

# An Alcogel Based on Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid) and the Effect of Neutralization Degree on its Swelling, Thermal and Mechanical Properties

G. Bagheri Marandi\*<sup>1</sup>, A. Azizi<sup>1</sup>, K. Kabiri<sup>2</sup>, M.J. Zohuriaan-Mehr<sup>2</sup>,  
and H. Boohendi<sup>2</sup>

1. Department of Chemistry, Islamic Azad University, Karaj Branch, P.O. Box: 31485-313, Karaj, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 9 January 2010, accepted 18 May 2010

## ABSTRACT

Cross-linked polymeric organogels have attracted much attention in recent years. Most synthesized organogels are based on low molecular weight or dendritic materials. The study focuses on the preparation of an alcohol absorbent organogel based on 2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid (AMPS) through cross-linking polymerization. Polyethylene glycol diacrylate-400 and ammonium persulphate were used as crosslinker and thermal initiator, respectively. Neutralization of acid groups increases swelling in superabsorbents. In this study, the effect of neutralization degree (N.D) on alcogel swelling was studied. The absorbency in alcohols and water are unexpectedly reduced with increased N.D. Also, the effect of N.D on thermal, mechanical and rheological properties was investigated, and found that increase in N.D leads to increased glass transition temperature, thermal stability and storage modulus.

### Key Words:

organogel,  
swelling, AMPS,  
mechanical properties,  
thermal properties

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [marandi@kia.ac.ir](mailto:marandi@kia.ac.ir)

# تهیه الکوزل بر پایه ۲-آکریل آمیدو - ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید و بررسی اثر درجه خنثی سازی بر رفتار تورمی، گرمایی و مکانیکی آن

غلام باقری مرندی\*<sup>۱</sup>، آزاده عزیزی<sup>۱</sup>، کوروش کبیری<sup>۲</sup>، محمد جلال ظهوریان مهر<sup>۲</sup>، حسین بوهندی<sup>۲</sup>

۱ - کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۱۳-۳۱۴۸۵

۲ - تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۸۱۰/۱۹، پذیرش: ۸۹/۲/۲۸

## چکیده

ژل‌های آلی پلیمری شبکه‌ای در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند. ژل‌کننده حلال‌های آلی به طور عمومی بر پایه ترکیبات کوچک مولکول یا درخت‌سان تهیه می‌شوند. در این پژوهش، ژل آلی جاذب الک از راه واکنش پلیمرشدن شبکه‌ای با استفاده از مونومر آکریلی سولفون دار به نام ۲-آکریل آمیدو - ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) تهیه شد. پلی اتیلن گلیکول دی آکریلات و آمونیوم پرسولفات به ترتیب به عنوان شبکه‌ساز و آغازگر گرمایی استفاده شدند. قدرت جذب با خنثی کردن گروه‌های اسیدی در ابرجاذب‌ها افزایش می‌یابد. اثر درجه خنثی‌سازی بر افزایش قدرت جذب الک‌های بر پایه AMPS مطالعه شد. نتایج نشان می‌دهد، قدرت جذب الک و آب به شکل غیرمنتظره با افزایش درجه خنثی‌سازی در ژل‌های تهیه شده کاهش می‌یابد. اثر درجه خنثی‌سازی بر خواص گرمایی، ریولوژیکی و مکانیکی ژل‌ها نیز بررسی شد. طبق نتایج، افزایش درجه خنثی‌سازی سبب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای، پایداری گرمایی و افزایش مدول ذخیره ژل‌ها می‌شود.

### واژه‌های کلیدی

ژل آلی،

تورم، AMPS،

خواص مکانیکی،

خواص گرمایی

\*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

## مقدمه

ژل‌ها به دو گروه هیدروژل و ژل آلی [۱] دسته‌بندی می‌شوند. هیدروژل‌ها، ژل‌های شبکه‌ای شده هستند که قابلیت جذب آب و محلول‌های آبی را دارند. ژل‌های آلی نیز ژل‌های جاذب حلال‌های آلی هستند که الکوژل‌ها (ژل‌های جاذب الکل) زیر مجموعه این گروه‌اند. ژل‌های آلی به چند دسته تقسیم می‌شوند: موادی با وزن مولکولی کم [۲،۳]، ساختارهای درخت‌سان [۴،۵] و ترکیباتی با وزن مولکولی زیاد مثل پلیمرها [۶]. ژل‌های آلی پلیمری به دو نوع فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند [۱]. برهم‌کنش‌های بین مولکولی مانند نیروی واندروالس، برهم‌کنش الکتروستاتیک و پیوند هیدروژنی در ژل‌های آلی فیزیکی نقش دارند. برهم‌کنش‌های کشسان در شبکه پلیمری ژل‌های آلی شیمیایی مهم‌تر هستند [۱].

مطالعات متعددی برای سنتز، شناسایی و کاربرد ژل‌های آلی در سال‌های اخیر گزارش شده است [۷،۸]. از کاربردهای این مواد می‌توان به رهایش کنترل شده دارو [۱] یا عطر [۹،۱۰] اشاره کرد. الکوژل‌ها برای گرم کردن و پختن به کار می‌روند [۱۱]. الکوژل‌ها در مصارف بهداشتی مانند ژل‌های ضد عفونی و برای شست و شو نیز کاربرد دارند [۱۲].

اخیراً چند مطالعه برای تهیه ژل‌های آلی پلیمری شبکه‌ای گزارش شده است [۱۱-۱۳]. ژل آلی جاذب اتانول بر پایه پلی‌آکرلیک اسید تهیه شده‌اند که با کاتیون‌های فلزی نظیر کادمیم و روی شبکه‌ای می‌شوند. ژل آلی حاصل قابلیت جذب بسیار زیاد اتانول تا ۱۵۹ g/g را دارد [۱۲]. ژل آلی پلیمری بر پایه اکتادسیل آکریلات و یک کومونومر آنیونی تهیه شده با شبکه ساز اتیلن گلیکول دی‌آکریلات قابلیت جذب حلال‌های غیرقطبی نظیر تولوئن را دارد. در این ژل آلی، کومونومر آنیونی به علت قابلیت تفکیک‌پذیری سبب افزایش قدرت جذب در حلال‌های غیرقطبی شده است [۱۳].

در مطالعه دیگری، ژل آلی بر پایه AMPS و آکرلیک اسید به روش پلیمر شدن در محلول تهیه شده و خواص تورمی ژل‌های آلی حاصل در الکل‌های کوچک مولکول بررسی شده است. از عوامل مهم در جذب الکل، وجود یون‌های آزاد، ثابت دی‌الکتریک الکل، نسبت گروه‌های هیدروکسیل به کربن و گرانیوی الکل است. افزایش درصد AMPS در ساختار کوپلیمر سبب افزایش قدرت جذب ژل‌های حاصل می‌شود و بین ۶ تا ۴۱ درصد در ساختار این الکوژل‌ها استفاده شده است [۱۱].

ژل‌های آلی به طور عمومی بر پایه مواد کوچک مولکول یا درخت‌سان تهیه می‌شوند. به تازگی تهیه ژل‌های آلی بر پایه پلیمرهای شبکه‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند که هیچ یک بر پایه هموپلیمر AMPS نبوده است [۱۱-۱۳]. در مقاله اخیر مشخص شده است، افزایش درصد

AMPS سبب ازدیاد قدرت جذب الکل در کوپلیمرهای آن با آکرلیک اسید می‌شود [۱۳]. بنابراین انتظار می‌رود، با تهیه شبکه هموپلیمری آن، نمونه‌هایی با جذب الکل زیاد به دست آید. AMPS اسیدی قوی است که خاصیت تفکیک‌پذیری در حلال آلی را دارد [۱۱].

لازم به ذکر است، پلیمرهای شبکه‌ای آب‌دوست متداول نظیر پلی(سدیم آکریلات) و پلی(پتاسیم - آکریلات - آکریل آمید) قابلیت جذب حلال‌های آلی نظیر الکل را ندارند و در این نوع حلال‌ها تورم خود را از دست می‌دهند [۱۴]. به طور کلی، ژل‌های بر پایه AMPS به شکل کوپلیمر با سایر مونومرهای آکرلی نظیر آکریل آمید تهیه می‌شوند [۱۵]. در این پژوهش، ژل آلی شبکه‌ای بر پایه هموپلیمر AMPS به روش پلیمر شدن در محلول با استفاده از شبکه ساز بلندزنجیر تهیه شد. امکان تهیه هموپلیمرهای شبکه‌ای AMPS، که با شبکه ساز متداول متیلن بیس آکریل آمید شبکه‌ای شده‌اند، به دلیل عدم پایداری شبکه ساز هنگام خشک کردن وجود ندارد [۱۶]. شبکه سازهای بلندزنجیر هنگام گرمادهی تخریب نمی‌شوند [۱۶].

در این پژوهش، تهیه هموپلیمر AMPS با شبکه ساز بلندزنجیر انجام و اثر درجه خنثی سازی بر تورم در محیط‌های مختلف مانند حلال آلی، مخلوط آب - الکل و محیط‌های نمکی مطالعه شده است. خنثی سازی پلی‌الکترولیت‌ها به طور عمومی برای افزایش خاصیت غلظت‌دهندگی یا جذب آنها انجام می‌شود. به عنوان مثال، افزایش درجه خنثی سازی پلی(سدیم آکریلات) سبب افزایش تورم تا درجه خنثی سازی ۷۵ درصد می‌شود [۱۷]. اثر درجه خنثی سازی بر خواص گرمایی و مکانیکی ژل‌های حاصل نیز بررسی شده است.

## تجربی

## مواد

۲- آکریل آمیدو - ۲- متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) صنعتی از شرکت ویتای (هند) تهیه شده است. پلی اتیلن گلیکول دی‌آکریلات - 400 (PEGDA-400)، آمونیوم پرسولفات (APS) و پتاسیم هیدروکسید از شرکت Merck تهیه شدند.

## دستگاه‌ها

اندازه‌گیری‌های ریولوژیکی با استفاده از ریومتر نوسانی Paar-Physica مدل MCR300 در بسامد زاویه‌ای بین ۰/۱ تا ۱۰۰ Hz در دمای محیط انجام شد. ریومتری با استفاده از صفحات موازی با قطر ۲۵ mm و فاصله

و به مدت ۲ h اجازه داده شد تا در دمای محیط به طور کامل متورم شود. الکوژل متورم داخل کیسه چای ریخته و کمی زمان داده شد تا حلال آن خارج شود. سپس، کیسه چای توزین و مقدار تورم تعادلی طبق معادله (۱) محاسبه شد. خطای این روش اندازه گیری  $\pm 3/5\%$  است [۱۷]:

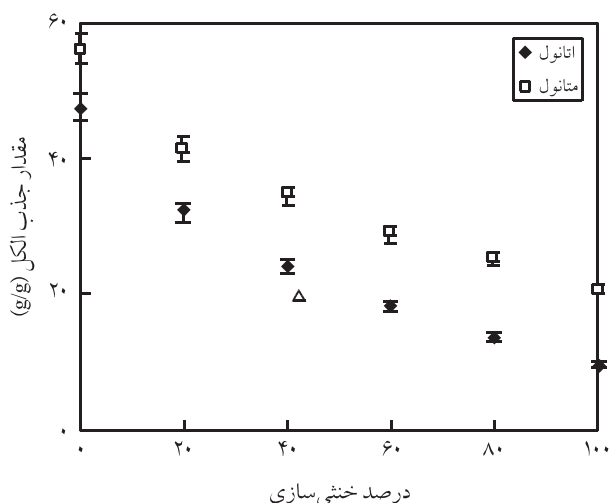
$$\text{تورم} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad (1)$$

$W_s$  و  $W_d$  به ترتیب وزن ژل متورم و وزن ژل خشک است. به منظور بررسی جذب آب در محلول های نمکی، محلول های ۰/۱۵ مولار از سدیم کلرید، کلسیم کلرید و آلومینیم کلرید تهیه و جذب آنها به روش یاد شده اندازه گیری می شود.

## نتایج و بحث

### اثر درجه خنثی سازی بر خواص تورمی

ظرفیت تورم PAMPS در اتانول و متانول بر حسب درجه خنثی سازی در شکل ۱ نشان داده شده است. PAMPS خنثی نشده قابلیت جذب ۵۶/۱ g/g متانول و ۴۷/۶ g/g اتانول را دارد. علت جذب الکل به وسیله این پلیمر شبکه ای به ساختار آن مرتبط است. گروه سولفونات قابلیت تفکیک و ایحاد یون های آزاد را در الکل هایی با ثابت دی الکتریک کمتر از آب دارد. خاصیت ابرجاذبی در یک ژل فقط در حالت مشارکت



شکل ۱ - مقدار جذب در الکل (اتانول و متانول) برای PAMPS با درصدهای مختلف خنثی سازی.

۳ mm انجام شد. روش تفصیلی بررسی خواص ریومتری ژل ها قبلاً گزارش شده است [۱۸]. تجزیه گرمائزنی (TGA) به وسیله دستگاه TGA-PL زیر جو  $N_2$  و با سرعت گرمادهی  $10^\circ C/min$  و تجزیه گرمایی - مکانیکی دینامیکی (DMTA) با استفاده از دستگاه Polymer Laboratories انجام شد. آزمایش در دمای بین  $25 - 250^\circ C$  با سرعت گرمادهی  $10^\circ C/min$  و بسامد ۱ Hz انجام شد. برای TGA و DMTA نمونه ها به حالت پودر و اندازه ذرات آن ۳۰-۱۰۰ mm بود.

## روش ها

### سنتز الکوژل

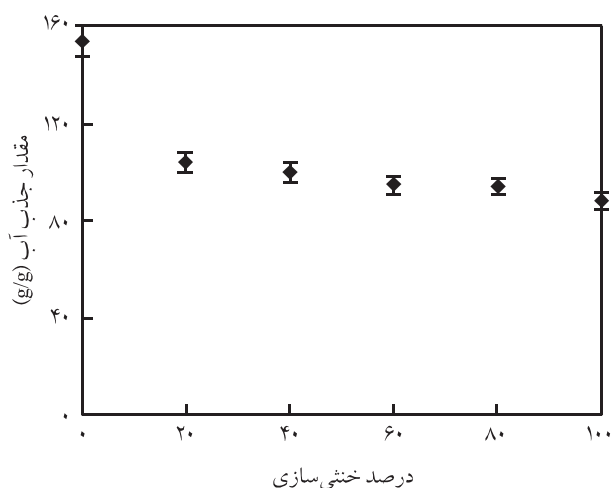
۵۱ g از AMPS در ۱۵ mL آب در یک بشر ۱۰۰ mL حل شد و در حمام یخ قرار گرفت. سپس، مونومر با استفاده از محلول پتاسیم هیدروکسید در غلظت های مختلف خنثی شد. جدول ۱ مقدار پتاسیم هیدروکسید استفاده شده در هر آزمایش و درجه خنثی سازی را نشان می دهد. محلول پتاسیم هیدروکسید قطره قطره به محلول مونومر اضافه شد تا از افزایش ناگهانی دما جلوگیری شود که باعث تبخیر شدن یا پلیمر شدن احتمالی می شود. پس از انجام واکنش خنثی سازی، ۰/۲ g PEGDA و ۰/۱ g AMPS، که به ترتیب در ۲ و ۱ mL آب حل شدند، در دمای محیط به محلول مونومر خنثی شده اضافه شدند. محلول تا  $70^\circ C$  گرم شد تا پلیمر شدن آغاز شود. گرانیوی محلول واکنش به تدریج با پیش رفت پلیمر شدن افزایش یافته و ژل شدن مشاهده شد. ژل حاصل به قطعات خیلی کوچک خرد شده و به مدت ۶ h در گرم خانه در دمای  $60^\circ C$  قرار داده شد تا خشک شده و سپس با آسیاب چکشی خرد و دانه بندی شود.

### اندازه گیری تورم

۰/۱ g از نمونه الکوژل سنتز شده با مش ۳۰-۱۰۰ mm به ۵۰ mL حلال (آب، الکل، مخلوط آب و الکل با درصد حجمی متفاوت از آب و الکل) اضافه

جدول ۱ - مقدار پتاسیم هیدروکسید استفاده شده و درصد خنثی سازی در هر نمونه.

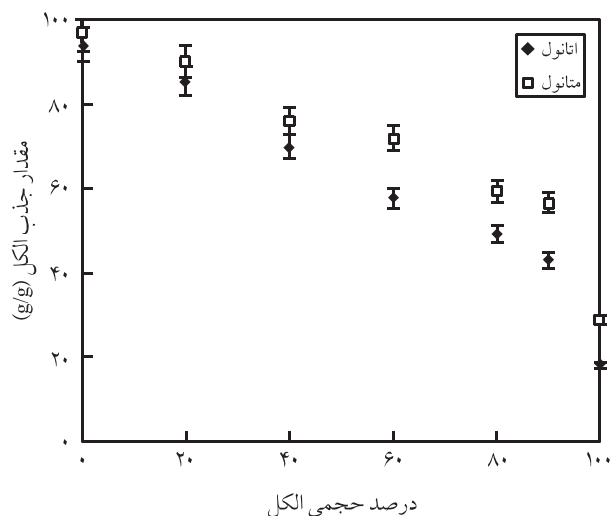
مقدار پتاسیم هیدروکسید در هر سنتز (g)	خنثی سازی (%)
-	۰
۰/۸	۲۰
۱/۶	۴۰
۲/۴	۶۰
۳/۱	۸۰
۳/۹	۱۰۰



شکل ۲ - مقدار جذب آب برای PAMPS با درصدهای مختلف خنثی سازی.

جفت شدن یون‌ها) برای این ژل خاص در حلال خوب (آب مقطر) وجود دارد. Fukuna گزارش کرده است، افزایش اندازه یون سبب افزایش احتمال جفت شدن یون‌ها در پلیمر سولفون دار بر پایه پلی استیرن می شود [۲۲]. در این پژوهش، روندی مشابه برای PAMPS مشاهده شد. تعویض یون  $H^+$  با  $K^+$  که حجم بیشتری دارد، سبب افزایش احتمال جفت شدن یون‌ها خواهد شد. اندازه بسیار کوچک یون  $H^+$  و تحرک زیاد آن سبب کاهش تمایل آن به جفت شدن حتی در حلال بد می شود.

شکل ۳ تورم را برای PAMPS، ۶۰ درصد خنثی شده در مخلوط‌های



شکل ۳ - مقدار جذب الکل در مخلوط اتانول و متانول برای PAMPS با ۶۰ درصد خنثی سازی.

داشتن برهم کنش های یونی ممکن است. یون های آزاد در فاز ژلی اختلاف فشار اسمزی بین فاز ژلی و فاز محلول ایجاد می کنند که سبب افزایش تورم می شود. پیوندهای هیدروژنی بین گروه های C-O و N-H آمیدی با الکل نیز در مقدار تورم کوزل مشارکت دارند. هرچند اهمیت وجود یون های آزاد در فرایند تورم به مراتب بیشتر از پیوندهای هیدروژنی است.

نمونه ها به منظور افزایش قدرت جذب در الکل خنثی شدند. انتظار می رفت، قدرت جذب با خنثی سازی و افزایش درجه خنثی سازی افزایش یابد، ولی بر خلاف انتظار نتیجه عکس مشاهده شد. نمونه خنثی نشده بیشترین جذب الکل را داشت و خنثی کردن سبب کاهش قدرت جذب الکل شد (شکل ۱). تورم نمونه ها در الکل به مقدار بیشتری با افزایش درجه خنثی سازی کاهش یافت. خنثی سازی کوزل فقط سبب تعویض یون  $H^+$  با  $K^+$  می شود. تفکیک پذیری با افزایش اندازه یون در ژل ها بیشتر می شود که قاعدتاً به علت افزایش اختلاف فشار اسمزی باید سبب افزایش تورم شود.

کاهش تورم با افزایش درجه خنثی سازی نشان می دهد، عامل دیگری هم باید در تورم کوزل PAMPS در محیط الکلی نقش داشته باشد. کاهش تورم با افزایش درجه خنثی سازی بر مبنای نظریه اوساوا - مانینگ قابل توجیه است [۱۹]. طبق این نظریه احتمال جفت شدن یون ها و تشکیل خوشه های یونی در پلیمرهای یونی وجود دارد. دو عامل کاهش ثابت دی الکتریک حلال و افزایش درجه یونی شدن سبب افزایش احتمال جفت شدن یون ها می شود. به عبارت دیگر، افزایش درجه خنثی سازی به منظور ساخت جاذب الکل نه تنها کمکی به افزایش درجه تورم نمی کند، بلکه سبب اتصال یون ها به هم می شود.

جفت شدن یون ها از دو راه باعث کاهش تورم می شوند، اول چگالی یون های آزاد در فاز ژلی کاهش می یابد که باعث کاهش اختلاف فشار اسمزی بین فاز ژلی و فاز حلال می شود. دوم تجمع یونی همانند نقاط شبکه ای عمل کرده و سبب افزایش چگالی اتصالات عرضی می شود که سبب کاهش تورم می شود [۲۰، ۲۱].

شکل ۲، اثر درجه خنثی سازی را بر تورم PAMPS در آب مقطر نشان می دهد. کاهش تورم در آب مقطر با افزایش درجه خنثی شدن مشاهده می شود. افت تورم در مقایسه با اتانول و متانول کمتر است. این مشاهده به علت بیشتر بودن ثابت دی الکتریک آب (۷۸۳) در مقایسه با متانول (۳۲/۶) و اتانول (۲۴/۶) است که سبب می شود، جفت شدن یون ها با شدت کمتری حاصل شود. جفت شدن یون ها حتی در حلال خوب (آب) برای PAMPS مشاهده می شود. اگر رفتار متداول پلی الکترولیتی برای ژل PAMPS صادق بود، تورم در آب مقطر با افزایش درجه خنثی سازی زیاد می شد. بر اساس این نتایج رفتار یونومری (تمایل به

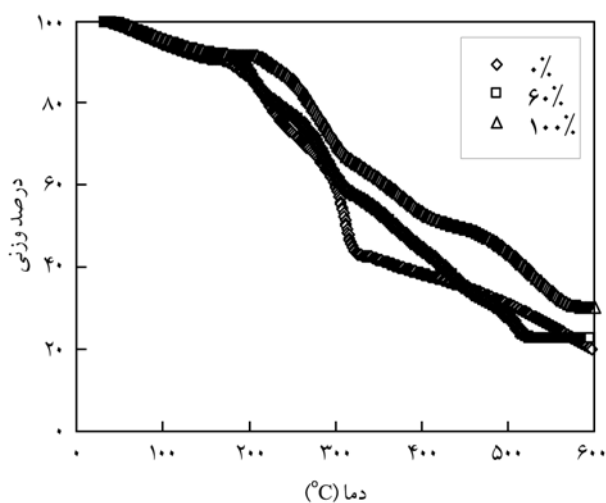
عرضی شده و در نتیجه قدرت جذب کاهش می یابد.

### خواص گرمایی - وزنی (TGA)

**شکل ۵** دمانگاشت گرماوزن سنجی را برای PAMPS با درجه های مختلف خنثی سازی نشان می دهد. خنثی سازی سبب افزایش مقاومت گرمایی می شود. به عنوان مثال، کاهش وزن در نمونه خنثی نشده و نمونه ۱۰۰ درصد خنثی شده در  $600^{\circ}\text{C}$  به ترتیب ۸۰ و ۶۹/۸ درصد است. اولین افت وزنی بین  $140^{\circ}\text{C}$ - $200^{\circ}\text{C}$  مربوط به خروج آب است. دومین افت وزنی بین  $320^{\circ}\text{C}$ - $180^{\circ}\text{C}$  مربوط به سولفون زدایی است. در مراحل اولیه در حدود  $220^{\circ}\text{C}$ ، گروه های سولفونیک اسید و پتاسیم سولفونات تخریب و ایجاد رادیکال می کنند. این رادیکال ها واکنش جذب هیدروژن از زنجیر پلیمر را انجام داده و  $\text{H}_2\text{SO}_3$  و  $\text{KHSO}_3$  تشکیل می شود. مولکول اسیدی  $\text{H}_2\text{SO}_3$  سبب تسریع تخریب گرمایی و کاهش مقاومت گرمایی نمونه خنثی نشده می شود. نمک معدنی مانند  $\text{K}_2\text{SO}_4$  در دمای بالاتر از  $400^{\circ}\text{C}$  ممکن است، هنگام تخریب تشکیل شود که سبب افزایش پایداری گرمایی نمونه خنثی شده در مقایسه با نمونه خنثی نشده می شود. نمک معدنی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  هنگام گرمادهی پلی سدیم استیرن سولفونات تشکیل می شود [۲۵].

### خواص مکانیکی - گرمایی دینامیکی (DMTA)

**شکل ۶** منحنی میرایی در برابر دما را بر حسب درجه خنثی سازی نشان می دهد. دمای انتقال شیشه ای نمونه خنثی نشده  $112^{\circ}\text{C}$  است. دمای انتقال شیشه ای در  $112^{\circ}\text{C}$  مربوط به زمینه پلیمری است. افزون بر این،



**شکل ۵** - نمودار تغییرات وزن PAMPS در برابر دما در نمونه های خنثی نشده، ۶۰٪ خنثی شده و کامل خنثی شده.

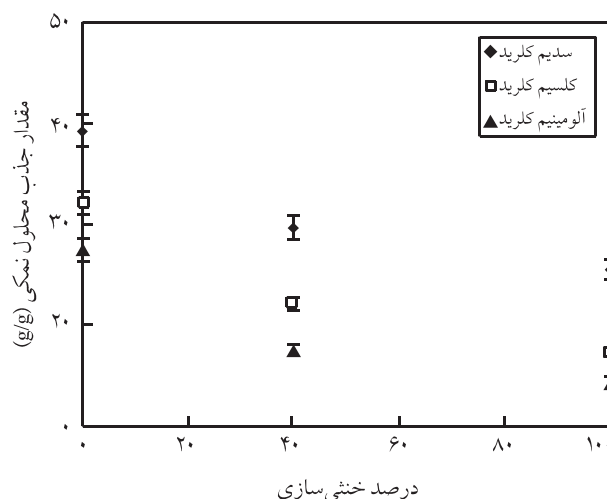
آب و الکل نشان می دهد. تورم با افزایش درصد حجمی الکل کمتر می شود که علت آن کاهش ثابت دی الکتریک محیط تورم با افزایش درصد حجمی الکل است. تورم الکوزل در متانول و مخلوط آب و متانول بیشتر از اتانول است که علت آن زیاد بودن ثابت دی الکتریک متانول در مقایسه با اتانول است [۲۳]. قدرت تفکیک پذیری گروه سولفونات با کاهش ثابت دی الکتریک محیط تورم کاسته شده و بنابراین کاهش چگالی یون های آزاد در فاز ژلی باعث کاهش تورم در حلال هایی با ثابت دی الکتریک کمتر می شود.

### خواص تورمی در محلول های نمکی

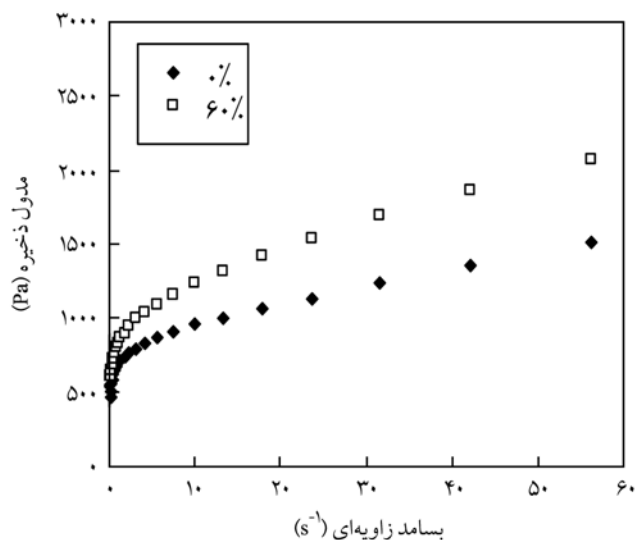
مقدار جذب در محلول های نمکی ۰/۱۵ مولار بر حسب درجه خنثی سازی در **شکل ۴** نشان داده شده است. افزایش درجه خنثی سازی و ظرفیت محلول نمکی باعث کاهش تورم ژل PAMPS می شود. بار و غلظت محلول نمکی از عوامل مؤثر بر قدرت جذب در محلول های نمکی هستند [۲۴]. در این مطالعه، غلظت محلول های نمکی یکسان انتخاب شده ولی بار کاتیون ها یا به عبارتی قدرت یونی محلول ها با هم فرق دارند (سدیم کلرید، کلسیم کلرید و آلومینیم کلرید). کمترین مقدار کاهش تورم در محلول نمک تک ظرفیتی مشاهده شد. افزایش ظرفیت محلول نمکی به دو دلیل زیر باعث کاهش تورم می شود:

- کاهش اختلاف فشار اسمزی بین فاز ژل و محلول در اثر افزایش قدرت یونی محلول و

- انجام واکنش های شبکه سازی یونی بین گروه سولفونات و کاتیون های کلسیم یا آلومینیم است که سبب افزایش چگالی اتصالات



**شکل ۴** - مقدار جذب PAMPS در محلول های نمکی (۰/۱۵ مولار) مختلف.



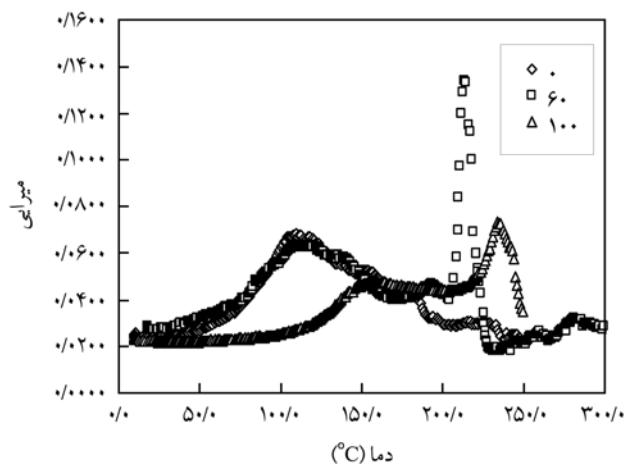
شکل ۸ - مدول ذخیره بر حسب بسامد زاویه ای برای PAMPS در نمونه بدون خنثی سازی و نمونه ۶۰ درصد خنثی شده.

نشان می دهد. مدول با افزایش درجه خنثی سازی افزایش می یابد که به علت ازدیاد تعداد تجمع یونی با افزایش درجه خنثی شدن است. مدول که ارتباط مستقیمی با چگالی اتصال های عرضی دارد، با ازدیاد تجمع یونی افزایش می یابد [۱۸].

### خواص ریولوژیکی

**شکل ۸** مدول ذخیره بر حسب بسامد زاویه ای را برای نمونه خنثی نشده و نمونه ۶۰ درصد خنثی شده نشان می دهد. مدول ذخیره با خنثی کردن نمونه افزایش می یابد. تجمع جفت یون ها تشکیل خوشه های یونی را می دهند. خوشه های یونی همانند نقاط شبکه ای عمل کرده و باعث افزایش چگالی اتصال های عرضی می شود. مدول ذخیره با چگالی اتصال های عرضی رابطه مستقیم دارد [۱۸]. افزایش مدول ذخیره در نمونه خنثی شده به علت افزایش چگالی اتصال های عرضی ناشی از تجمع یونی است. رفتار مشابهی از اندازه گیری مدول از تجزیه مکانیکی - گرمایی مشاهده شد. لازم به ذکر است، مدول در حالت خشک و متورم به ترتیب در آزمون مکانیکی - گرمایی دینامیکی و ریولوژی اندازه گیری می شود.

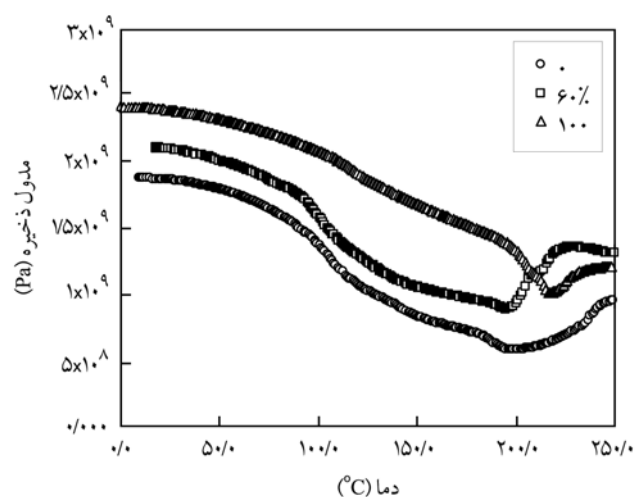
افزایش مدول نمونه ها با افزایش بسامد زاویه ای به پدیده آسایش زنجیرهای پلیمری در اثر تنش وارد شده مربوط می شود. افزایش بسامد سبب می شود که زنجیرهای پلیمری فرصت آسایش را بر اثر تنش وارد شده نداشته باشند، در نتیجه مدول ذخیره افزایش می یابد.



شکل ۶ - منحنی میرایی در برابر دما بر حسب درجه خنثی سازی در ژل PAMPS.

انتقال دیگر در  $214^{\circ}\text{C}$  مشاهده می شود که مربوط به خوشه های یونی است. دمای انتقال شیشه ای زمینه پلیمری و خوشه های یونی تا  $153^{\circ}\text{C}$  و  $235^{\circ}\text{C}$  با افزایش درجه خنثی سازی به ۱۰۰ درصد افزایش می یابد. تشکیل خوشه در پلیمر یا کopolymerهایی که حاوی گروه های یونی هستند، نظیر پلی (استیرن - سدیم آکریلات) گزارش شده است. دمای انتقال شیشه ای خوشه های یونی با افزایش درصد مونومر یونی (سدیم آکریلات) افزایش می یابد [۲۶]. سطح زیر پیک منحنی میرایی با افزایش درصد خنثی سازی کاهش می یابد. تجمع یونی مثل نقاط شبکه ای عمل کرده و باعث کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری شده در نتیجه قابلیت اتلاف انرژی کاهش می یابد.

**شکل ۷** مدول ذخیره ژل PAMPS را بر حسب درجه خنثی سازی



شکل ۷ - تغییرات مدول ذخیره با دما بر حسب درصد خنثی سازی در ژل PAMPS.

## نتیجه گیری

متانول در مقایسه با اتانول). نمونه های تهیه شده دارای دو دمای انتقال شیشه ای هستند که مربوط به زمینه و خوشه های یونی است. مقاومت گرمایی با افزایش درجه خنثی سازی افزایش می یابد. تشکیل نمک معدنی هنگام تخریب دلیل احتمالی برای افزایش مقاومت گرمایی نمونه خنثی شده در مقایسه با نمونه خنثی نشده است. دمای انتقال شیشه ای زمینه پلیمری با افزایش درجه خنثی سازی افزایش می یابد، در نتیجه دیرتر تخریب می شود. هم چنین، دمای انتقال شیشه ای با افزایش خوشه های یونی افزایش می یابد، این تجمع یونی مثل نقاط شبکه ای عمل کرده و باعث کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری شده در نتیجه قابلیت اتلاف انرژی کاهش می یابد. مدول ذخیره با ازدیاد درجه خنثی سازی افزایش می یابد. تجمع یونی که نقش شبکه سازی را دارند با ازدیاد درجه خنثی شدن افزایش می یابد، در نتیجه مدول که ارتباط مستقیم با چگالی اتصال های عرضی دارد، افزایش می یابد.

نتایج به دست آمده نشان می دهد، الکوژل تهیه شده در این پژوهش به دلیل داشتن گروه سولفون و قدرت تفکیک پذیری آن در حلال های با ثابت دی الکتریک کم، قابلیت جذب متانول و اتانول و قابلیت استفاده در مصارف صنعتی، بهداشتی و دارویی را دارد. خنثی سازی پلی الکترولیت ها به طور عمومی برای افزایش خاصیت غلظت دهندگی با جذب آنها انجام می شود. قدرت جذب الکوژل PAMPS پس از خنثی سازی کاهش می یابد. خوشه های یونی تشکیل شده پس از خنثی سازی مانند نقاط شبکه ای عمل کرده و سبب کاهش چگالی یون های آزاد در فاز ژل و افزایش چگالی اتصال های عرضی می شوند. ثابت دی الکتریک عامل مهم در قدرت جذب الکل یک ژل آلی یونی است. تفکیک پذیری گروه های یونی با افزایش ثابت دی الکتریک حلال بیشتر شده که سبب افزایش جذب الکل می شود (بیشتر بودن جذب در

## مراجع

- Vintiloiu A. and Christophe Leroux J., Organogels and their Use in Drug Delivery - A Review, *J. Control. Rel.*, **125**, 179-192, 2008.
- Abdallah D.J. and Weiss R.G., The Quest for the Simplest Possible Organogelators and Some Properties of their Organogels, *J. Braz. Chem. Soc.*, **11**, 209-218, 2000.
- George M., Luo C., Wang C., Carretti E., Dei L., and Weiss R.G., Biological and Synthetic Polymer Networks and Gels, *Macromolecular Sym.*, **227**, 173-182, 2005.
- Li Y., Wang T., and Liu M., Ultrasound Induced Formation of Organogel from a Glutamic Dendron, *Tetrahedron*, **63**, 7468-7473, 2007.
- Palui G., Garai A., Nanda J., Nandi A.K., and Banerjee A., Organogels from Different Self-assembling New Dendritic Peptides: Morphology, Rheology, and Structural Investigations, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 1249-1256, 2010.
- Rogers M.A., Wright A.J., and Marangoni A.G., Nanostructuring Fiber Morphology and Solvent Inclusions in 12-Hydroxystearic Acid 1 Canola Oil Organogels, *Current Opinion Colloid Int. Sci.*, **14**, 33-42, 2009.
- Abdallah D.J. and Weiss R.G., Organogels and Low Molecular Mass Organic Gelators, *Adv. Mater.*, **12**, 1237-1247, 2000.
- Li Y., Wang T. and Liu M., Ultrasound Induced Formation of Organogel from a Glutamic Dendron, *Tetrahedron*, **63**, 7468-7473, 2007.
- Markovic N., Ginic-Markovic M., and Dutta N.K., Mechanism of Solvent Entrapment Within the Network Scaffolding in Organogels: Thermodynamic and Kinetic Investigations, *Polym. Int.*, **52**, 1095-1107, 2003.
- Hughes N.E., Marangoni A.G., Wright A.J., Rogers M.A., and Rush J.W.E., Potential Food Applications of Edible Oil Organogels, *Trends Food Sci. Technol.*, **20**, 470-480, 2009.
- Kabiri K., Zohurian-Mehr M.J., Mirzadeh H., and Kheirabadi M., Solvent-, Ion- and pH-Specific Swelling of Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) Superabsorbing Gels, *J. Polym. Res.*, **17**, 203-212, 2010.
- Ono T., Sugimoto T., Shinkai S., and Sada A., Lipophilic Polyelectrolyte Gels as Superabsorbent Polymers for Nonpolar Organic Solvent, *Nature Mater.*, **6**, 429-433, 2007.
- Zhao Q. and Liu C., Synthesis and Characterization Superabsorbent-Ethanol Polyacrylic Acid Gels, *Polym. Sci.*, **105**, 3458-3461, 2007.
- Chen J. and Shen J., Swelling Behaviors of Polyacrylate Superabsorbent in the Mixtures of Water and Hydrophilic Solvents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1331-1338, 2000.
- Liu Y., Xie J.J., Zhu M.F., and Zhang X.Y., A Study of the Syn-



- thesis and Properties of AM/AMPS Copolymer as Superabsorbent, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 1074-1078, 2004.
16. Kabiri K., Mirzadeh H., and Zohuriaan-Mehr M.J., Undesirable Effects of Heating on Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3420-3430, 2008.
  17. Zohuriaan-Mehr M.J. and Kabiri K, Superabsorbent Polymer Materials: A Review, *Iran. Polym. J.*, **17**, 451-477, 2008.
  18. Ramazani-Harandi M.J., Zohurian-Mehr M.J., Yousefi A.A., Ershad-Langeroudi A., and Kabiri K., Rheological Determination of Swollen Gel Strength of Superabsorbent Polymer Hydrogels, *Polym. Test.*, **25**, 470-474, 2006.
  19. Nishiyama Y. and Satoh M., Solvent and Counterion-specific Swelling Behavior of Poly (acrylic acid) Gels, *J. Polym. Sci.*, **38**, 2791-2800, 2000.
  20. Khokhlov A.R. and Kramarenko E., Polyelectrolyte/Ionomer Behavior in Polymer Gel Collapse, *Macromol. Theory Simu.*, **3**, 45-49, 1994.
  21. Khokhlov A.R. and Kramarenko E., Weakly Charged Polyelectrolytes: Collapse Induced by Extra Ionization, *Macromolecules*, **29**, 681-685, 1996.
  22. Fukuna Y., Hayashi M., and Satoh M., Specific Swelling Behaviors of Alkali-Metal Poly(styrene sulfonate) Gels in Aqueous Solvent Mixtures, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **45**, 1166-1175, 2007.
  23. Mayer U., Gutmann V., and Gerger W., The Acceptor Number- A Quantitative Empirical Parameter for the Electrophilic Properties of Solvents, *Monatshfte Fur Chemie*, **106**, 1235-1257, 1975.
  24. Lee W.F. and Hsu C.H., Superabsorbent Polymeric Material. V. Synthesis and Swelling Behavior of Sodium Acrylate and Sodium 2-Acrylamido-2-Methyl Propane Sulfonate Copolymeric Gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 229-237, 1998.
  25. Jiang D.D., Yao Q., Mckinney M.A., and Wilkie C.A., TGA/FTIR Studies on the Thermal Degradation of some Polymeric Sulfonic and Phosphonic Acids and their Sodium Salts, *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 423-434, 1999.
  26. Kim J.S., Wu G., and Eisenberg A., Viscoelastic Properties of Poly(styrene-co-acrylate) and Poly(vinylcyclohexane-co-acrylate) ionomers, *Macromolecules*, **27**, 814-824, 1994.