل ۲-دکانول انجام و رزین با تعداد و اندازه شاخه‌های مختلف ساخته شد [۱۷،۲۰]. طبق **طرح ۲**، کوپلیمر اولیه به پلیمر دارای شاخه‌های ۱۲ و ۴ کربن متصل به زنجیر اصلی همراه با گروه کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شود. در این مرحله درشت‌الکل با واحدهای مالتیک انیدرید واکنش می‌دهد. رزین به دست آمده در این مرحله بسیار غلیظ و چسبناک است که پس از خشک شدن به حالت جامد شکننده درمی‌آید. در مرحله بعدی در شرایط متفاوت دما و غلظت عامل شبکه‌ای‌کننده هگزان دی‌ال، ترکیب شاخه‌ای به حالت هیدروژل سنتز شد (طرح ۲). دما موجب سرعت دادن به واکنش کربوکسیلیک اسید (COOH) یا واحد مالتیک انیدرید با گروه هیدروکسی (OH) هگزان دی‌ال می‌شود. همچنین، با افزایش غلظت هگزان دی‌ال، سرعت و مقدار شبکه‌ای شدن افزایش می‌یابد [۲۲،۲۵]. در **جدول ۵** شرایط سنتز انواع هیدروژل‌ها با غلظت متفاوت عامل شبکه‌ای‌کننده آمده است.

همان‌طور که گفته شد، برای افزایش خاصیت آب‌گریزی و جذب ترکیبات هیدروکربنی، ابتدا کوپلیمر ۱-هگزین-مالتیک انیدرید با ۲-دکانول شاخه‌ای شد. واکنش استری شدن برای هیدروژل‌های مختلف در شرایط مشابه و وجود مقدارهای متفاوت کاتالیزگر پاراتولوئن سولفونیک اسید انجام شد. با افزایش مقدار کاتالیزگر سرعت واکنش استری شدن افزایش یافت [۳۶،۳۷]. در ادامه، برای شبکه‌ای کردن زنجیرها از مقدارهای مختلف هگزان دی‌ال استفاده شد. مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده در واکنش‌ها ۰/۵، ۱ و حدود پنج برابر شد. نتایج نشان داد، برای نمونه هیدروژل ۱ با وجود گذشت زمان بیشتر از واکنش، نمونه به دلیل کم بودن مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده کاملاً ژل نشد. در مقابل برای هیدروژل واکنش (۳)، با افزایش شایان

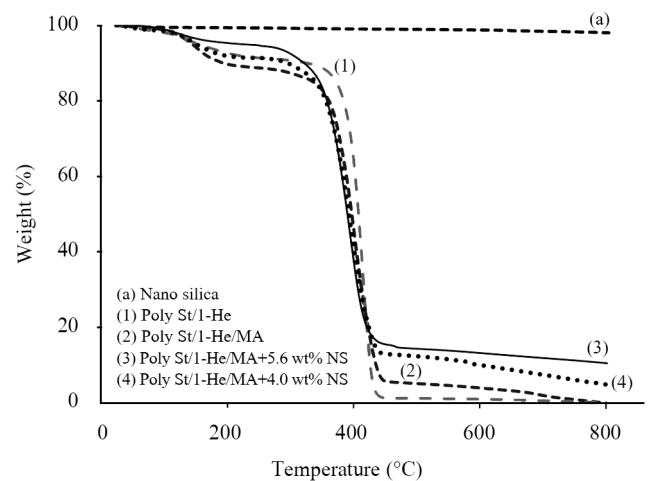


طرح ۲- مراحل سنتز هیدروژل بر پایه کوپلیمرهای ۱-هگزین-مالتیک انیدرید.

Scheme 2. Steps of hydrogel synthesis based on 1-hexane/maleic anhydride copolymers.

(واکنش ۳) آمده است. ارتعاش‌های خمشی حلقه بنزن به شکل دو پیک در محدوده حدود ۳۰۲۲ و ۳۰۵۷ cm^{-1} ظاهر شد که در تمام طیف‌ها دیده می‌شود. ارتعاش‌های خمشی خارج از صفحه پیوند C-H حلقه بنزن نیز در ۷۵۵ cm^{-1} دیده شد [۱۷،۳۱]. در طیف دوم، وجود پیک‌های جدید در ۱۷۷۵ و ۱۸۵۵ cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه کربونیل موجود در مالتیک انیدرید مربوط است [۲۷،۲۸]. در طیف ۳ وجود پیک جدید در ۱۱۰۱ cm^{-1} مشخصه نانوذرات سیلیکا است [۳۵].

خواص گرمایی پلیمرهای سنتزی و نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات سیلیکا با روش تجزیه گرمایی TGA بررسی شد. همان‌طور که در **شکل ۸** دیده می‌شود، کوپلیمر سنتز شده در واکنش ۱ (جدول ۴) دارای بیشترین کاهش وزن به دلیل تخریب گرمایی با دماست. در نمونه ۲ با وارد شدن گروه کربونیل مربوط به مالتیک انیدرید [۲۸،۲۹] مقدار کاهش وزن اولیه در محدوده دمای ۱۵۰-۳۵۰°C بود. برای نمونه‌های ۳ و ۴، به دلیل برهم‌کنش‌های میان مالتیک انیدرید زنجیر پلیمر سنتز شده و نانوذرات سیلیکا این کاهش وزن دیده نشد. مسئله حتی برای نمونه ۳ با مقدار دو برابر مالتیک انیدرید دیده نشد که مؤید برهم‌کنش میان گروه هیدروکسی نانوذرات و مونومر مالتیک انیدرید در زنجیر پلیمر است. همچنین، مقدار کاهش وزن نهایی با افزایش دما تا حدود ۸۰۰°C برای نمونه‌های دارای نانوذرات کمتر بود. دلیل این موضوع وجود نانوذرات و برهم‌کنش آن با زنجیرهای پلیمر است [۲۷-۲۹].



شکل ۸- نتایج گرماوزن‌سنجی پلی‌استیرن-۱-هگزین و مالتیک انیدرید و نانوکامپوزیت سیلیکا (شرایط جدول ۴).

Fig. 8. Thermogravimetric results of polystyrene/1-hexene and maleic anhydride and silica nanocomposite (conditions in Table 4).

جدول ۵- شرایط واکنش استری شدن کopolymer ۱-هگزین-مالتیک انیدرید با ۲-دکانول و سنتز هیدروژل.

Table 5. Conditions of the esterification reaction of 1-hexene/maleic anhydride copolymer with 2-decanol and synthesis of hydrogel.

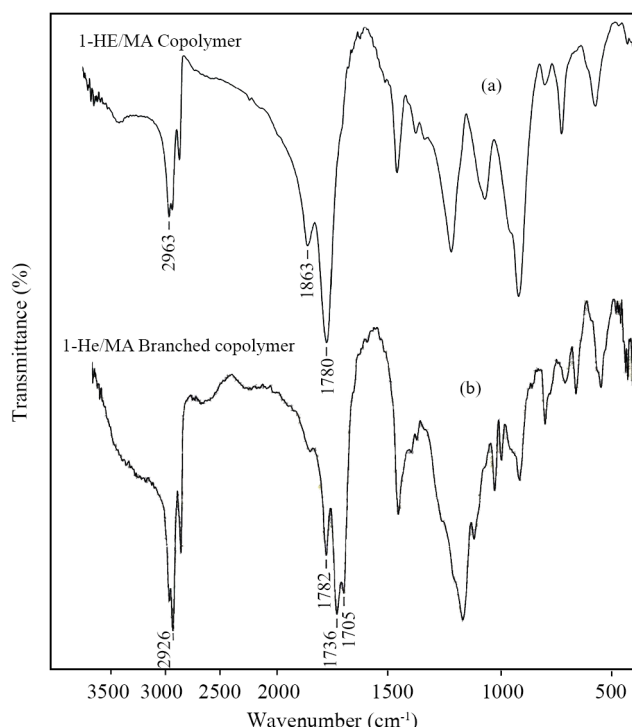
Hydrogel	[Cat] ₀ / [2-De] ₀ *	[Cat] ₀ / [HD] ₀ **	[HD] ₀ / [MA] ₀	T (°C)	Time (h)	Gel fraction (%)	Swelling (%)
1	0.3	0	0.08	100	25	34	45
2	0.3	0	0.16	100	12	100	67
3	0.06	0.12	0.75	120	1	100	0

* The esterification reaction was done with molar ratio of 2-decanol to maleic anhydride of 0.7, 40 v/v% of xylene (hydrogel 1-2) and toluene (hydrogel 3) at 95°C for 3 h.

** The synthesis of hydrogels was done in the presence of the 1,6 hexanediol crosslinking agent (HD). For hydrogel 1 and 2, 20v/v% of xylene was added at this step.

تخریب نمونه می‌شود. مقدار کاهش وزن نمونه‌ها تا دمای حدود ۶۰۰°C نزدیک به صفر می‌رسد. در شکل ۱۰ نیز تغییرات مشتق کاهش وزن نمونه‌های بررسی شده آمده است. محدوده شروع تخریب گرمایی نمونه‌های شاخه‌ای و هیدروژل دارای عاملیت‌های جدید، در محدوده دمایی ۱۲۰-۲۱۰°C [۳۲] و زودتر از نمونه کopolymer (۱۹۰-۲۸۰°C) بود. در ادامه، روند تخریب نمونه‌ها نیز تقریباً مشابه بود و برای نمونه هیدروژل با کمی تأخیر انجام شد.

توجه عامل شبکه‌ای‌کننده و افزایش دما از ۱۰۰°C تا ۱۲۰°C، در زمان کوتاهی محصول به صورت ترکیب ترد و شکننده ساخته شد که قابلیت تورم نداشت. برای نمونه هیدروژل واکنش (۲) محصول به حالت هیدروژل انعطاف‌پذیر و متورم‌شده درون حلال زایلین تهیه شد. این ترکیب درون حلال زایلین قابلیت بازتورم را در دمای محیط به مقدار ۶۷٪ نشان داد. در مطالعات آینده می‌توان با تغییر اندازه شاخه‌ها در کopolymer اولیه، واکنش استری شدن و نوع عامل شبکه‌ای‌کننده، انواع هیدروژل با قابلیت جذب مطلوب را برای انواع ترکیبات هیدروکربنی طراحی کرد و ساخت.

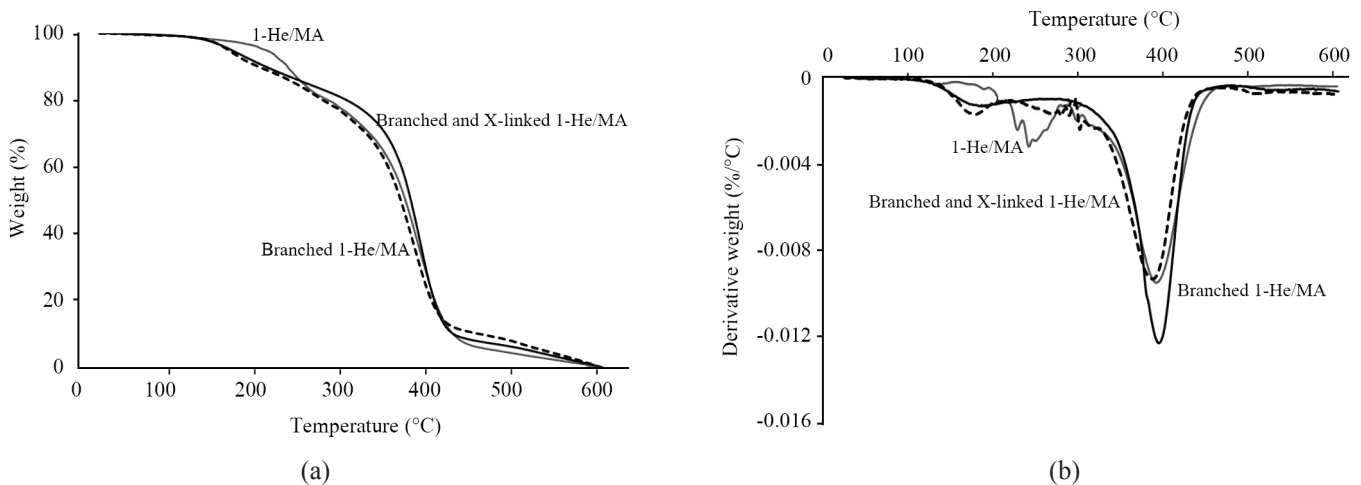


شکل ۹- طیف‌های FTIR کopolymerهای: (a) مالتیک انیدرید-۱-هگزین و (b) شاخه‌ای با ۲-دکانول.

Fig. 9. FTIR spectra of (a) maleic anhydride/1-hexene and (b) branched copolymer with 2-decanol.

ساختار کopolymer شاخه‌ای حین سنتز هیدروژل ۲ با آزمون FTIR بررسی شد (شکل ۹). انجام آزمون FTIR روی پلیمر شبکه‌ای‌شده امکان‌پذیر نبود. مطابق شکل، با شاخه‌ای شدن کopolymer با زنجیرهای درشت‌الکل ۲-دکانول (دارای ۱۲ کربن) و تشکیل گروه‌های عاملی استری و اسیدی در کopolymer شاخه‌ای، پیک‌های جدید ایجاد شدند. پیک ۱۷۸۰ cm⁻¹ مربوط به گروه مالتیک انیدرید در شکل ۹ (a)، به دو پیک مربوط به گروه‌های استری و اسیدی COOH و COOC₁₂ تبدیل شد. مشخصه این گروه‌های عاملی در طیف شکل ۹ (b) وجود دو پیک در ناحیه ۱۷۰۵ و ۱۷۳۶ cm⁻¹ است [۳۸-۴۰]. افزون بر این، گروه اسیدی موجب پهن شدن پیک در محدوده بیش از ۲۲۰۰ cm⁻¹ شده است.

خواص گرمایی انواع ترکیبات شامل کopolymer مالتیک انیدرید، کopolymer شاخه‌ای‌شده با ۲-دکانول و هیدروژل سنتزی ۲، با آزمون TGA بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۱۰ دیده می‌شود، با شاخه‌ای شدن کopolymerهای مالتیک انیدرید-۱-هگزین و تبدیل واحدهای مالتیک انیدرید به شاخه‌های استری و گروه‌های اسیدی، دمای شروع تخریب کاهش می‌یابد [۲۷، ۳۲]. روند تخریب نمونه‌های شاخه‌ای و ژل‌شده تقریباً مشابه است. شبکه‌ای شدن نیز موجب تأخیر



شکل ۱۰- گرمانگاشت‌های (a) TGA و (b) DTGA کوپلیمرهای مالئیک انیدرید/۱-هگزن، کوپلیمر شاخه‌ای شده با ۲-دکانول و هیدروژل سنتزی ۲. Fig. 10. (a) TGA and (b) DTGA thermograms of maleic anhydride/1-hexene, branched copolymer with 2-decanol and synthesized hydrogel (sample 2 in Table 5).

انیدرید-۱-هگزن دارای نانوذرات سیلیکا نیز تهیه شدند. گروه‌های مالئیک انیدرید موجب ایجاد برهم‌کنش میان پلیمر با ذرات سیلیکا شدند و خواص گرمایی پلیمر نیز با نانو سیلیکا بهبود یافت. در سنتز هیدروژل بر پایه کوپلیمر ۱-هگزن/ مالئیک انیدرید، طی مرحله اول در واکنش استری شدن با درشت‌الکل ۲-دکانول، ساختارهایی با تعداد و اندازه شاخه مختلف سنتز شدند. در مرحله سنتز انواع هیدروژل، مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده و دمای تشکیل ژل اثر زیادی بر ساختار و خواص نهایی هیدروژل دارد، به نحوی که با افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده، درصد ژل افزایش و هیدروژل ساخته شده از حالت انعطاف‌پذیر و متورم به حالت ترد و شکننده درمی‌آید. نتایج تخریب گرمایی ترکیبات نشان داد، با انجام واکنش استری شدن، گروه‌های استری و COOH ایجاد می‌شوند که موجب کاهش دمای شروع تخریب و نیز انجام تخریب هیدروژل با تأخیر می‌شوند.

قدردانی

از حمایت مالی بنیاد ملی نخبگان از استادیاران جوان در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Matyjaszewski K., Macromolecular Engineering: From Rational Design through Precise Macromolecular Synthesis and Processing to Targeted Macroscopic Material Properties, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 858-875, 2005.
2. Braunecker W.A. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and

- Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
3. Lynda N.A., Meulerb A.J., and Hillmyer M.A., Polydispersity and Block Copolymer Self-Assembly, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 875-893, 2008.
 4. Hadjichristidis N., Iatrou H., Pitsikalis M., Pispas S., and Avgeropoulos A., Linear and Non-Linear Triblock Terpolymers. Synthesis, Self-Assembly in Selective Solvents and in Bulk, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 725-782, 2005.
 5. Padwa A.R., Functionally Substituted Poly(α -olefins), *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 811-833, 1989.
 6. Imanishi Y. and Naga N., Recent Developments in Olefin Polymerizations with Transition Metal Catalysts, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1147-1198, 2001.
 7. Chum P.S. and Swogger K.W., Olefin Polymer Technologies- History and Recent Progress at the Dow Chemical Company, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 797-819, 2008.
 8. Zambelli A. and Ammendola P., Stereospecific Polymerization of α -Olefins: End Groups, Polymer Structure and Reaction Mechanism, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 203-218, 1991.
 9. Campos J.M., Lourenço J.P., Cramail H., and Ribeiro M.R., Nanostructured Silica Materials in Olefin Polymerisation: From Catalytic Behaviour to Polymer Characteristics, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1764-1804, 2012.
 10. Bahri-Laleh N., Hanifpour A., Mirmohammadi S.A., Poater A., Nekoomanesh-Haghighi M., Talarico G., and Cavallo L., Computational Modeling of Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts for Olefins Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **84**, 89-114, 2018.
 11. Chevron Phlips Chemical Company, <http://www.cpchem.com/polymers/homopolymers> and copolymers other than polyethylene, Available in 20 November 2020.
 12. Davies M.C., Dawkins J.V., Hourston D.J., and Meehan E., Molar Mass Determination of Poly(octadecene-*alt*-maleic anhydride) Copolymers by Size Exclusion Chromatography and Dilute Solution Viscometry, *Polymer*, **43**, 4311-4314, 2002.
 13. Tóth B., Varga C., and Bartha L., Olefin-Maleic-Anhydride Copolymer Based Additives: A Novel Approach for Compatibilizing Blends of Waste Polyethylene and Crumb Rubber, *Was. Manag.*, **38**, 65-71, 2015.
 14. Billman F.L., Shih L.B., and Verbrugge C.J., 1-Alkene/Excess Maleic Anhydride Polymers, *EU Pat. 0306992A2*, 1987.
 15. Blecke R. and Hill R., Process for Copolymerization of Maleic Anhydride with 1-Olefins, *US Pat. 3729451A*, 1972.
 16. Al-Sabagh A.M., Sabaa M.W., Saad G.R., Khidr T.T., and Khalil T.M., Synthesis of Polymeric Additives Based on Itaconic Acid and Their Evaluation as Pour Point Depressants for Lube Oil in Relation to Rheological Flow Properties, *Egypt. J. Petrol.*, **21**, 19-30, 2012.
 17. Moriceau G., Tanaka J., Lester D., Pappas G.S., Cook A.B., O'Hara P., Winn J., Smith T., and Perrier S., Influence of Grafting Density and Distribution on Material Properties Using Well-Defined Alkyl Functional Poly(styrene-*co*-maleicanhydride) Architectures Synthesized by RAFT, *Macromolecules*, **52**, 1469-1478, 2019.
 18. Atta A.M. and Arndt K.F., Swelling and Network Parameters of High Oil-Absorptive Network Based on 1-Octene and Isodecyl Acrylate Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 80-91, 2005.
 19. Xu J., Zhang X., Sun J., Li L., and Guo X., How Comb-Type Poly(maleic acid alkylamide-*co*- α -olefin) Assemble in Waxy Oils and Improve Flowing Ability, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **4**, 551-556, 2009.
 20. Abdel-Azim A., Nasser A.M., Ahmed N.S., and Kamal R.S., Multifunctional Lube Oil Additives Based on Octadecene-Maleic Anhydride Copolymer, *Petrol. Sci. Tech.*, **29**, 97-107, 2011.
 21. Szkudlarek M., Heine E., Keul H., Beginn U., and Möller M., Synthesis, Characterization, and Antimicrobial, Properties of Peptides Mimicking Copolymers of Maleic Anhydride and 4-Methyl-1-Pentene, *In. J. Molec. Sci.*, **19**, 2617-2639, 2018.
 22. Atta A.M., El-Hamouly S.H., Al-Sabagh A.M., and Gabr M.M., Crosslinking of Reactive α -Olefins and Maleic Anhydride Copolymers as Oil Sorbers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 871-881, 2007.
 23. Schmidt U., Zschoche S., and Werner C., Modification of Poly(octadecene-*alt*-maleic anhydride) Films by Reaction with Functional Amines, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1255-1266, 2003.
 24. Salimi K., Rzaev Z. M.O., and Pişkin E., Functional Organo-Mt/Copolymer Nanoarchitectures. XXII. Interlamellar Graft Copolymerisation of L-Lactic Acid onto Poly(maleic anhydride-*alt*-1-octadecene) in the Presence of Different Clays as Catalyst-Nanofillers, *Appl. Clay Sci.*, **101**, 106-118, 2004.
 25. Wang X., Xin H., Zhu Y., Chen W., Tang E., Zhang J., and Tan Y., Synthesis and Characterization of Modified Xanthan Gum Using Poly(maleic anhydride/1-octadecene), *Coll. Polym. Sci.*, **294**, 1333-1341, 2016.
 26. Monir T.S.B., Afroz S., Khan R.A., Miah M.Y., Takafuji M., and

- Alam M.A., pH-Sensitive Hydrogel from Polyethylene Oxide and Acrylic acid by Gamma Radiation, *J. Compos. Sci.*, **3**, 58-69, 2019.
27. Bozdoğan D.D., Kibarer G., and Rzayev Z.M.O., Functional Copolymer/Organo-MMT Nanoarchitectures. XV. Interlamellar Complex-Radical Alternating Copolymerization of α -Olefins (C6-12) with Maleic Anhydride in the Presence of Reactive and Non-Reactive Organoclays, *Int. Rev. Chem. Eng.*, **4**, 232-243, 2012.
28. Rzayev Z.M.O., Salimi K., Eğri Ö., and Pişkin E., Functional Copolymer/Organo-MMT Nanoarchitectures. XIX. Nanofabrication and Characterization of Poly(MA-*alt*-1-octadecene)-*g*-PLA Layered Silicate Nanocomposites with Nanoporous Core-Shell Morphology, *Polym. Adv. Technol.*, **25**, 294-306, 2014.
29. Demircan D., Kibarer G., and Morzayev Z., Preparation of Poly(MA-*alt*-olefin-C6,8,12,18)/Silica Nanohybrids via In Situ Generated Nanofillers for Use as a Dual Function Organonanofiller, *J. Chem. Sci.*, **127**, 1993-2003, 2015.
30. El-Ghazawy R.A. and Farag R.K., Synthesis and Characterization of Novel Pour Point Depressants Based on Maleic Anhydride-Alkyl Acrylates Terpolymers, *J. App. Polym. Sci.*, **115**, 72-78, 2010.
31. Rostami Daroukcola M.R., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghighi M., and Rahmatiyani S., Effect of Catalyst Type on the Copolymerization of Styrene/1-Hexene and Exploring of Their Structural and Thermal Properties, *Polym. Sci. Ser. B.*, **61**, 762-770, 2019.
32. Rostami Daroukcola M.R., Novel Branched Polymers and Their Structural Effects on Intercalation into Na-MMT and Silica Fume Suspensions, *Polym. Bull.*, **75**, 4055-4072, 2018.
33. Park E.J., Park B.Ch., Kim Y.J., Canlier A., and Hwang T.S., Elimination and Substitution Compete During Amination of Poly(vinyl chloride) with Ehtylenediamine: XPS Analysis and Approach of Active Site Index, *Macromol. Res.*, **26**, 913-923, 2018.
34. Rostami M.R., Abbassi-Sourki F., and Bouhendi H., Synergistic Effect of Branched Polymer/Nanosilica on the Microstructures of Cement Paste and Their Rheological Behaviors, *Constr. Build. Mater.*, **201**, 159-170, 2019.
35. Rostami Daroukcola M.R. and Fallah M., Synthesis of Branched Polymers and Dispersion of Nanosilica and the Effect of Their Interaction on Hydrated Cement Morphology, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 239-250, 2018.
36. Ren Y.M., Wu Z.Ch., Yang R.Ch., Tao T.X., Shao J.J., Gao Y.G., Zhang Sh., and Li L., A Simple Procedure for the Esterification and Transesterification Using *p*-Toluene Sulfonic Acid as Catalyst, *Advan. Mater. Res.*, **781-784**, 259-262, 2013.
37. Rostami Daroukcola M.R., Synthesis and Characterization of Quaternary Polymers as Superplasticizer and Assessing Their Effectiveness on Micronized Cement Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 221-233, 2017.
38. Lin Y., Genzer J., Li W., Qiao R., Dickey M.D., and Tang S.Y., Sonication-Enabled Rapid Production of Stable Liquid Metal Nanoparticles Grafted with Poly(1-octadecene-*alt*-maleic anhydride) in Aqueous Solutions, *Nanoscale*, **10**, 19871, 2018.
39. Wang A., Qiao M., Xu J., Pan Y., Ran Q., Wu Sh., and Chen Q., POEGMA-*b*-PAA Comb-like Polymer Dispersant for Al₂O₃ Suspensions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 43352-43357, 2016.
40. Miladinovic Z.R., Micic M., and Suljovrujic E., Temperature/pH Dual Responsive OPGMA Based Copolymeric Hydrogels Prepared by Gamma Radiation: An Optimisation Study, *J. Polym. Res.*, **23**, 77-88, 2016.