

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

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

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),

Vol. 33, No. 5, 445-458

December 2020- January 2021

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1766

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

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

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

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

Received: 15 May 2020, accepted: 28 September 2020

ABSTRACT

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

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

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

Keywords:

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

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: n.bahri@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

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

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

فاطمه ملکوتی‌خواه^۱، سید امین میرمحمدی^۲، جواد مختاری^۱، محمد عطایی^۳، سماحه سجادی^۴، نعیمه بحری لاله^{۵*}

- ۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، کد پستی ۱۴۷۷۸۹۳۸۵۵
 ۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۳۱۸۵-۷۶۸
 تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵:
 ۳- پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر، ۴- پژوهشکده پتروشیمی، گروه تبدیل گاز، ۵- پژوهشکده مهندسی، گروه مهندسی پلیمریزاسیون

دریافت: ۱۳۹۹/۲/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۹/۷/۷

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۵،

صفحه ۴۵۸-۴۴۵، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1766

چکیده

فرضیه: طراحی و تولید محلول‌های دارای پلی(اتیلن گلیکول) و سیلیکسکویی اکسان اولیگومری چندوجهی (POSS)، با قابلیت شبکه‌ای شدن درجا، روش ساده و مقرون به‌صرفه‌ای برای تولید نانوکامپوزیت‌های هیبریدی به‌منظور بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پلی(اتیلن گلیکول) زیست‌تخریب‌پذیر است.

روش‌ها: نخست، نانوذرات POSS با آکریلویل کلرید عمل‌آوری و نانوپودر POSS-AC تهیه شد. در واکنشی دیگر، پلی(اتیلن گلیکول) با فوماریل کلرید برای تهیه پلی(اتیلن گلیکول) فومارات (PEGF) وارد واکنش پلیمر شدن تراکمی شد. درستی واکنش‌های انجام‌شده با آزمون‌های FTIR و GPC تأیید شد. از پراکنش ۱ و ۲٪ وزنی POSS-AC در PEGF، در مجاورت ۱۰٪ رقیق‌کننده N-وینیل پیرولیدون (NVP) و در نبود آن نمونه‌های مختلفی فرمول‌بندی شدند. سپس، نمونه‌ها برای پخت با نور آبی در مجاورت کامفورکینون به‌عنوان نورآغازگر و N,N-دی‌متیل‌آمینواتیل متاکریلات به‌عنوان شتاب‌دهنده قرار گرفتند. پس از تهیه نانوکامپوزیت‌های مدنظر، اثر وجود و مقدار نانوذرات POSS وجود رقیق‌کننده و زمان پخت بر کیفیت پراکنش نانوذرات با آزمون‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)، تورم تعادلی، کشش، گرم‌وزن‌سنجی (TGA) و تجزیه گرمایی دینامیکی-مکانیکی (DMA) بررسی شد.

یافته‌ها: در الگوی XRD نانوکامپوزیت، هیچ پیک تیزی دیده نشد که حاکی از انبوهش نانوذرات باشد. عکس‌های TEM پراکنش مناسب نانوذرات را با اندازه ذرات در محدوده ۵۰-۱۰ nm تأیید کرد. نتایج آزمون‌ها نشان داد، وجود نانوذرات و رقیق‌کننده موجب افزایش T_g از ۱۶°C- در نمونه PEGF پخت‌شده تا ۱۳- تا ۳°C- افزایش مقدار ژل از ۴۵٪ تا ۸۴-۶۲٪ افزایش مدول نخیره از ۱/۶ GPa تا ۲/۲-۳/۳ GPa، افزایش بیشینه دمای تخریب از ۳۹۵°C تا ۴۳۲-۴۰۸°C و مدول یانگ از ۰/۴۶ MPa تا ۱/۲-۱/۶ MPa شد. به‌طور خلاصه، نانوکامپوزیت طراحی‌شده در این مطالعه با خواص مکانیکی خوبی و پخت سریع نشان داد که می‌تواند گزینه مناسبی برای استفاده در کاربردهای زیستی و مهندسی بافت باشد.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

n.bahri@ippi.ac.ir

واژه‌های کلیدی

زیست‌تخریب‌پذیر،

رزین،

نانوکامپوزیت،

نورپخت‌پذیر،

پلی(اتیلن گلیکول)

مقدمه

استفاده از پلیمرها و نانو هیبریدهای زیست تخریب پذیر با قابلیت شبکه‌ای شدن درجا در کاربردهای مهندسی بافت گسترش چشمگیری در دهه‌های گذشته داشته است [۳-۱]. تزریق پلیمر مایع یا نانو هیبرید مایع به همراه سلول یا دارو به داخل بدن، مهم‌ترین هدف در ساخت پلیمرها یا آمیزه‌های شبکه‌ای شدنی درجاست که هنگام تغییر حالت به جامد شبکه‌ای، شکل دلخواه را می‌پذیرند [۴-۶]. با توجه به خاصیت زیست‌سازگاری و زیست تخریب پذیری این مواد و قابلیت تزریق از مجراهای بسیار باریک، این مواد جایگزین کاشینه‌های قدیمی شده‌اند [۷،۸].

پلیمرهای غیراشباع بر پایه فومارات مانند پلی (کاپرولاکتون فومارات)، پلی (پروپیلن فومارات)، پلی (پروپیلن گلیکول فومارات)، پلی (بوتادیان فومارات)، پلی (اتیلن گلیکول فومارات) و مانند اینها به عنوان پلیمرهای تزریق‌شدنی زیست تخریب پذیر شناخته شده‌اند [۹،۱۰]. این پلیمرها قابلیت پخت با نور را دارند و در کاربردهای زیستی و مهندسی بافت جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده‌اند [۱۱،۱۲]. از میان این پلیمرها، پلی‌اترهای غیراشباع مانند پلی (اتیلن گلیکول فومارات) (PEGF)، به دلیل جریان پذیری مناسب در حالت مایع، قابلیت چشمگیری در تشکیل شبکه‌های سه بعدی در دمای معمولی و خواص قابل قبول پس از پخت، جایگاه ویژه‌تری دارند [۱۳،۱۴].

از روش‌های متفاوتی برای پخت این پلیمرها استفاده می‌شود که شامل روش‌های تابشی مانند پخت با نور و روش‌های شیمیایی مانند استفاده از آغازگرهای گرمایی یا اکسایشی-کاهشی هستند. از این میان، پخت شروع شده با نور روش غیرسمی، کنترل شده و مؤثری است که در دماهای کم به کار گرفته می‌شود [۱۵].

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

ایجاد پیوند شیمیایی میان POSS و پلیمرآلی، مقدار جدایی فاز ماکروسکوپی را به حداقل می‌رساند. اثر نانوذراتی که با اختلاط فیزیکی وارد ساختار ماتریس پلیمری می‌شوند به برهم‌کنش مطلوب میان گروه‌های عاملی موجود روی نانوذرات و ماتریس پلیمری وابسته است. این برهم‌کنش مطلوب به پراکنش یکنواخت نانوذرات در ماتریس پلیمری منجر می‌شود و می‌تواند به بهبود خواص فیزیکی کمک کند. ویژگی‌های منحصر به فرد این مواد موجب کاربرد گسترده و متنوع آن‌ها در زمینه‌هایی مانند مهندسی بافت و زیست‌داروها شده است [۱۹،۲۰]. میرمحمدی و همکاران [۲۱] نانو هیبرید POSS با پلی‌بوتادیان‌دی‌ال با قابلیت تزریق و شبکه‌ای شدن درجا را تهیه و ارزیابی کردند. آن‌ها نشان دادند، نانوذرات POSS افزون بر بهبود خواص مکانیکی و گرمایی، زیست‌سازگاری محصول را نیز افزایش می‌دهند

در کار دیگر همین گروه، آن‌ها رزین‌های تزریق‌شدنی دارای POSS و پلی (اتیلن گلیکول) گلیسیدیل متاکریلات را تهیه و با نور آبی پخت کردند. مشابه با کار پیشین، POSS موجب بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و زیست‌سازگاری نمونه‌ها شد [۶]. کامپوزیت‌های پلی (اتیلن گلیکول)-POSS با کopolymer شدن اجزای متشکل تهیه و به عنوان رزین تزریق‌پذیر شبکه‌ای شدنی درجا در سیمان‌های استخوانی بررسی شدند. نتایج نشان داد، نانو کامپوزیت‌های تهیه شده گزینه مناسبی برای تجاری شدن در کاربرد مدنظر هستند [۲۲]. با وجود مطالعات فراوان درباره رزین‌های پخت شده پلی (اتیلن گلیکول) و کامپوزیت‌های آن، اثر نانوذرات POSS بر خواص نهایی محصول استفاده از گروه عاملی مشابه روی نانوذرات و PEG هنوز بررسی نشده که در پژوهش حاضر مدنظر بوده است. گفتنی است، پلی (اتیلن گلیکول) به دلیل ماهیت زیست‌سازگار آن انتخاب شده است. همچنین سعی شد، با طراحی گروه عاملی مناسب و مشابه روی نانوذرات POSS و رزین پخت‌شونده، پیوند شیمیایی میان این دو برقرار شود که موجب بهبود خواص می‌شود. در واقع، نوآوری این پژوهش نحوه تهیه POSS و پلی (اتیلن گلیکول) زیست‌سازگار و بررسی نحوه اثر رقیق‌کننده بر خواص نهایی نمونه است. در این پژوهش سعی شد، اثر سه عامل مقدار نانوذرات، وجود رقیق‌کننده و زمان پخت بر نانو هیبرید پلی (اتیلن گلیکول) فومارات-سیلیسکوبی اکسان اولیگومری چندوجهی با قابلیت شبکه‌ای شدن درجا، بررسی شود. بدین منظور، پلی (اتیلن گلیکول) فومارات و مقدارهای مختلف وزنی از نانوذرات سیلیسکوبی اکسان اولیگومری چندوجهی اصلاح شده با آکریلوئیل کلرید به همراه رقیق‌کننده که رزین مایع است، با نور آبی شبکه‌ای شده و خواص آن بررسی شده است.

تجربیه

(TGA) مدل TGA/DSC1 ساخت شرکت سوئیسی Mettler Toledo استفاده شد. آزمون در محدوده دمایی $25-600^{\circ}\text{C}$ و جو نیتروژن با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شد.

مواد

پلی(اتیلن گلیکول) استفاده شده در این پژوهش با چگالی $1.13 \text{ g}/\text{cm}^3$ ، وزن مولکولی $600 \text{ g}/\text{mol}$ و دمای ذوب $17-22^{\circ}\text{C}$ ساخت شرکت Merck آلمان بود. نانوذرات ترانس سیکلو هگزان دی-ال-ایزوبوتیل POSS از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. فوماریل کلرید، کامفورکینون به عنوان آغازگر نور مرئی، تتراهیدرو فوران، دی کلرومتان، N-وینیل پیرولیدون، آکریلوئیل کلرید و پروپیلن اکسید از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. N,N-دی متیل آمینواتیل متاکریلات استری غیراشباع کربوکسیلیک اسید با فرمول مولکولی $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ و وزن مولکولی $157/21 \text{ g}/\text{mol}$ محصول شرکت Merck آلمان بود که به عنوان شتاب دهنده استفاده شد.

دستگاه‌ها

طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Nicolet IS5 ساخت آمریکا برای شناسایی نانوذرات POSS اصلاح شده و نیز پلی(اتیلن گلیکول) فومارت تهیه شده استفاده شد. برای اندازه‌گیری وزن مولکولی عددی، وزنی و توزیع وزن مولکولی PEGF و پلی(اتیلن گلیکول) اولیه از سوانگار ژل تراوشی (GPC) مدل Agilent 1100 ساخت شرکت Chromatopac انگلستان استفاده شد. از حلال THF برای کالیبره کردن و پلی استیرن استفاده شد. پراش سنج پرتو X (XRD) ساخت شرکت SIEMENS، مدل D-5000 Diffractometer با منبع تابش FeKa، ولتاژ 35 kV و شدت جریان 25 mA به کار گرفته شد. الگوهای پراش XRD در محدوده زاویه تابش و بازتاب 2θ برابر $5-70^{\circ}$ اندازه‌گیری شد.

خواص گرانشی و کشسانی نمونه‌ها با آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی (DMTA) بررسی شد. دستگاه استفاده شده در این پژوهش EXTAR6000 ساخت شرکت Seiko ژاپن بود. نمونه‌ها با اندازه $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ برش داده شده و با بسامد 1 Hz و سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای 100°C تا دمای 150°C گرما داده شدند. میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Carl-Zeiss-EM10C با قدرت 10 kV ساخت آلمان برای بررسی شکل‌شناسی نمونه‌ها به کار گرفته شد. نمونه‌ها پیش از بررسی با لایه‌ای از جنس طلا پوشش‌دهی شدند. خواص مکانیکی نمونه‌ها با دستگاه کشش مدل STM-150 ساخت شرکت ایرانی طراحی و مهندسی سنتام انجام شد. ابعاد نمونه‌ها $10 \times 40 \times 1 \text{ mm}$ و سرعت کشش $5 \text{ mm}/\text{min}$ بود. برای بررسی پایداری گرمایی نمونه‌های شبکه‌ای شده از گرماوزن‌سنج

روش‌ها

اصلاح نانوذرات POSS برای تهیه POSS-AC

اصلاح نانوذرات POSS با آکریلوئیل کلرید طبق روش بیان شده در مرجع ۶ انجام شد. 1 g نانوذرات (0.01 mol و معادل 0.02 mol گروه هیدروکسیل) به همراه 0.16 mL (0.2 mmol) آکریلوئیل کلرید و 0.2 g (0.4 mmol) پروپیلن اکسید در حلال دی کلرومتان داخل بالن 100 mL ریخته شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. هم‌زمان گاز نیتروژن از محلول عبور داده شد تا هیدروکلریک اسید تولیدی را از محیط واکنش خارج کند. این واکنش به مدت 8 h ادامه یافت. سپس، مخلوط از روی کاغذ صافی عبور داده شد و رسوب نانوذرات مدنظر جداسازی شد که همان POSS اصلاح شده بود. رسوب با سود 0.1 N و کلروفورم شسته و برای انجام مراحل بعد در دمای 100°C درون گرم‌خانه خلأ خشک شد.

تهیه پلی(اتیلن گلیکول) فومارات (PEGF)

برای تهیه پلی(اتیلن گلیکول) فومارات (PEGF) از روش بیان شده در مرجع ۱۴ استفاده شد. 6.07 mL ($0.55/9 \text{ mmol}$) فوماریل کلرید با 30 mL پلی(اتیلن گلیکول) ($0.56/5 \text{ mmol}$) برای رسیدن به نسبت پلی(اتیلن گلیکول) به فوماریل کلرید $(1:0.1)$ ، با 1 g (0.17 mmol) پروپیلن اکسید به عنوان کاتالیزگر (برای جذب هیدروژن کلرید تولیدی) و 20 mL دی کلرومتان به عنوان حلال به داخل بالن منتقل و با همزن مغناطیسی همزده شود. هم‌زمان گاز نیتروژن نیز از مخلوط واکنش عبور داده شد. این واکنش حدود 12 h در دمای 30°C ادامه یافت. برای جداسازی پروپیلن اکسید واکنش نکرده، محصول با سدیم هیدروکسید 0.1 N شسته شد.

ساخت ترکیب نهایی و شبکه‌ای کردن نمونه‌های بدون POSS

برای فرمول‌بندی ترکیبات نهایی و شبکه‌ای کردن آن‌ها، پنج فرمول‌بندی مختلف با آغازگر کامفورکینون و شتاب‌دهنده N,N-دی متیل آمینواتیل متاکریلات و با رقیق‌کننده و بدون رقیق‌کننده در مقادیرهای متفاوت POSS به شرح زیر ساخته شدند: نمونه ۱ (PEGF): 10 g مایع پلی(اتیلن گلیکول) فومارات (PEGF) به 0.1% وزنی آغازگر کامفورکینون و 0.1% شتاب‌دهنده N,N-دی متیل آمینواتیل متاکریلات اضافه شد و در معرض امواج فراصوت

تعیین تورم تعادلی یا آزمون سل-ژل

تعیین درصد سل و ژل برای نمونه‌های شبکه‌ای شده با روش زیر انجام شد:

ابتدا نمونه‌های خشک وزن شدند (W_1) و در ۵۰ mL حلال THF به مدت ۷۲ h برای خروج اجزای واکنش نکرده مانند درشت‌مرها (macromers) و رقیق‌کننده‌های فعال قرار گرفتند. پس از آن، نمونه‌ها از حلال خارج و دوباره وزن شدند (W_2) و سپس تا رسیدن به وزن ثابت نهایی (W_3) در دمای ۴۰°C خشک شدند. نسبت تورم، مقدار سل و ژل از معادله (۱) محاسبه شد [۲۳]:

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

$$\text{Sol fraction\%} = \frac{W_1 - W_3}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Gel yield (GY)\%} = \left(1 - \frac{W_1 - W_3}{W_1}\right) \times 100 \quad (3)$$

نتایج و بحث

اصلاح نانوذرات POSS

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

طیف FTIR محصول POSS-AC در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در این طیف‌ها دیده می‌شود، نانوذرات اصلاح‌شده POSS-AC دارای پیک‌هایی در عددهای موجی 1735 cm^{-1} به گروه کربونیل آکریلوئیل کلرید و 1650 cm^{-1} به پیوند دوگانه C=C مربوط هستند که در POSS اصلاح‌نشده وجود ندارد. وجود این پیک‌ها نشانگر انجام واکنش و وجود گروه‌های آکریلوئیل کلرید روی نانوذرات POSS است. همچنین، پیک مربوط به گروه هیدروکسیل که در نانوذرات POSS پیش از انجام واکنش در عدد موجی حدود 3400 cm^{-1} ظاهر شده بود، پس از واکنش به شدت کاهش یافته و می‌توان گفت تقریباً ناپدید شده است. افزون بر پیک‌های نام‌برده، چند پیک دیگر در 2920 cm^{-1} تا 2960 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H و 1050 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند Si-O نیز دیده می‌شود.

به مدت ۶۰ min قرار گرفت. سپس، نمونه داخل شیشه ساعت ریخته و در معرض تابش نور مرئی (نور آبی با طول موج ۴۸۰-۵۳۰ nm) به مدت ۱۵ min قرار داده شد تا شبکه‌ای و جامد شود.

نمونه ۲ (PEGFN): تمام شرایط ساخت نمونه ۲ مانند نمونه ۱ بود، با این تفاوت که ۱۰٪ وزنی رقیق‌کننده فعال وینیل پیرولیدون نیز اضافه شد.

نمونه ۵ (PEGF10): تمام شرایط ساخت نمونه ۵ مانند نمونه ۲ بود، با این تفاوت که زمان پخت ۱۰ min تعیین شد.

نمونه ۶ (PEGF5): تمام شرایط ساخت نمونه ۶ مانند نمونه ۲ بود، با این تفاوت که زمان پخت ۵ min تعیین شد.

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

ساخت ترکیب نهایی و شبکه‌ای کردن نمونه‌های دارای POSS

نمونه ۳ (PEGFN1): ۱۰ g مایع PEGF به ۱٪ وزنی نانوذرات اصلاح‌شده (POSS-AC) افزوده شده و مخلوط به مدت ۶۰ min درون دستگاه فراصوت (۴۰۰ w) قرار داده شد تا نانوذرات به خوبی در PEGF پراکنده شوند. سپس، ۰/۱٪ وزنی آغازگر، ۰/۱٪ وزنی شتاب‌دهنده و ۱۰٪ وزنی رقیق‌کننده فعال وینیل پیرولیدون نیز به مخلوط اضافه و مخلوط داخل شیشه ساعت ریخته شد. مخلوط پس از اختلاط کامل در معرض تابش نور مرئی (۴۸۰-۵۳۰ nm) به مدت ۱۵ min قرار داده شد تا فرایند شبکه‌ای شدن کامل انجام شود. نمونه ۴ (PEGFN2): تمام شرایط ساخت نمونه ۴ مانند نمونه ۳ بود، با این تفاوت که با ۲٪ وزنی POSS-AC انجام شد.

جدول ۱- ترکیب درصد و کدگذاری نمونه‌های تهیه‌شده.

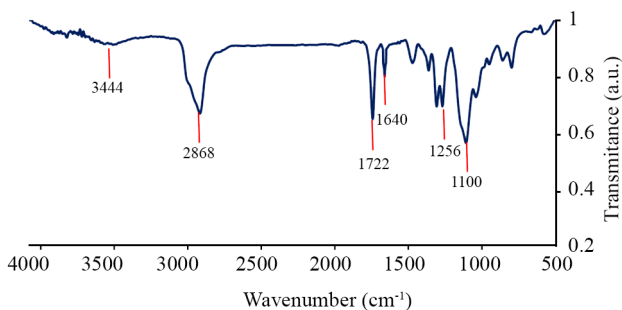
Table 1. The composition and labeling of the prepared samples.

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

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

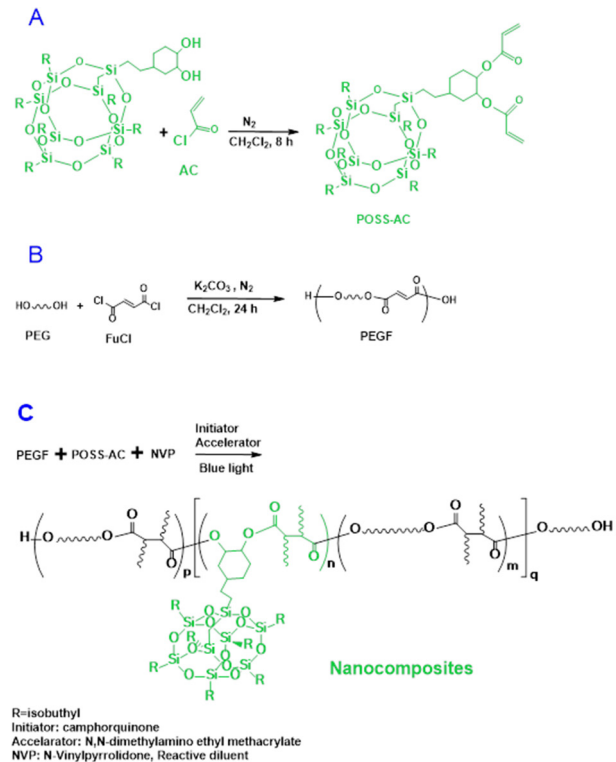
نیترژن برای خروج هیدروژن کلرید در فاز گازی انجام شد. این واکنش ها معمولاً در مجاورت آمین ها برای جذب کلرید هیدروژن انجام می شوند. اما، درشت مر غیراشباع تولید شده با وجود آمین کدر و مات می شود [۲۴] که برای انجام شبکه ای شدن نوری مناسب نیست. بنابراین، استفاده از پتاسیم کربنات یا پروپیلن اکسید مناسب تر است، زیرا درشت مر تولیدی شفاف تر می شود.

برای تأیید ساختار درشت مر غیراشباع تولیدی از طیف سنجی زیرقرمز استفاده شد. در شکل ۲ طیف FTIR مربوط به نمونه PEG اولیه و PEGF (شکل ۲ (b)) دیده می شود، پیک های مربوط به گروه کربونیل در 1722 cm^{-1} و پیوند دوگانه $C=C$ در 1640 cm^{-1} ظاهر شدند، که به گروه فوماراتی موجود در ساختار درشت مر غیراشباع پلی (اتیلن گلیکول) فومارات مربوط است. همچنین، پیک های مربوط به پلی (اتیلن گلیکول) که شامل پیوندهای $C-O-C$ اتری و $C-O$ استری است، به ترتیب در 1100 cm^{-1} و 1256 cm^{-1} قابل مشاهده است. پیک مربوط به گروه هیدروکسیل انتهای زنجیر نیز به صورت پیکی پهن در 3444 cm^{-1} ظاهر شده که در نمونه PEGF (شکل ۲ (ب)) تقریباً از بین رفته است. پیک موجود در 2868 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند $C-H$ مربوط است که در PEG و نیز وجود دارد. این نتایج تأیید می کند، درشت مر غیراشباع پلی (اتیلن گلیکول) فومارات، PEGF، طبق واکنش مورد انتظار تهیه شده است. همچنین سوانگاری ژل تراوایی نیز برای تأیید انجام این واکنش به کار گرفته شد. نمودار این آزمون برای PEGF تهیه شده و پلی (اتیلن گلیکول) اولیه در شکل ۳ دیده می شود. درشت مر غیراشباع تهیه شده دارای میانگین وزن مولکولی عددی حدود 9300 g/mol ، میانگین وزن مولکولی وزنی حدود 16000 g/mol و شاخص پراکندگی (PDI) برابر با $1/71$ بود.



شکل ۲- طیف FTIR: (a) پلی (اتیلن گلیکول) (PEG) و (b) پلی (اتیلن گلیکول) فومارات (PEGF).

Fig. 2. FTIR spectra of: (a) poly(ethylene glycol) (PEG) and (b) poly(ethylene glycol) fumarate (PEGF).

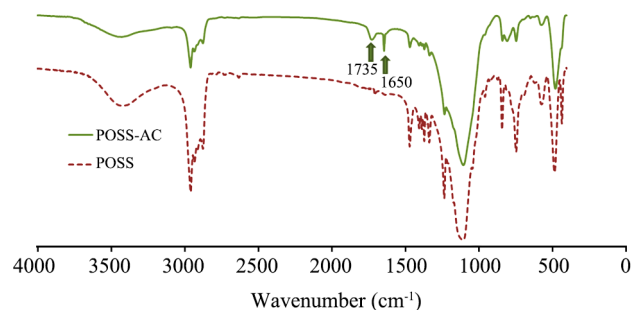


طرح ۱- مراحل تهیه نانوکامپوزیت مطالعه شده.

Scheme 1. Employed procedure for the preparation of studied nanocomposites.

تهیه پلی (اتیلن گلیکول) فومارات (PEGF)

پلی (اتیلن گلیکول) دی ال با فوماریل کلرید به نسبت $1/0.1$ به 1 (مقدار بیشتر دی ال) در واکنش پلیمر شدن مرحله ای، برای تولید درشت مر غیراشباع با قابلیت شبکه ای شدن، قرار گرفت (طرح ۱، (b)). این واکنش در حلال دی کلرومتان و در مجاورت پروپیلن اکسید برای جذب هیدروژن کلرید تولید شده در فاز مایع و در جریان



شکل ۱- طیف FTIR نانوذرات POSS پیش و پس از واکنش با آکریلوئیل کلرید.

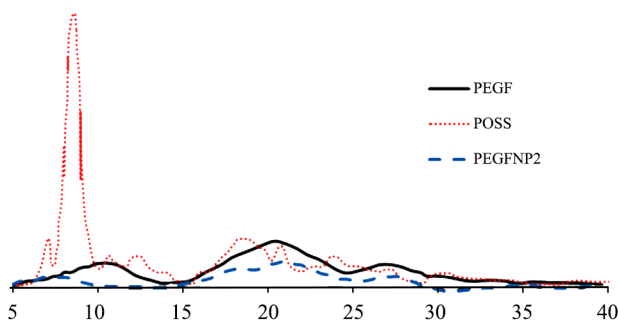
Fig. 1. FTIR of POSS nanoparticles before and after reaction with acryloyl chloride.

درشت‌مر غیراشباع تهیه‌شده قابلیت شبکه‌ای شدن با نور مرئی را دارد.

نتایج آزمون پراش پرتو X

در شکل ۴ الگوهای پراش پرتو X نانوذرات POSS خالص، یکی از نمونه‌های شبکه‌ای‌شده بدون نانوذرات (PEGFN) و نمونه دارای ۲٪ وزنی نانوذرات POSS (به‌همراه رقیق‌کننده فعال) نشان داده شده است. نانوقفس‌های POSS ساختاری بلوری دارند و اغلب به‌شکل خوشه‌های به‌هم پیوسته در داخل ماتریس پلیمر پخش می‌شوند [۲۱]. همان‌طور که در شکل مشخص است، POSS-AC خالص در زاویه‌های 2θ در محدوده 6° تا 30° دارای الگوی پراش پرتو X قوی و مشخص است (پیک‌های تیز و پهن) که نشانگر چسبیده‌بودن صفحه‌ها و تشکیل خوشه‌ها و شاخه‌هایی از این نانوذرات به یکدیگر است که موجب به‌وجود آمدن شکل بلوری شده‌اند [۲۱]. نمونه شبکه‌ای‌شده بدون نانوذرات، یعنی PEGFN دارای پیک پهن در 2θ های 15° تا 27° است که نشانگر نبود بلورینگی در این پلیمر شبکه‌ای‌شده بی‌شکل است.

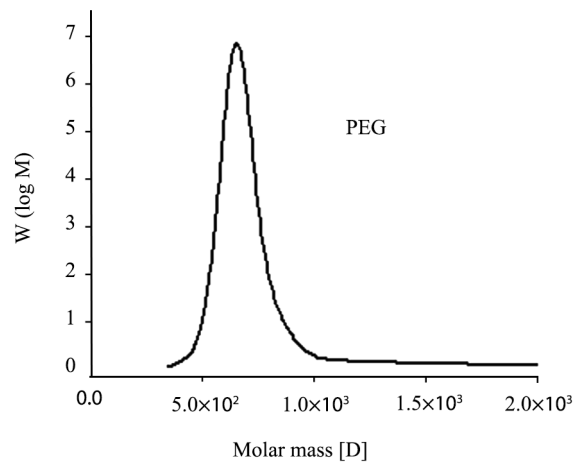
نمونه دارای نانوذرات POSS-AC (۲٪ وزنی)، به‌دلیل پراکنش مناسب این نانوذرات در ماتریس پلیمری، هیچ پیک تیزی در 2θ های یادشده مربوط به تجمع نانوذرات در زاویه‌های 6° تا 30° نشان نداد و تمام پیک‌های تیز به پیک‌های پهن تبدیل شدند. به‌عبارت دیگر، این نمونه دارای الگوی ویژه‌ای از پراش پرتو X نیست. این پدیده را می‌توان به پراکنش مناسب نانوذرات در پلی‌اتیلن گلیکول) فومارات نسبت داد که از همسانی گروه‌های عاملی پخت‌پذیر در آن‌ها نشأت گرفته است. گفتنی است، پیش‌تر نیز نشان داده شد، در مقدارهای POSS کمتر از ۳٪ پراکنش نانوذرات به‌طور مجزا از هم



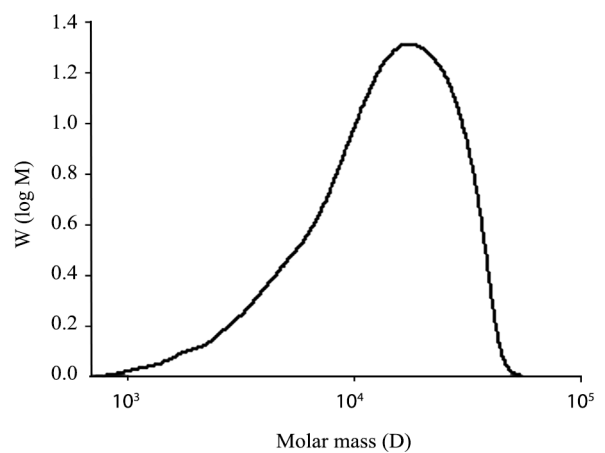
شکل ۴- الگوهای XRD برای POSS خالص و نمونه‌های بدون نانوذره (PEGFN) و دارای ۲٪ وزنی نانوذره (PEGFNP2).

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

از آنجا که وزن مولکولی عددی پلی‌اتیلن گلیکول) اولیه 153 g/mol (شکل ۳) و نیز وزن مولکولی فوماریل کلرید حدود 753 g/mol به‌دست آمد، مجموع وزن یک واحد تکرارشونده حدود 753 g/mol به‌دست آمد. از تقسیم وزن مولکولی میانگین عددی بر وزن مولکولی واحد تکرارشونده می‌توان تعداد تقریبی پیوندهای دوگانه موجود در هر زنجیر تهیه‌شده را که با تعداد گروه‌های فوماراتی برابر است، به‌دست آورد که این تعداد حدود ۱۲ بود. بنابراین، در هر زنجیر درشت‌مر تهیه‌شده حدود ۱۲ پیوند دوگانه کربن-کربن وجود دارد که دارای قابلیت شبکه‌ای‌شدن هستند. این نتایج به‌همراه نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز نشان می‌دهد، محصول تراکمی (هیدروژن کلرید) در واکنش تعادلی پلی‌استری‌شدن به‌خوبی از محیط واکنش خارج شده است و



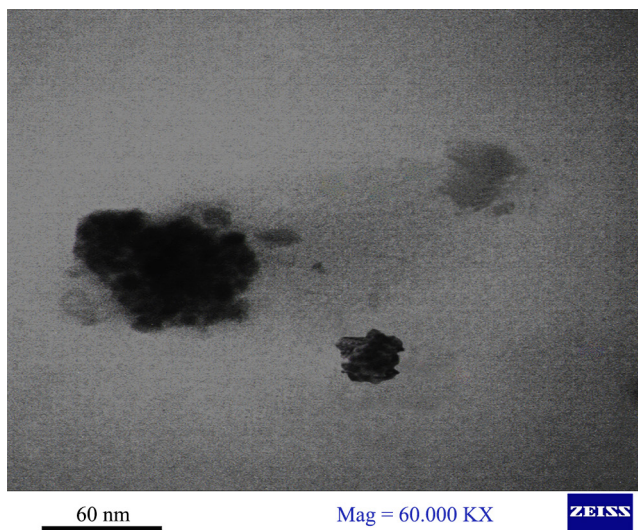
(a)



(b)

شکل ۳- منحنی‌های GPC: (a) پلی‌اتیلن گلیکول) اولیه (PEG) و (b) درشت‌مر سنتزی (PEGF).

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



شکل ۵- عکس TEM نمونه PEGFNP2.

Fig. 5. TEM image of PEGFNP2 sample.

احتمالاً به دلیل اثر ممانعت فضایی ایجادشده با گروه‌های فوماراتی (که در طول زنجیر PEGF قرار گرفته‌اند و بازوهای PEG را به حالت ترانس نسبت به باند دوگانه کربن-کربن قرار داده‌اند) است که تا حدود زیادی تحرک درشت‌رادیکال‌های ایجادشده با PEGF را کاهش می‌دهد. به عبارت دیگر، زنجیرهای PEGF به دلیل وجود حالت‌های ترانس زیاد در طول پیکربندی خود حالت کشیده‌شده به خود می‌گیرند و قابلیت شبکه‌ای شدن آن‌ها کاهش می‌یابد و به دنبال آن شبکه حاصل از آن‌ها ضعیف می‌شود.

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

با اضافه شدن رقیق‌کننده فعال N-وینیل پیرولیدون فرایند شبکه‌ای شدن کامل‌تر شد و مقدار تورم و مقدار سل به مقدار شایان توجهی کاهش و مقدار ژل به مقدار چشمگیری افزایش یافت که حاکی از محکم‌شدن شبکه پلیمری است. این پیامد در نتیجه واکنش‌های پیوندی میان رادیکال‌های NVP ایجادشده با سامانه نورآغازگر و پیوند دوگانه کربن-کربن گروه فوماراتی حاصل شده است. رادیکال‌های ایجادشده به وسیله سامانه نورآغازگر ابتدا با مولکول‌های NVP یا گروه فوماراتی غیراشباع واکنش داده و یک رادیکال کوچک یا یک درشت‌رادیکال تشکیل می‌دهند. از آنجا که درشت‌رادیکال ایجادشده (به دلیل اندازه مولکولی آن) دارای تحرک و

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

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

بررسی میکروسکوپی الکترونی عبوری

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

نتایج آزمون تورم تعادلی

حلال تتراهیدروفوران به عنوان بهترین حلال برای پلی‌اتیلن گلیکول شناخته می‌شود [۲۶]. از نظر ترمودینامیکی بهترین حلال برای پلیمر در میان چند حلالی که پلیمر را حل می‌کند، حلالی است که محلول ساخته شده از آن با پلیمر مربوط، بیشترین گرانشی را در میان محلول آن پلیمر با سایر حلال‌ها داشته باشد. اما، برای پلیمرهای شبکه‌ای شده که قابلیت حل شدن در حلال‌ها را ندارند، بهترین حلال، حلالی است که بیشترین مقدار تورم را به شبکه پلیمری می‌دهد، یا به عبارتی حلالی که شبکه پلیمری آن را بیشتر از سایر حلال‌ها جذب کند [۲۱]. بنابراین، برای انجام این آزمون تتراهیدروفوران به عنوان حلال انتخاب شد.

اگرچه درشت‌مرهای غیراشباع پلی‌اتیلن گلیکول (فومارات خالص (PEGF) که فاقد نانوذرات هستند و در نبود رقیق‌کننده فعال شبکه‌ای شده‌اند، دارای خاصیت خودشبکه‌ای شونده هستند، اما واکنش پخت بسیار آهسته و ناقص انجام می‌گیرد و موجب تولید ماده خمیرمانند حتی پس از ۱۵ min نوردی (با نورآبی) می‌شود [۲۷]. این پدیده

برای نمونه‌های دارای نانوذرات POSS-AC که قابلیت اتصال به شبکه به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده را دارند، مقدار تورم و سل کمتر و مقدار ژل بیشتر بوده است. این پدیده به دلیل پراکنش مناسب نانوذرات POSS در ماتریس پلیمری و برقراری پیوندهای میان زنجیرهای غیراشباع پلی‌اتیلن گلیکول (فومارات به‌وسیله نانوذرات اصلاح‌شده است که شبکه‌ای محکم‌تری ساخته‌اند. همچنین، افزایش نانوذرات از ۱٪ وزنی به ۲٪ وزنی چگالی شبکه‌ای‌شدن را افزایش داده و این شبکه را محکم‌تر کرده که به دنبال آن به مقدار تورم و سل کمتر و مقدار ژل بیشتر منجر شده است.

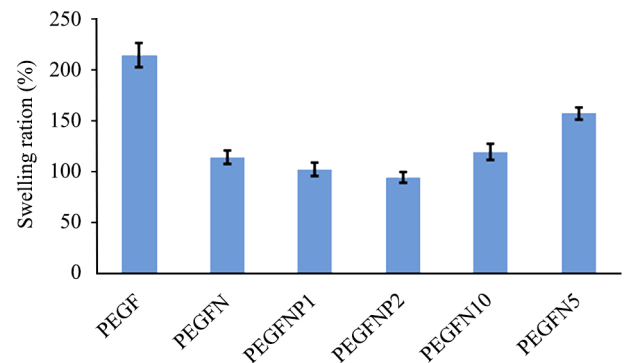
نکته گفتنی دیگر که در نمودارها دیده می‌شود، اثر زمان پخت بر مقدار تورم نمونه‌هاست. همان‌طور که مشخص است، تفاوت شایان توجهی میان نتایج در زمان پخت ۵ min (PEGFN5) و زمان‌های پخت ۱۰ (PEGFN10) و ۱۵ min (PEGFN) وجود دارد. به دلیل پخت ناقص در زمان ۵ min مقدار تورم و سل بیشتر و نیز مقدار ژل کمتر است که حاکی از ضعف شبکه ایجادشده است. با افزایش زمان نوردی، به‌مراتب پخت بهتر و کامل‌تری در زمان‌های ۱۰ و ۱۵ min به‌دست‌آمده که با توجه به شکل، تفاوت شایان توجهی میان زمان‌های پخت ۱۰ و ۱۵ min وجود ندارد. اما، پخت در زمان ۱۵ min کامل‌تر شده است.

بررسی نتایج دینامیکی مکانیکی گرمایی

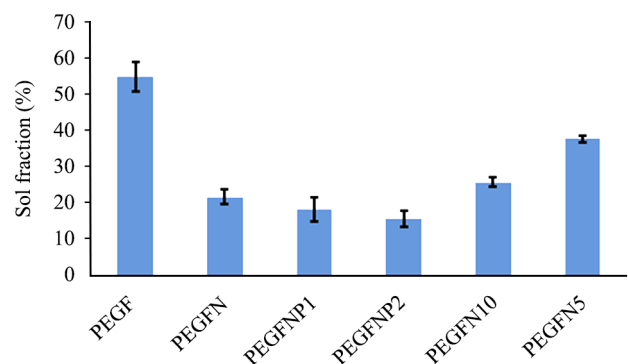
خواص گرانبه‌کشی‌سانی شامل مدول ذخیره (G') و مقدار میرایی ($\tan\delta$) نمونه‌های شبکه‌ای‌شده دارای نانوذرات POSS-AC بدون نانوذرات در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، نمونه‌های دارای نانوذرات POSS-AC نسبت به نمونه‌های PEGFN و PEGF مدول بیشتری در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) یا ناحیه شیشه‌ای دارند (جدول ۲). این پدیده به دلیل وجود نانوذرات با ماهیت معدنی است که به‌عنوان پرکننده موجب سختی نانوکامپوزیت در زیر دماهای T_g شده است. همچنین، در میان نمونه‌ها، نمونه PEGFNP2 دارای ۲٪ نانوذرات نسبت به نمونه PEGFNP1 دارای ۱٪ نانوذرات، مدول ذخیره بیشتری در دماهای کمتر از T_g نشان داد. به‌عبارت دیگر، هر چقدر مقدار نانوذرات افزایش یابد، مدول ذخیره در کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای نیز افزایش می‌یابد.

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

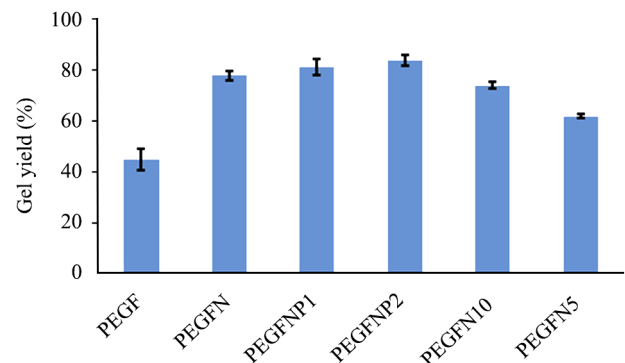
فعالیت کمتری نسبت به رادیکال NVP است، درشت‌رادیکال در حال رشد با NVP وارد واکنش می‌شود تا زنجیرهای کوچک در حال رشد ایجاد کنند. این زنجیرهای کوچک در حال رشد با سایر گروه‌های غیراشباع فوماراتی واکنش می‌دهند تا شبکه سه‌بعدی از PEGF‌ها با پل‌های NVP حاصل شود.



(a)



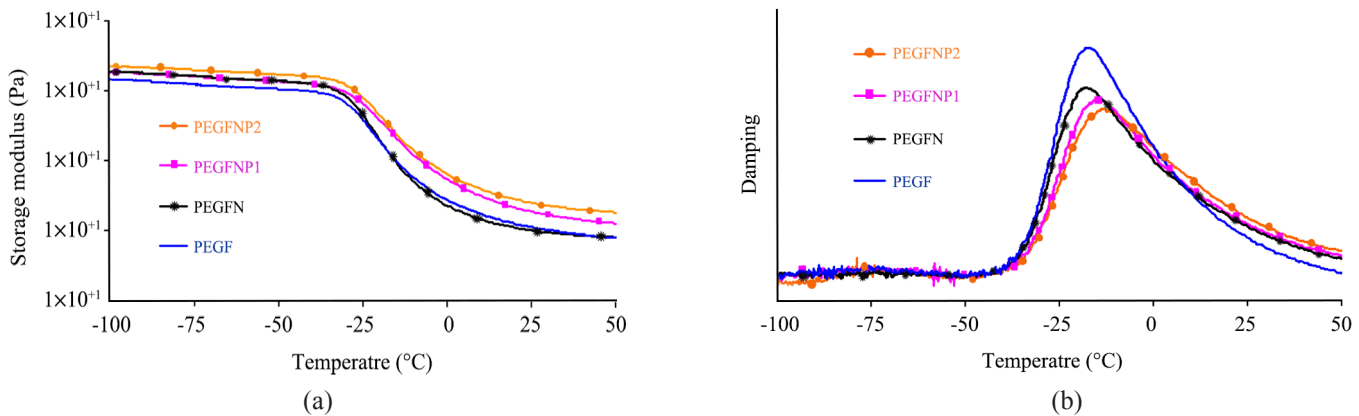
(b)



(c)

شکل ۶- (a) نسبت تورم تعادلی، (b) مقدار سل و (c) مقدار ژل نمونه‌های نور شبکه‌ای‌شده.

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



شکل ۷- منحنی‌های: (a) مدول ذخیره و (b) میرایی نمونه‌های مطالعه‌شده حاصل از آزمون DMTA. Fig. 7. (a) Storage modulus and (b) damping curves of the studied samples obtained from DMTA analysis.

ستونی نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، نمونه‌های دارای نانوذرات مدول یانگ بیشتری دارند که به دلیل اثر پرکننده معدنی POSS-AC است. به عبارت دیگر، پراکنش مناسب نانوذرات با ماهیت معدنی در ماتریس پلیمری (با توجه به نتایج پراش پرتو X و میکروسکوپ الکترونی عبوری) توانسته است، مدول یانگ نمونه‌ها را به‌طور شایان توجهی افزایش دهد. همچنین، افزایش مقدار نانوذرات از ۱٪ وزنی به ۲٪ وزنی نیز این افزایش مدول را بیشتر نمایان کرده است. افزایش مدول یانگ با افزایش نانوپرکننده پیش‌تر در مقاله‌های متعددی گزارش شده است [۳۰، ۲۸]. از سوی دیگر، وجود رقیق‌کننده فعال با کامل کردن واکنش شبکه‌ای شدن موجب افزایش مدول یانگ در نمونه شبکه‌ای‌شده در مجاورت رقیق‌کننده فعال در مقایسه با نمونه بدون رقیق‌کننده فعال شده است. پراکنش مناسب نانوذرات اصلاح‌شده با آکریلوئیل کلرید به کمک دستگاه فراصوت و نیز شرکت پیوندهای دوگانه C=C آکریلوئیل کلرید موجود روی سطح نانوذرات در واکنش شبکه‌ای شدن، دلیل اصلی افزایش شایان توجه استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های دارای نانوذرات نسبت به نمونه بدون آن شده است. به عبارت دیگر، وجود نانوذرات POSS با پراکنش مناسب در ماتریس پلیمری، شرکت کردن آن‌ها در واکنش شبکه‌ای شدن و اتصال آن‌ها به این شبکه با پیوندهای کووالانسی اثر شایان توجهی بر استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی داشته است که این بهبود خواص با افزایش درصد وزنی نانوذرات، افزایش یافته است. از سوی دیگر وجود رقیق‌کننده فعال نیز در کامل شدن واکنش شبکه‌ای شدن اثر مشخصی دارد و از دو نمونه بدون نانوذره، نمونه دارای رقیق‌کننده خواص بسیار بهتری نسبت به نمونه شبکه‌ای‌شده بدون رقیق‌کننده

همخوانی دارد. در دمای T_g نمونه‌ها همان‌طور که انتظار می‌رفت، نمونه‌های دارای نانوذرات دارای دمای انتقال شیشه‌ای بیشتر نسبت به نمونه بدون نانوذرات هستند (جدول ۲). با افزایش مقدار نانوذرات این افزایش در T_g بیشتر نمایان شده است. به عبارت دیگر، نمونه دارای ۲٪ وزنی نانوذرات نسبت به نمونه دارای ۱٪ وزنی نانوذرات انعطاف‌پذیری کمتری نشان می‌دهد و دمای انتقال شیشه‌ای بیشتری دارد.

نتایج آزمون کشش

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

جدول ۲- دمای انتقال شیشه‌ای، مدول ذخیره در ناحیه شیشه‌ای و دما تخریب نمونه‌های تهیه‌شده به دست آمده از آزمون DMTA و TGA.

Table 2. Glass transition temperature, storage modulus at glassy region and decomposition temperature of the prepared samples obtained from DMTA and TGA tests.

Sample	T_{dmax}^1 (°C)	$G'2$ (GPa)	T_g^3 (°C)
PEGF	395	1.6	-16
PEGFN	408	2.2	-13
PEGFNP1	427	2.4	-5
PEGFNP2	432	3.3	-3
PEGFN10	406	2.1	-13
PEGFN5	402	1.8	-14

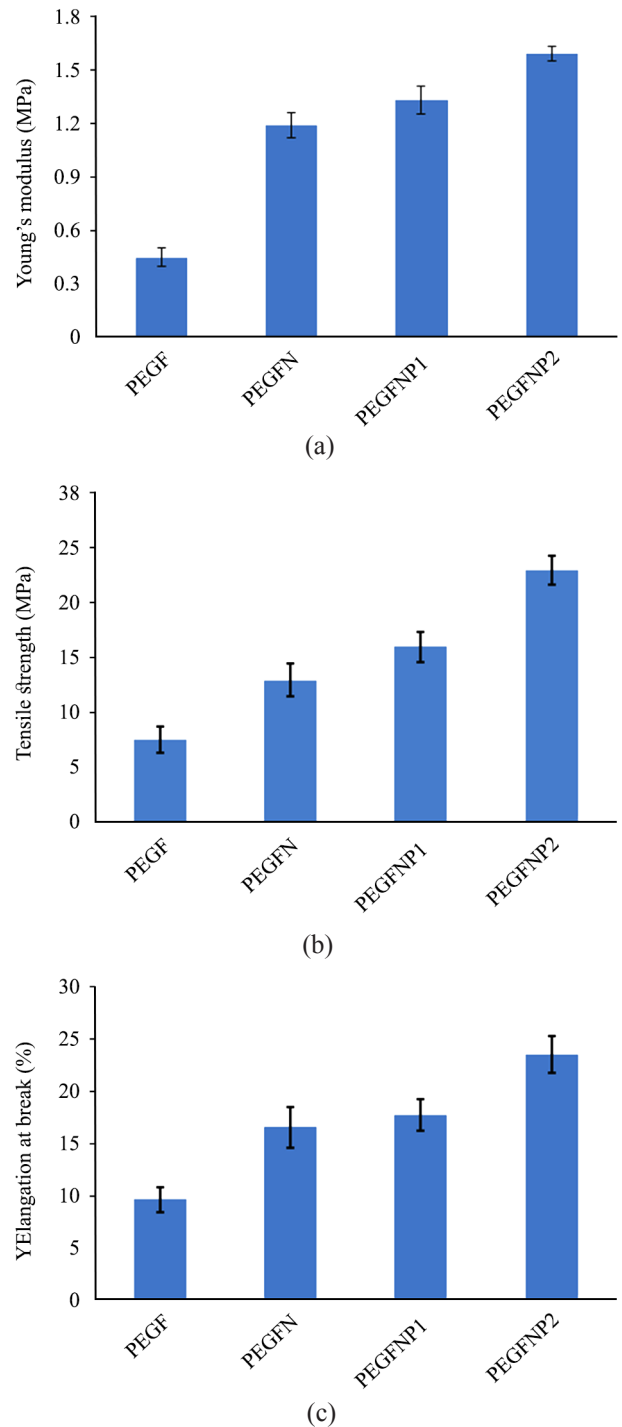
(1) Maximum decomposition temperature, where maximum weight loss is observed at TGA curves, (2) storage modulus at glassy state, (3) T_g obtained from damping curves of Fig. 7b.

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

نتایج گرمایزنی

نتایج آزمون گرمایزنی نمونه‌ها (دمای بیشترین مقدار تخریب، T_{dmax}) در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که در این جدول مشخص است، نمونه شبکه‌ای شده بدون نانوذرات و بدون رقیق‌کننده فعال، کمترین مقاومت گرمایی را دارد و در دمایی کمتر از سایر نمونه‌ها ($395^{\circ}C$) تخریب شده است. وجود رقیق‌کننده فعال که باعث کامل شدن واکنش شبکه‌ای شدن و تشکیل شبکه‌ای سخت و محکم می‌شود، دمای تخریب نمونه را افزایش داده است. به‌عبارت دیگر، نمونه PEGFN در دمایی بیشتر از نمونه PEGF یعنی $408^{\circ}C$ تخریب شده است.

وجود نانوذرات POSS با ماهیت معدنی در نمونه PEGFNP1 موجب شده است، تخریب این نمونه در دمای $427^{\circ}C$ اتفاق بیفتد. این موضوع پایداری گرمایی نمونه را به‌دلیل وجود نانوذرات POSS-AC با ماهیت معدنی نشان می‌دهد. به‌بیان دیگر، نانوذرات معدنی POSS با داشتن پیوندهای Si-O در ساختار مولکولی خود، مقاومت گرمایی زیادی دارند و مقاومت گرمایی نانوهیبرید حاصل را افزایش می‌دهند. افزایش نانوذرات از ۱٪ وزنی به ۲٪ وزنی نیز افزایش مقاومت گرمایی را به دنبال داشته و نمونه PEGFNP2 در دمای $432^{\circ}C$ تخریب شده است. به‌طور کلی با افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری در حالت غیر شبکه‌ای یا انعطاف‌پذیری قطعه‌های بین شبکه در ماتریس شبکه‌ای، مقاومت گرمایی کاهش می‌یابد. در حقیقت، وجود نانوذرات با ماهیت معدنی که دمای تخریب زیادی دارند و به‌خوبی در ماتریس پلیمری پخش شده باشند، اثری غالب دارد و اگر ماتریس شبکه‌ای شده انعطاف‌پذیر باشد، اما دارای مقداری از این ذرات باشد، به‌طور کلی پایداری گرمایی آن افزایش می‌یابد. تقویت خواص گرمایی در مجاورت POSS به خاصیت نانو تقویت‌شدگی این ذره نسبت داده شده [۳۳] و این



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

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

فعال دارد که به‌دلیل تشکیل شبکه بهتر و محکم‌تر است.

گفتنی است، افزایش مدول به‌همراه بهبود استحکام کششی و افزایش

کامل‌تر رزین، موجب کاهش تورم و افزایش مقدار ژل شد. با افزایش زمان پخت نیز، مقدار ژل افزایش یافت. نمونه‌های دارای نانوذرات معدنی POSS و رقیق‌کننده دارای مدول ذخیره پیش از دمای انتقال شیشه‌ای و دمای انتقال شیشه‌ای بیشتری در آزمون DMTA بودند، که به انجام کامل‌تر فرایند شبکه‌ای شدن نسبت داده شد. همچنین، به دلیل ماهیت معدنی نانوذرات، در آزمون کشش نمونه‌های دارای نانوذرات مدول یانگ، استحکام شکست و ازدیاد طول تا پارگی بیشتری نشان دادند و با ازدیاد مقدار نانوذرات این افزایش بیشتر نمایان شد. پخت کامل در اثر وجود رقیق‌کننده فعال موجب افزایش مدول، استحکام و ازدیاد طول تا پارگی بیشتر نمونه PEGFN در مقایسه با نمونه PEGF شد. مقاومت گرمایی (T_{dmax}) نمونه‌های دارای نانوذرات POSS و رقیق‌کننده فعال به دلیل ماهیت معدنی نانوذرات و پراکنش مناسب آن و نیز پخت کامل‌تر رزین افزایش یافت و با افزایش نانوذرات این مقاومت گرمایی بیشتر نمایان شد.

مراجع

- Alvarado-Tenorio B., Romo-Urbe A., and Mather P.T., Microstructure and Phase Behavior of POSS/PCL Shape Memory Nanocomposites, *Macromolecules.*, **44**, 5682-5692, 2011.
- Irani-Kolash E., Moshiri-Gomchi N., Talebi-Liasi A., Sabahi S., Bahri-Laleh N., Mehdipour-Ataei S., Mokhtari-Aliabad J., and Mirmohammadi S.A., Preparation of an Enhanced Nanohybrid Alloy Based on Polylactic Acid/Polycarbonate/Nanosilica, *Plast. Rubber. Compos.*, 1-8, 2020.
- Hanifpour A., Bahri-Laleh N., and Mirmohammadi S.A., Silica-Grafted Poly1-Hexene: A New Approach to Prepare Polyethylene/Silica Nanocomposites, *Polym. Composite.*, **40**, 1053-1060, 2019.
- Shirbakht S., Bahri-Laleh N., Mirmohammadi S.A., and Barough M.S., Evaluation of GS-Loaded Poly1-hexene as A New Elastomeric Drug Release System, *Int. J. Polym. Anal. Ch.*, **24**, 709-720, 2019.
- Mirmohammadi S., Imani M., Uyama H., and Atai M., In Situ Photocrosslinkable Nanohybrids Based on Poly(ϵ -caprolactone fumarate)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: Synthesis and Characterization, *J. Polym. Res.*, **20**, 1-13, 2013.
- Karamishamloo M., Mirmohammadi S.A., and Davachi S.M., Polyethylene Glycol/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as an In Situ Photocrosslinkable Polymeric Nanohybrid, *Polym. Int.*, **69**, 492-501, 2020.
- Gonçalves F.A.M.M., Fonseca A.C., Domingos M., Gloria A., Serra A.C., and Coelho J.F.J., The Potential of Unsaturated Polyesters in Biomedicine and Tissue Engineering: Synthesis, Structure-Properties Relationships and Additive Manufacturing, *Prog. Polym. Sci.*, **68**, 1-34, 2017.
- Wohlhauser S., Delepierre G., Labet M., Morandi G., Thielemans W., Weder C., and Zoppe J.O., Grafting Polymers from Cellulose Nanocrystals: Synthesis, Properties, and Applications, *Macromolecules.* **51**, 6157-6189, 2018.
- George M.N., Liu X., Miller II A.L., Xu H., and Lu L., Phosphate Functionalization and Enzymatic Calcium Mineralization Synergistically Enhance Oligo[Poly(ethylene glycol) Fumarate] Hydrogel Osteoconductivity for Bone Tissue Engineering, *J. Biomed. Mater. Res.*, **108**, 515-527, 2020.
- Sabagh S., Bahramian A.R., and Madadi M.H., Improvement in Phase-Change Hybrid Nanocomposites Material Based on Polyethylene Glycol/Epoxy/Graphene for Thermal Protection Systems, *Iran. Polym. J.*, **29**, 161-169, 2020.
- Navarro L., Minari R.J., and Vaillard S.E., Photo-Curable

- Poly-(ethylene glycol)-Fumarate Elastomers with Controlled Structural Composition and Their Evaluation as Eluting Systems, *RSC Adv.*, **9**, 482-490, 2019.
12. Hashemi Doulabi A., Mirzadeh H., Imani M., and Bagheri-Khoulenjani S., Chitosan/Polyethylene Glycol Fumarate Blend Films for Wound Dressing Application: In Vitro Biocompatibility and Biodegradability Assays, *Prog. Biomater.*, **7**, 143-150, 2018.
 13. Kawai F., Tani A., and Kimbara K., Organization and Expression of the Genes Involved in the Metabolism of Poly(ethylene glycol) and Poly(vinylalcohol), *Degrad. Polym Mater.*, 367-383, 2006
 14. Kinard L.A., Kasper F.K., and Mikos A.G., Synthesis of Oligo(Poly(ethylene glycol) fumarate), *Nature. Protocols.*, **7**, 1219-1227, 2012.
 15. Shi S., Croutxé-Barghorn C., and Allonas X., Photoinitiating Systems for Cationic Photopolymerization: Ongoing Push Toward Long Wavelengths and Low Light Intensities, *Prog. Polym. Sci.*, **65**, 1-41, 2017.
 16. Hedayati F., Moshiri-Gomchi N., Assaran-Ghomi M., Sabahi S., Bahri-Laleh N., Mehdi-pour-Ataei S., Mokhtari-Aliabad J., and Mirmohammadi S.A., Preparation and Properties of Enhanced Nanocomposites Based on PLA/PC Blends Reinforced with Silica Nanoparticles, *Polym. Adv. Technol.*, **31**, 566-573, 2020.
 17. Wang D.K., Varanasi S., Strounina E., Hill D.J.T., Symons A.L., Whittaker A.K., and Rasoul F., Synthesis and Characterization of a POSS-PEG Macromonomer and POSS-PEG-PLA Hydrogels for Periodontal Applications, *Biomacromolecules*. **15**, 666-679, 2014.
 18. Zhou H., Ye Q., and Xu J., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based Hybrid Materials and Their Applications, *Mater. Chem. Front.*, **1**, 212-230, 2017
 19. Zarezadeh-Mehrizi M., Karimi M., Kalantari Khoramdareh Z., and Nekoomanesh Haghighi M., Overview on Polymer-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Composites, *Polymerization*, **7**, 88-100, 2017.
 20. Arsalani N., Kazeminava F., Akbari A., Hamishehkar H., Jabbari E., and Kafil H.S., Synthesis of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nano-Crosslinked Poly(ethylene glycol)-Based Hybrid Hydrogels for Drug Delivery and Antibacterial Activity, *Polym. Int.*, **68**, 667-674, 2019.
 21. Mirmohammadi S.A., Nekoomanesh-Haghighi M., Mohammadian Gezaz S., Bahri-Laleh N., and Atai M., In Situ Photocrosslinkable Nanohybrid Elastomer Based on Polybutadiene/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *Mater. Sci. Eng. C*, **68**, 530-539, 2016.
 22. Engstrand J., López A., Engqvist H., and Persson C., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Poly(ethylene glycol) (PEG) Hybrids as Injectable Biomaterials. *Biomed. Mater.*, **7**, 035013, 2012.
 23. Ghafaralahi S., Ebrahimian-Hosseiniabadi M., Zargar Kharazi A., Poly(glycerol-sebacate)/Poly(caprolactone)/Graphene Nanocomposites for Nerve Tissue Engineering, *J. Bioact. Compat. Polym.*, **33**, 529-542, 2018.
 24. Loste J., Lopez-Cuesta J-M., Billon L., Garay H., and Save M., Transparent Polymer Nanocomposites: An Overview on Their Synthesis and Advanced Properties, *Prog. Polym. Sci.*, **89**, 133-158, 2019.
 25. Zhang D., Liu Y., Shi Y., and Huang G., Effect of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane(POSS) on Crystallization Behaviors of POSS/Polydimethylsiloxane Rubber Nanocomposites, *RSC. Adv.*, **4**, 6275-6283, 2014.
 26. Özdemir C. and Güner A., Solubility Profiles of Poly(ethylene glycol)/Solvent Systems, I: Qualitative Comparison of Solubility Parameter Approaches, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3068-3093, 2007
 27. Sharifi S., Mirzadeh H., Imani M., Atai M., and Ziaee F., Photopolymerization and Shrinkage Kinetics of In Situ Crosslinkable N-Vinyl-Pyrrolidone/Poly(ϵ -caprolactone fumarate) Networks, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **84A**, 545-556, 2008.
 28. Tamburaci S., Kimna C., and Tihminlioglu F., Bioactive Diatomite and POSS Silica Cage Reinforced Chitosan/Na-Carboxymethyl Cellulose Polyelectrolyte Scaffolds for Hard Tissue Regeneration, *Mater. Sci. Eng. C*, **100**, 196-208, 2019.
 29. Ayandele E., Sarkar B., and Alexandridis P., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites, *Nanomaterials*, **2**, 445-475, 2012.
 30. Paszkiewicz S., Pawlikowska D., Szymczyk A., Dudziec B., Dutkiewicz M., Marciniak B., Linares A., and Ezquerro T.A., Interfacial Interactions in PTT-PTMO/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites and Their Impact on Mechanical, Thermal, and Dielectric Properties, *Polym. Bull.*, **75**, 4999-5014, 2018.
 31. Zhao Y., Jiang X., Zhang X., and Hou L., Toughened Elastomer/ Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Intercalated

- Rectorite Nanocomposites: Preparation, Microstructure, and Mechanical Properties, *Polym. Compos.*, **38**, E443-E450, 2017.
32. Szostak M., Mechanical and Thermal Properties of PET/POSS Nanocomposites, *Arch. Mech. Technol. Automation.*, **33**, 31-38, 2013.
33. Lin H.C., Kuo S.W., Huang C.F., and Chang F.C., Thermal and Surface Properties of Phenolic Nanocomposites Containing Octaphenol Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *Macromol. Rapid. Commun.*, **27**, 537-541, 2006.
34. Hanifpour A., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghighi M., and Karimi M., Synthesis and Characterization of Polyhexene/Silica Nanocomposites, *Polym. Test.*, **61**, 27-34, 2017.