

The Effect of Monomer Ratio and Reaction Solvent Mixture on the Phase Transition Behavior of Acrylamide-Acrylonitrile Copolymers

Hossein Najafi, Morteza Nasiri*

Faculty of Polymer Engineering and Institute of Polymeric Materials, Sahand University of Technology, Postal Code 5331817634, Tabriz, Iran

Received: 14 July 2024, accepted: 1 December 2024

ABSTRACT

Hypothesis: This study aims to investigate the effect of monomer ratio and synthesis conditions on the properties and phase transition behavior of acrylamide-acrylonitrile copolymers (AAm-co-AN). The upper critical solution temperature (UCST) is expected to be affected by changing the ratio of acrylamide to acrylonitrile and the amount of solvent.

Methods: (AAm-co-AN) copolymers were synthesized by free radical polymerization under two different conditions: using pure DMSO with various monomer ratios and varying the DMSO/water ratio with a constant monomer ratio. The polymers composition was investigated by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (¹H-NMR). The phase transition behavior and UCST were studied by turbidimetry and changes in particle size by dynamic light scattering (DLS).

Findings: FTIR analysis confirmed the successful synthesis of (AAm-co-AN) copolymers. Increasing the mole percentage of acrylonitrile from 23% to 30% led to an increase in UCST from 40°C to 65°C, while for copolymers synthesized in a DMSO/water co-solvent, increasing the water volume from 0.15 mL to 0.45 mL resulted in a decrease in UCST from 43°C to 25°C. In other words, the presence of water in the reaction medium reduces the reactivity of acrylonitrile and reduces its amount in the copolymer composition. The ¹H-NMR results indicate a direct correlation between the acrylonitrile fraction in feed and its incorporation in the copolymer structure. Furthermore, it was determined that increasing the ratio of water in the reaction medium leads to a decrease in the acrylonitrile content in the final copolymer structure. DLS analyses showed that the hydrodynamic radius of the particles decreases with increasing temperature. It undergoes a sharp change at a certain temperature, which corresponds to the UCST. It is different from the UCST temperature obtained by the turbidity method at about 7 °C which is probably due to the shorter retention time in DLS analysis.

Keywords:

acrylamide-acrylonitrile
copolymer,
upper critical solution
temperature,
turbidimetry,
dynamic light scattering,
mixed solvent

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m_nasiri@sut.ac.ir

Please cite this article using:

Najafi H., Nasiri M., The Effect of Monomer Ratio and Reaction Solvent Mixture on the Phase Transition Behavior of Acrylamide-Acrylonitrile Copolymers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 37, 159-168, 2024.

اثر نسبت مونومر و مخلوط حلال واکنش بر رفتار انتقال فاز کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل

حسین نجفی، مرتضی نصیری*

تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر و پژوهشکده مواد پلیمری،

کد پستی ۵۳۳۱۸۱۷۶۳۴

دریافت: ۱۴۰۳/۴/۲۴، پذیرش: ۱۴۰۳/۹/۱۱

چکیده

فرضیه: این مطالعه با هدف بررسی اثر نسبت مونومرها و شرایط سنتز بر خواص و رفتار انتقال فاز کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل (AAm-co-AN) انجام شد. انتظار می‌رود، با تغییر در نسبت آکریل آمید به آکریلونیتریل و مقدار حلال، دمای بحرانی بالایی انحلال (UCST) تحت تأثیر قرار گیرد.

روش‌ها: کوپلیمرهای AAm-co-AN با روش پلیمرشدن رادیکالی آزاد در دو شرایط متفاوت سنتز شدند: (۱) استفاده از دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) خالص با نسبت‌های مختلف مونومر و (۲) تغییر نسبت DMSO-آب با نسبت ثابت مونومرها. ساختار و ترکیب نمونه‌ها به کمک طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H-NMR}$) بررسی شد. رفتار انتقال فاز و دمای بحرانی بالایی انحلال با کدورت‌سنجی و تغییرات اندازه ذرات با آزمون پراکندگی نور دینامیکی (DLS) مطالعه شد.

یافته‌ها: آزمون FTIR، سنتز موفق کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل را تأیید کرد. افزایش مقدار مولی آکریلونیتریل از ۲۳٪ به ۳۰٪ به افزایش UCST از 40°C به 65°C منجر شد، اما برای کوپلیمرهایی که در مخلوط حلال DMSO و آب سنتز شده بودند، افزایش حجم آب از $0/15^\circ\text{C}$ به $0/45^\circ\text{C}$ به کاهش UCST از 43°C به 25°C منجر شد. به بیان دیگر، وجود آب در محیط واکنش باعث کاهش واکنش‌پذیری آکریلونیتریل و کاهش مقدار آن در ترکیب کوپلیمر شد. نتایج آزمون $^1\text{H-NMR}$ بیانگر همبستگی مستقیم بین غلظت اولیه مونومر آکریلونیتریل و مقدار آن در ساختار نهایی کوپلیمر است. افزون بر این مشخص شد، افزایش نسبت حجمی آب در محیط واکنش موجب کاهش محتوای آکریلونیتریل در ساختار نهایی کوپلیمر می‌شود. آزمون DLS نیز نشان داد، شعاع هیدرودینامیکی ذرات کوپلیمرهای با افزایش دما کاهش می‌یابد. شعاع هیدرودینامیکی در دمای مشخصی متحمل تغییر شدیدی می‌شود که این دما متناظر با UCST است. این دما حدود 7°C با دمای UCST به دست آمده از روش کدورت‌سنجی متفاوت بود که احتمالاً به دلیل زمان نگه‌داری کمتر در آزمون DLS است.

واژه‌های کلیدی

کوپلیمر آکریل آمید-
آکریلونیتریل،
دمای بحرانی بالایی انحلال،
کدورت‌سنجی،
پراکندگی نور دینامیکی،
حلال ترکیبی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m_nasiri@sut.ac.ir

مقدمه

مواد هوشمند یا پاسخگو، دسته‌ای از مواد پیشرفته هستند که قابلیت تشخیص و پاسخ به محرک‌های خارجی [۱] شامل تغییرات دما [۲]، pH [۳]، میدان‌های الکتریکی [۴] و مغناطیسی [۵] و تابش نور [۶] را دارند. خصوصیت بارز این مواد، قابلیت تغییر قابل ملاحظه و برگشت پذیر خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها در واکنش به تغییرات جزئی محیطی است. در میان انواع مواد هوشمند، پلیمرهای حساس به دما توجه ویژه‌ای را جلب کرده‌اند [۱]. این موضوع به دلیل گستره‌ای از کاربردهای بالقوه این مواد در حوزه‌های متنوعی از جمله سامانه‌های هدفمند دارورسانی [۷]، فرایندهای جداسازی زیستی [۸]، روش‌های سوانگاری پیشرفته [۹] و روش‌های تشخیصی نوین [۱۰] است. این گستره وسیع کاربردها، پلیمرهای حساس به دما را به عنوان یکی از امیدبخش‌ترین زمینه‌های پژوهشی در علم مواد و فناوری‌های نوظهور مطرح ساخته است. پلیمرهای پاسخگو به دما براساس نوع پاسخ به دو گروه پلیمرهای با دمای بحرانی پایینی انحلال (lower critical solution temperature, LCST) و دمای بحرانی بالایی انحلال (upper critical solution temperature, UCST) دسته‌بندی می‌شوند. دسته اول در دماهای کم، محلول و با افزایش دما نامحلول می‌شوند.

پلی (N-ایزوپروپیل آکریل آمید)، با LCST حدود 32°C نمونه معروف این دسته است [۱۱]. دسته دوم پلیمرهای با دمای بحرانی بالایی انحلال، رفتاری معکوس با LCST دارند، در دماهای پایین نامحلول هستند و با افزایش دما محلول می‌شوند [۱۲].

انحلال پلیمرها تابعی از انرژی آزاد گیبس بوده که خود متأثر از آنتالپی و آنتروپی انحلال است. پلیمرهای دارای UCST و LCST، رفتارهای متمایزی را نشان می‌دهند. برای پلیمرهای نوع LCST آنتروپی منفی است و تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمری و مولکول آب، آنتالپی اختلاط را کاهش می‌دهد و جهت گیری مولکول‌ها برای ایجاد و شکل گیری و این پیوندها به تغییرات منفی منجر می‌شود. در نتیجه، در دماهای زیاد سهم آنتروپی بیشتر و غالب تر می‌شود و جداسازی فازی رخ خواهد داد [۱۳].

در پلیمرهای نوع UCST، آنتالپی انحلال و آنتروپی مثبت هستند و با افزایش دما، آنتالپی به شدت کاهش می‌یابد. در مقابل، رفتار LCST به طور عمده تحت تأثیر آثار آنتروپی ناشی از برهم کنش‌های آب گریز قرار دارد. رفتار UCST را می‌توان به دو دسته تقسیم بندی کرد: UCST بر پایه پیوندهای هیدروژنی (HB-UCST) و UCST بر پایه برهم کنش‌های کولمبی (C-UCST). در HB-UCST، انتقال فاز با تشکیل و شکست پیوندهای هیدروژنی اتفاق می‌افتد، در حالی که

در C-UCST، این انتقال ناشی از برهم کنش‌های الکتروستاتیکی بین گروه‌های یونی در پلیمر و یون‌های موجود در محلول است [۱۴]. اکثر پلیمرها با خاصیت UCST، ساختار یون دوقطبی (zwitterion) دارند. این ویژگی ساختاری موجب حساسیت شایان توجه دمای UCST نسبت به وجود نمک‌ها یا الکترولیت‌ها در محیط می‌شود. این حساسیت به یون، چالش‌های شایان توجهی را در کاربردهای زیستی و پزشکی این پلیمرها ایجاد می‌کند [۱۵]. کوپلیمر AAm-co-AN یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین پلیمرهای نوع UCST است. این کوپلیمر، ترکیبی از مونومرهای آب دوست (آکریل آمید) و آب گریز (آکریلونیتریل) است که تعادل بین این دو جزء، رفتار گرمایی و حل پذیری آن را تعیین می‌کند. همچنین، کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل نسبت به نمک حساسیتی ندارند و پسماند سرمایش و گرمایش کمی دارند [۱۶].

اثر محتوای آکریلونیتریل (AN) در کوپلیمر، غلظت محلول و طول زنجیر کوپلیمر و الکترولیت بر دمای UCST کوپلیمرهای (AAm-co-AN) سنتز شده با روش پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت پذیر (reversible addition-fragmentation chain-transfer, RAFT) بررسی شده است [۱۷]. نتایج نشان داد، افزایش در مقدار آکریلونیتریل، غلظت محلول پلیمری و طول زنجیر کوپلیمر موجب افزایش دمای UCST می‌شود. اثر افزودن الکترولیت (افزودن نمک NaCl و NaSCN) باعث کاهش دمای انتقال فاز شده در حالی که افزودن Na_2SO_4 موجب افزایش آن شد. همچنین، اثر جایگزینی ایزوتوپ دوتریم (D) به جای هیدروژن (H) در حلال آب بر دمای انتقال فاز (UCST) محلول پلیمری آکریل آمید-آکریلونیتریل بررسی شد [۱۸]. در محلول D_2O (آب سنگین)، دمای انتقال فاز حدود 10°C بیشتر از محلول H_2O است. در پژوهش دیگری، اثر pH بر رفتار UCST کوپلیمر AAm-co-AN بررسی شده است [۱۹]. نتایج نشان داد، با افزایش pH از ۳ تا ۱۰، دمای انتقال فاز این پلیمر فقط حدود 2°C تغییر کرد. بنابراین، رفتار UCST تحت تأثیر pH قرار می‌گیرد، اما تغییرات آن نسبتاً محدود است.

تاکنون مطالعاتی درباره اثر مقدار آکریلونیتریل بر UCST در کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل انجام شده است [۱۶]. رابطه مستقیمی بین درصد AN و UCST این پلیمرها وجود دارد. با وجود این، اثر وجود آب در محیط پلیمرشدن بر UCST این پلیمرها تاکنون بررسی نشده است. هدف پژوهش حاضر، بررسی اثر محتوای آب، کنترل ترکیب کوپلیمر سنتز شده نیست، چون ترکیب کوپلیمر را می‌توان با تغییر ترکیب مونومرها در محلول پلیمرشدن به خوبی کنترل کرد. بلکه هدف اصلی بررسی اثر مقادیر بسیار کم آب که می‌تواند

برای اطمینان از همگن شدن دما در تمام نقاط محلول و رسیدن به شرایط پایدار ضروری است. UCST به عنوان نقطه بیشینه مشتق اول منحنی انتقال فاز طی فرایند گرمایش یا سرمایش تعیین شد. برای تعیین توزیع اندازه ذرات موجود در محلول‌ها آزمون پراکندگی نور دینامیکی (DLS) با دستگاه DLS مدل Nano ZS ZEN 3600 ساخت شرکت Malvern انگلستان انجام شد. در این روش غیرمخرب و سریع، تابش نور مرئی با طول موج 633 nm، برای تعیین اندازه ذرات در محدوده چند نانومتر تا میکرون به کار گرفته شد. در واقع، DLS شدت نور پراکنده شده به وسیله نانو ذرات موجود در تعلیق را در تابعی از زمان اندازه گیری کرده و بر اساس آن شعاع هیدرودینامیکی ذرات را محاسبه می کند. در این آزمون، با توجه به شرایط دستگاه در هر مرحله افزایش دما به مقدار 5 °C، نمونه به مدت 2 min در دمای جدید نگهداری شد تا تعادل گرمایی در کل سامانه برقرار شود.

روش‌ها

سنتز کوپلیمر آکریل آمید-آکریلونیتریل

کوپلیمرهای آکریل آمید و آکریلونیتریل با پلیمر شدن رادیکال آزاد تهیه شدند. برای سنتز نمونه با نسبت خوراک 25 mol آکریلونیتریل، ابتدا، (0/53 g) 7/5 mmol آکریل آمید، (0/132 g) 2/5 mmol آکریلونیتریل در 10 mL حلال حل شد. سپس، (0/082 g) 0/05 mmol آغازگر به محلول مونومر اضافه شد. تمام سنتزها در غلظت مولی 1 مولار انجام شد. به مدت 30 min، تخلیه هوا با گاز نیتروژن به منظور اکسیژن زدایی اعمال شد. پس از آن، پلیمر شدن با هم زدن محلول به مدت 45 min در دمای 60 °C انجام شد. پس از رسوب دهی مخلوط واکنش در متانول و صاف کردن آن، پلیمر سنتز شده به مدت 2 h در دمای 125 °C درون آون خلأ خشک شد. مقادیر لازم برای سنتز کوپلیمرها در جدول 1 آمده است.

نتایج و بحث

بررسی سنتز کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل

کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل با روش پلیمر شدن رادیکال آزاد در حلال DMSO سنتز شدند. چهار نمونه کوپلیمر با نسبت‌های مختلف مونومرها تهیه شد، به طوری که مقدار آکریلونیتریل به تدریج افزایش یافت. برای تأیید صحت سنتز و بررسی ساختار شیمیایی پلیمر، از طیف سنجی FTIR استفاده شد (شکل 1). طیف FTIR پیک‌های جذبی مشخصه در نمونه‌ها شامل ارتعاش‌های کششی گروه

به صورت ناخالصی در حلال‌های قطبی مانند DMSO وجود داشته باشد، بر ترکیب و UCST کوپلیمر است. بنابراین، ابتدا اثر ترکیب مونومرها در محلول پلیمر شدن بر ترکیب کوپلیمر سنتز شده بررسی شد و در ادامه با ثابت نگه داشتن نسبت مولی مونومرها در خوراک و تغییر مقدار آب در محیط پلیمر شدن، UCST آن‌ها بررسی شد. بدین منظور نسبت آب به DMSO کمتر از 5٪ در نظر گرفته شد.

تجربی

مواد

مواد اولیه استفاده شده در این پژوهش شامل آکریل آمید (Sigma-Aldrich)، خلوص > 99٪، مقدار آکرلیک اسید کمتر یا مساوی 0/002٪، آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) (Sigma-Aldrich)، خلوص 98٪ و آکریلونیتریل (AN) (Sigma-Aldrich)، خلوص > 99٪، بود. به منظور افزایش خلوص و حذف ناخالصی‌ها، آکریل آمید و AIBN تحت فرایند بازپلورس قرار گرفتند. برای آکریل آمید از کلروفرم و برای AIBN از اتانول به عنوان حلال در فرایند بازپلورس استفاده شد. به منظور حذف مواد بازدارنده در آکریلونیتریل، این مونومر از ستون آلومینا عبور داده شد. دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) از شرکت Merck تهیه و بدون خالص سازی استفاده شد.

دستگاه‌ها

برای بررسی صحت سنتز کوپلیمرها از طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Bruker مدل TENSOR27 ساخت آلمان با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} استفاده شد. ثبت طیف FTIR پلیمرهای سنتز شده در عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با تهیه قرص از نمونه‌ها به کمک نمک پتاسیم برمید (KBr) در زیر فشار انجام شد. در آزمون طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H-NMR}$) از طیف سنج 300 MHz AVANCE III ساخت شرکت Bruker آلمان استفاده شد. گفتنی است، DMSO-d6 به عنوان حلال بود. بررسی رفتار پاسخگویی دمایی کوپلیمرهای سنتز شده و اندازه گیری دمای ابری شدن نیز با طیف سنج فرابنفش-مرئی مدل PEAK(C-7100S) انجام شد. این دستگاه برای انجام آزمون جاروب دمایی، مجهز به کنترل کننده دمایی Peltier Thermoelectric مدل AEI-131 است. در هر مرحله افزایش دما به مقدار 2 °C، نمونه به مدت 10 min در دمای جدید نگهداری شد تا تعادل گرمایی در کل سامانه برقرار شود. این زمان انتظار

به منظور مقایسه کمی مقدار آکریلونیتریل در کوپلیمرها، طیف‌های FTIR نسبت به پیک کربونیل در 1650 cm^{-1} بهنجار شدند. نتایج نشان داد، با افزایش نسبت آکریلونیتریل در ترکیب اولیه، شدت نسبی پیک نیتریل در پلیمر نهایی افزایش می‌یابد. این یافته‌ها تأییدکننده کنترل‌پذیری ترکیب شیمیایی کوپلیمرها و موفقیت در سنتز محصولات با نسبت‌های متفاوت مونومرهاست.

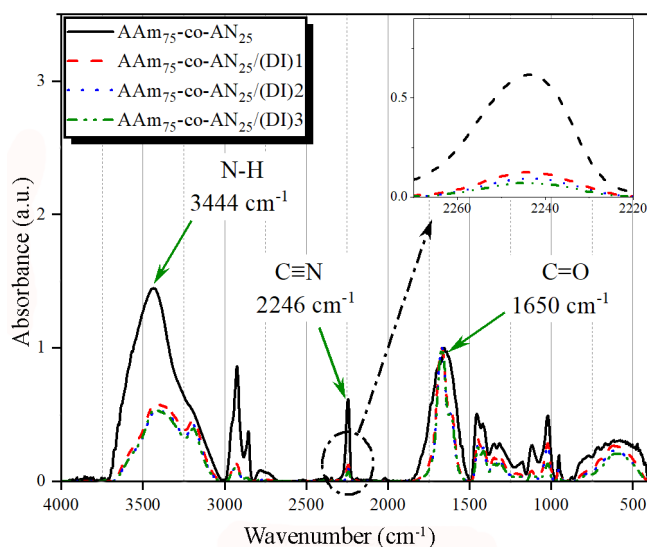
در ادامه، نسبت آکریل آمید به آکریلونیتریل ۲۵/۷۵ انتخاب شد و با تغییر مقدار آب در مخلوط حلال DMSO پلیمر شدن انجام شد. صحت سنتز کوپلیمرها با طیف‌سنجی FTIR تأیید شد که وجود تمام پیک‌های مشخصه را نشان داد (شکل ۲). برای مقایسه کمی مقدار آکریلونیتریل در نمونه‌های مختلف، طیف‌های FTIR نسبت به پیک کربونیل بهنجار شدند. نتایج نشان داد، شدت پیک نیتریل در کوپلیمرهای سنتزی در مخلوط DMSO و آب نسبت به نمونه سنتز شده در DMSO خالص به‌طور شایان توجهی کاهش یافته است و این کاهش با افزایش نسبت آب در حلال شدیدتر می‌شود. این پدیده را می‌توان به تفاوت در حل‌پذیری و واکنش‌پذیری مونومرها در محیط‌های مختلف نسبت داد. آکریلونیتریل که نسبت به آکریل آمید آب‌گریزتر است، با افزایش مقدار آب در محیط واکنش، کاهش حل‌پذیری و در نتیجه کاهش واکنش‌پذیری را تجربه می‌کند. این موضوع موجب کاهش مشارکت آکریلونیتریل در فرایند کوپلیمر شدن می‌شود. به عبارت دیگر، تغییر در ترکیب حلال می‌تواند نسبت

جدول ۱- مقادیر لازم برای سنتز کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل.

Table 1. Amounts required for the synthesis of copolymers (AAm-co-AN).

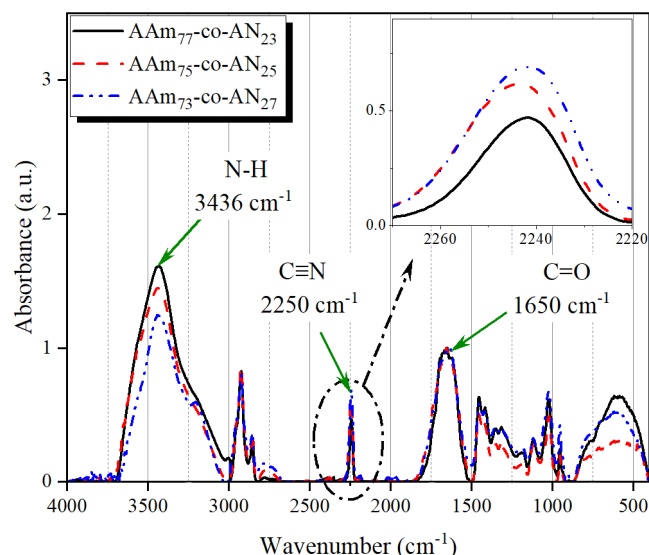
| Code | Solvent | | |
|---|------------------------|-----------|---------------|
| | AN content in feed (%) | DMSO (mL) | DI Water (mL) |
| AAm ₇₇ -co-AN ₂₃ | 23 | 10 | - |
| AAm ₇₅ -co-AN ₂₅ | 25 | 10 | - |
| AAm ₇₃ -co-AN ₂₇ | 27 | 10 | - |
| AAm ₇₀ -co-AN ₃₀ | 30 | 10 | - |
| AAm ₇₅ -co-AN ₂₅ /(DI)1 | 25 | 9.85 | 0.15 |
| AAm ₇₅ -co-AN ₂₅ /(DI)2 | 25 | 9.75 | 0.25 |
| AAm ₇₅ -co-AN ₂₅ /(DI)3 | 25 | 9.65 | 0.35 |
| AAm ₇₅ -co-AN ₂₅ /(DI)4 | 25 | 9.45 | 0.45 |

کربونیل در حدود 1650 cm^{-1} ، کششی گروه نیتریل در 2250 cm^{-1} و کششی گروه N-H در 3436 cm^{-1} را نشان داد. مشاهده این پیک‌های شاخص، تأییدکننده موفقیت آمیز بودن فرایند سنتز کوپلیمرها بود.



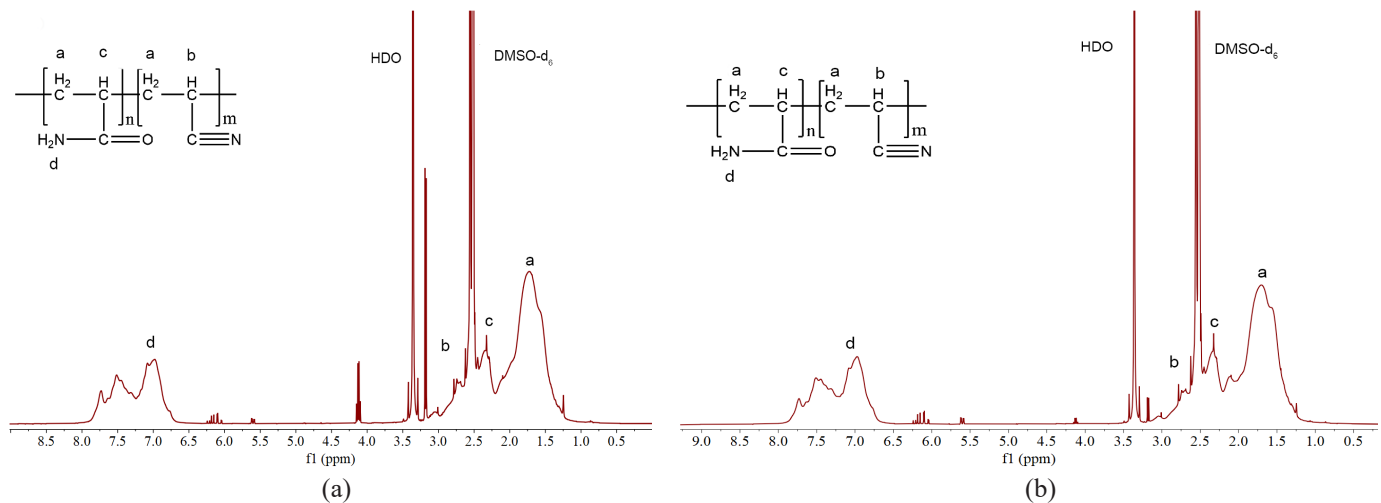
شکل ۲- طیف FTIR نمونه‌های کوپلیمر آکریل آمید-آکریلونیتریل سنتز شده در مخلوط حلال DMSO و آب یون زدوده.

Fig. 2. FTIR spectra of copolymer samples (AAm-co-AN) synthesized in mixed solvent of DMSO and deionized water.



شکل ۱- طیف FTIR نمونه‌های کوپلیمر آکریل آمید-آکریلونیتریل سنتز شده در حلال DMSO.

Fig. 1. FTIR spectra of copolymer samples (AAm-co-AN) synthesized in DMSO solvent.



شکل ۳- طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل: (a) $\text{AAm}_{75}\text{-co-AN}_{25}$ و (b) $\text{AAm}_{75}\text{-co-AN}_{25}/(\text{DI})1$.

Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra related of acrylamide-acrylonitrile copolymers: (a) $\text{AAm}_{75}\text{-co-AN}_{25}$ and (b) $\text{AAm}_{75}\text{-co-AN}_{25}/(\text{DI})1$.

F_{AN} کسر مولی واحد تکرارشونده آکریل آمید در کوپلیمر؛ F_{AAm} کسر مولی واحد تکرارشونده آکریلونیتریل در کوپلیمر؛ A_d سطح زیر پیک مربوط به پروتون‌های d (از جابه‌جایی شیمیایی ۶/۵ تا ۸) و A_b ، A_c و A_a به ترتیب سطح زیر پیک پروتون‌های a، b و c است. گفتنی است، پیک مربوط به ناخالصی DMSO با نرم‌افزار Mnova

جدول ۲- درصد تبدیل واکنش‌ها و ترکیب درصد کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل محاسبه شده با $^1\text{H-NMR}$.

Table 2. Reaction conversion and composition of copolymers calculated by $^1\text{H-NMR}$.

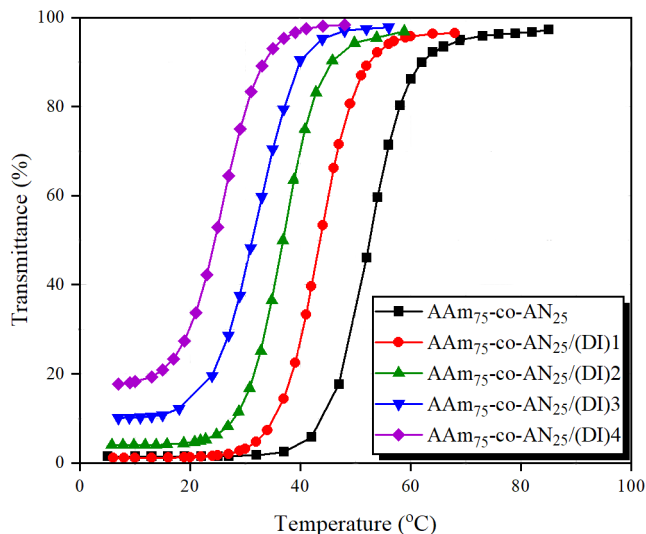
| Code | AN content in copolymer (%) | Conversion (%) |
|--|-----------------------------|----------------|
| $\text{AAm}_{77}\text{-co-AN}_{23}$ | 16.9 | 16.5 |
| $\text{AAm}_{75}\text{-co-AN}_{25}$ | 20.0 | 20.5 |
| $\text{AAm}_{73}\text{-co-AN}_{27}$ | 22.1 | 17.3 |
| $\text{AAm}_{70}\text{-co-AN}_{30}$ | 24.3 | 19.1 |
| $\text{AAm}_{75}\text{-co-AN}_{25}/(\text{DI})1$ | 17.6 | 19.4 |
| $\text{AAm}_{75}\text{-co-AN}_{25}/(\text{DI})2$ | 15.5 | 21.4 |
| $\text{AAm}_{75}\text{-co-AN}_{25}/(\text{DI})3$ | 12.8 | 20.2 |
| $\text{AAm}_{75}\text{-co-AN}_{25}/(\text{DI})4$ | 9.9 | 18.8 |

واکنش‌پذیری مونومرها را تحت تأثیر قرار دهد. همچنین، افزایش آب در محیط واکنش احتمالاً نسبت واکنش‌پذیری آکریل آمید را نسبت به آکریلونیتریل افزایش می‌دهد که این موضوع نیز در کاهش مقدار آکریلونیتریل در ساختار نهایی کوپلیمر نقش دارد. این یافته‌ها اهمیت انتخاب حلال مناسب در کنترل ترکیب شیمیایی و خواص کوپلیمرهای سنتز شده را برجسته می‌کند.

برای ارزیابی دقیق ساختار شیمیایی و تعیین ترکیب درصد مونومرها در کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل نهایی آزمون $^1\text{H-NMR}$ انجام شد. نتایج نشان داد (شکل ۳)، پیک‌های در محدوده ۱/۲-۲ ppm به پروتون‌های متیلنی در زنجیر اصلی پلی‌آکریل آمید و پلی‌آکریلونیتریل مربوط است. همچنین، پیک‌های در محدوده ۲/۳-۵/۱ ppm به ترتیب به گروه‌های متیلنی در آکریل آمید و آکریلونیتریل مربوط هستند. افزون بر این، پیک‌های در محدوده ۶/۷-۵/۹ ppm به گروه آمین (NH_2) در آکریل آمید نسبت داده شدند. این نتایج تأیید می‌کند، کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل با موفقیت سنتز شدند. ترکیب درصد تمام نمونه‌ها با استفاده از طیف $^1\text{H-NMR}$ آن‌ها و معادله (۱) محاسبه شد که نتایج آن در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار آب در خوراک، مقدار آکریلونیتریل در ترکیب کاهش می‌یابد.

$$F_{\text{AAm}} = \frac{\frac{A_d}{2}}{A_a + A_b + A_c} \quad (1)$$

$$F_{\text{AN}} = 1 - F_{\text{AAm}}$$



شکل ۵- منحنی عبوردهی نور محلول ۰/۱٪ وزنی کوپلیمرهای AAm-co-AN/(DI) در آب یون زدوده.

Fig. 5. Transmittance curve of 0.1 wt% solution of copolymers (AAm-co-AN/(DI)) in deionized water.

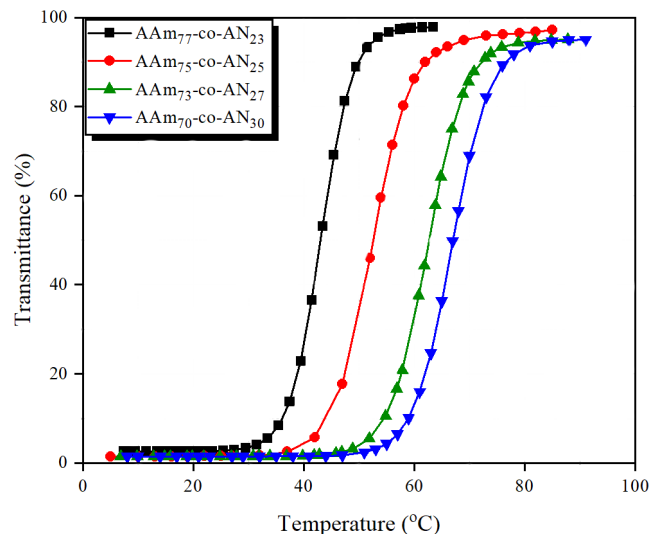
را توجیه می‌کند. از دیدگاه ترمودینامیکی، افزایش دما به شکست برهم‌کنش‌های پلیمر-پلیمر طی فرایندی گرماگیر منجر می‌شود. این برهم‌کنش‌ها سپس با برهم‌کنش‌های پلیمر-آب در فرایندی گرمازا جایگزین می‌شوند که موجب کاهش شایان توجه آنتالپی سامانه می‌شود. کاهش آنتالپی، همراه با افزایش آنتروپی ناشی از پراکندگی بیشتر پلیمر در حلال، موجب کاهش انرژی آزاد گیبس می‌شود. این تغییر منفی در انرژی آزاد گیبس، محرک ترمودینامیکی برای وقوع خودبه‌خود فرایند انحلال پلیمر در این شرایط است [۲۰].

در شکل ۶ حالت ظاهری محلول نمونه کوپلیمر $AAm_{75}-co-AN_{25}$



شکل ۶- محلول ۰/۱٪ وزنی کوپلیمر $AAm_{75}-co-AN_{25}$ در آب یون زدوده.

Fig. 6. A solution of 0.1% by weight of copolymer ($AAm_{75}-co-AN_{25}$) in deionized water.



شکل ۴- منحنی عبوردهی نور محلول ۰/۱٪ وزنی کوپلیمرهای AAm-co-AN در آب یون زدوده.

Fig. 4. Transmittance curve of 0.1 wt% solution of copolymer (AAm-co-AN) in deionized water.

حذف شد. مقدار تبدیل واکنش‌ها نیز کم نگه داشته شد تا از انحراف ترکیب کوپلیمر ممانعت شود و ترکیب کوپلیمر یکنواخت‌تر باشد. رفتار انتقال فاز کوپلیمر آکریل آمید-آکریلونیتریل در غلظت ۱ mg/mL با روش کدرت‌سنجی بررسی شد. نتایج حاصل از این مطالعه در شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهد، UCST این کوپلیمرها به مقدار شایان توجهی تحت تأثیر نسبت آکریلونیتریل در خوراک واکنش قرار دارد. در کوپلیمرهای سنتز شده در حلال DMSO، افزایش درصد مولی آکریلونیتریل از ۲۳٪ به ۳۰٪ موجب افزایش UCST از 40°C به 65°C شد (شکل ۴). اما برای کوپلیمرهای سنتز شده در مخلوط حلال DMSO و آب، افزایش حجم آب از ۰/۱۵ mL به ۰/۴۵ mL به کاهش UCST از 43°C به 25°C منجر شد (شکل ۵). دلیل انتخاب نسبت آکریل آمید به آکریلونیتریل ۲۵/۷۵ در بررسی اثر آب بر ترکیب کوپلیمر فقط این بوده که کوپلیمر دارای UCST حدود 52°C است و در میانه بازه دمایی قابل بررسی با طیف‌سنجی است و بنابراین در صورت کاهش یا افزایش UCST می‌توان تغییرات را بررسی کرد.

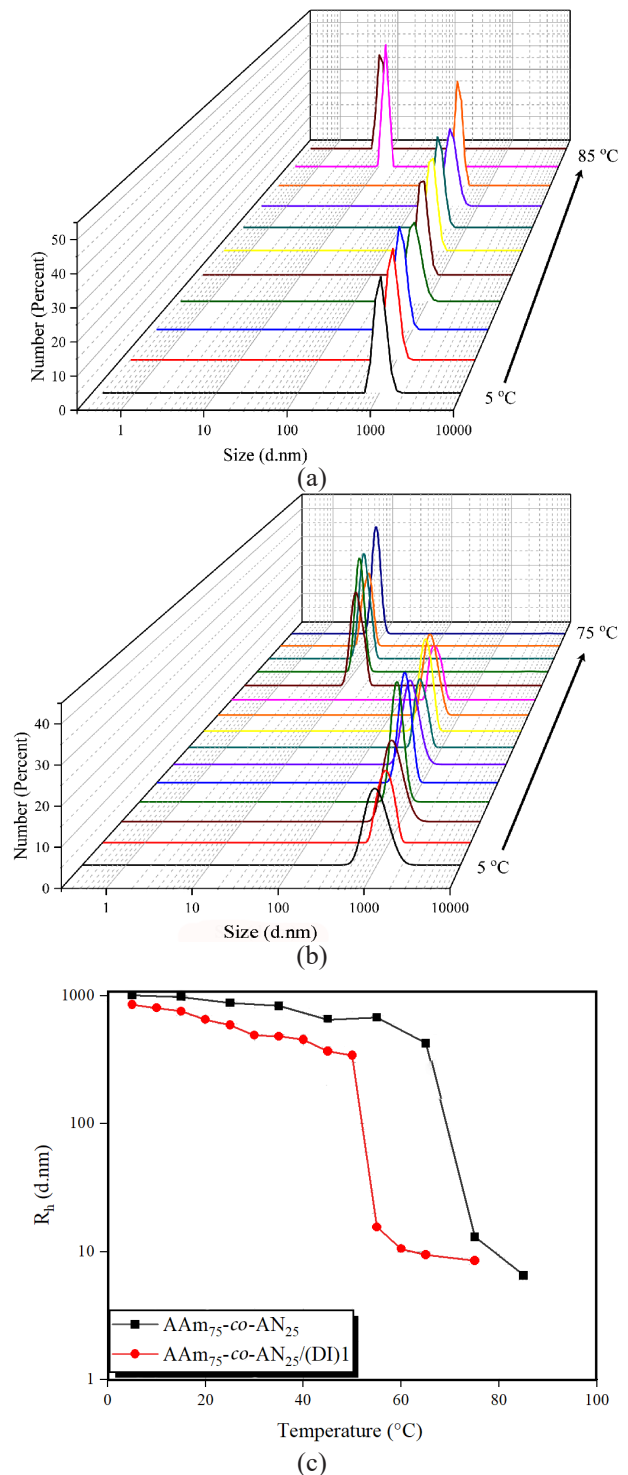
این رفتار را می‌توان به وجود فزاینده گروه‌های آب‌گریز (غیرقطبی) آکریلونیتریل در زنجیر پلیمری نسبت داد. این گروه‌های آب‌گریز تمایل به دفع مولکول‌های آب دارند که به تجمع زنجیرهای پلیمری و در نتیجه رسوب از محلول منجر می‌شود. این پدیده نیاز به افزایش دما برای حل شدن دوباره پلیمر و در نتیجه افزایش UCST

در آب یون زدوده در پایین و بالای UCST نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود، در پایین دمای UCST محلول کاملاً مات است و با افزایش دما به بالای UCST کاملاً شفاف می شود.

اثر دما بر اندازه ذرات کopolymer AAm-co-AN در غلظت 1 mg/mL با آزمون DLS ارزیابی شد. نتایج این بررسی در شکل 7، نشان دهنده تغییرات شایان توجه در شعاع هیدرودینامیکی ذرات در دامنه دمایی مطالعه شده است. برای کopolymer AAm₇₅-co-AN₂₅ در دمای 5 °C شعاع هیدرودینامیکی ذرات 1010/6 nm اندازه گیری شد. با افزایش تدریجی دما، کاهش مداومی در این شعاع دیده شد، به طوری که در دمای 85 °C به 6/5 nm رسید. همچنین، روند مشابهی برای AAm₇₅-co-AN₂₅/(DI)1 مشاهده شد. به طوری که شعاع هیدرودینامیکی اولیه 850/3 nm و با افزایش دما به 8/5 nm کاهش یافت. نتایج DLS تغییری ناگهانی در اندازه ذرات برای کopolymerهای سنتز شده را نشان می دهد. این انتقال فاز در دمای 65 °C برای کopolymer AAm₇₅-co-AN₂₅ و 50 °C برای کopolymerهای AAm₇₅-co-AN₂₅/(DI)1 رخ می دهد. مقایسه این دماها با دمای UCST تعیین شده با اندازه گیری های کدرت سنجی، اختلافی در حدود 7 °C را نشان می دهد. این اختلاف می تواند ناشی از تفاوت در مقدار افزایش دما و زمان تعادل در دو روش آزمایش باشد. در دماهای کمتر از UCST، برهم کنش های بین زنجیری پلیمر (پلیمر-پلیمر) غالب هستند که به تمایل به تجمع و خوشه بندی زنجیرها منجر می شود. در مقابل، با افزایش دما به بیش از UCST، برهم کنش های بین زنجیرهای پلیمری و حلال (برهم کنش های پلیمر-حلال) غالب می شوند. این تغییر در غلبه برهم کنش ها با افزایش انرژی گرمایی سامانه تسهیل می شود. افزایش دما به مولکول های حلال اجازه می دهد تا عمیق تر به درون کلاف های پلیمری نفوذ کرده و برهم کنش های بین زنجیری را مختل کنند. در نتیجه، نیروهای جاذبه بین زنجیرهای پلیمری تضعیف شده و زنجیرها شروع به جدا شدن و توزیع یکنواخت تر در سرتاسر حلال می کنند. این فرایند موجب کاهش شایان توجه شعاع هیدرودینامیکی مشاهده شده می شود.

نتیجه گیری

در این پژوهش، سنتز و رفتار انتقال فاز کopolymerهای آکریل آمید-آکریلونیتریل بررسی شد. با طیف سنجی FTIR و ¹H-NMR تأیید شد، کopolymer نام برده با نسبت های مختلف مونومرها با موفقیت سنتز شد، به طوری که افزایش نسبت آکریلونیتریل در خوراک اولیه موجب



شکل 7- توزیع اندازه ذرات: (a) AAm₇₅-co-AN₂₅ (b) AAm₇₅-co-AN₂₅/(DI)1 در آب یون زدوده با غلظت 0.1 wt % و (c)

تغییرات متوسط شعاع هیدرودینامیکی نمونه ها بر حسب دما. Fig. 7. Particle size distributions of (a) AAm₇₅-AN₂₅, (b) AAm₇₅-co-AN₂₅/(DI)1 in deionized water with 0.1wt% concentration, and (c) changes in the average hydrodynamic radius of samples versus temperature.

بنابراین، مقادیر بسیار اندک آب در محیط واکنش باید به دقت بررسی شود. آزمون DLS نیز کاهش شعاع هیدرودینامیکی ذرات کوپلیمر را با افزایش دما نشان داد که این موضوع با انتقال فاز UCST مرتبط بوده و بیانگر تغییر در غلبه برهم‌کنش‌های پلیمر-پلیمر به پلیمر-حلال با افزایش دماست. این یافته‌ها نشان می‌دهد، امکان کنترل خواص و رفتار کوپلیمرهای آکریل آمید-آکریلونیتریل با تنظیم نسبت مونومرها، شرایط سنتز و انتخاب حلال وجود دارد که این موضوع زمینه را برای طراحی مواد پلیمری با خواص مدنظر برای کاربردهای خاص فراهم می‌کند.

قدردانی

از بنیاد علم ایران (INSF) برای حمایت مالی طبق قرارداد شماره ۹۹۰۲۲۸۵۱ تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Shen Y., Le X., Wu Y., and Chen T., Stimulus-Responsive Polymer Challenges, *Chem. Soc. Rev.*, **53**, 606-623, 2024.
- Kopač T., Mathematical Model for Characterization of Temperature-Responsive Polymers: A Study on the Rheological Behavior of Gelatin and Poly(N-isopropylacrylamide), *Polym. Test.*, **133**, 108402, 2024.
- Cai C., Ma S., Li F., and Tan Z., Aqueous Two-Phase System Based on pH-Responsive Polymeric Deep Eutectic Solvent for Efficient Extraction of Aromatic Amino Acids, *Food Chem.*, **430**, 137029, 2024.
- Shymborska Y., Budkowski A., Raczowska J., Donchak V., Melnyk Y., Vasiichuk V., and Stetsyshyn Y., Switching It Up: The Promise of Stimuli-Responsive Polymer Systems in Biomedical Science, *The Chemical Record*, **24**, e202300217, 2024.
- Long J., Zhou G., Yu X., Xu J., Hu L., Pranovich A., Yong Q., Xie Z.H., Xu C., Harnessing Chemical Functionality of Xylan Hemicellulose Towards Carbohydrate Polymer-Based pH/Magnetic Dual-Responsive Nanocomposite Hydrogel for Drug Delivery, *Carbohydr. Polym.*, 122461, 2024.
- Qu W., Bi Z., Zou C., Chen C., Light, Heat, and Force-Responsive Polyolefins, *Adv. Sci.*, **11**, 2307568, 2024.
- Kothawade S., Shende P., Coordination Bonded Stimuli-Responsive Drug Delivery System of Chemical Actives with Metal in Pharmaceutical Applications, *Coordination Chem. Rev.*, **510**, 215851, 2024.
- Nagase K., Wakayama H., Matsuda J., Kojima N., and Kanazawa H., Thermoresponsive Mixed Polymer Brush to Effectively Control the Adhesion and Separation of Stem Cells by Altering Temperature, *Mater. Today Bio*, **20**, 100627, 2023.
- Ampe A., Bandini E., Broeckhoven K., and Lynen F., On-column Modification for the Creation of Temperature-Responsive Stationary Phases, *Anal. Chim. Acta*, **1283**, 341961, 2023.
- Barhoum A., Sadak O., Ramirez I.A., and Iverson N., Stimuli-Bioresponsive Hydrogels as New Generation Materials for Implantable, Wearable, and Disposable Biosensors for Medical Diagnostics: Principles, Opportunities, and Challenges, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **317**, 102920, 2023.
- Robertson H., Nelson A.R., Prescott S.W., Webber G.B., and Wanless E.J., Cosolvent Effects on the Structure and Thermoresponse of a Polymer Brush: PNIPAM in DMSO-Water Mixtures, *Polym. Chem.*, **14**, 1526-1535, 2023.
- Karimi A., Kordzadeh A., and Saadatabadi A.R., Acrylamidevinyl Acetate Copolymer as a New UCST Copolymer: Phase Transition and Aggregation Behavior; an Experimental and Theoretical Study, *React. Funct. Polym.*, **181**, 105456, 2022.
- Maji S., Jerca V.V., and Hoogenboom R., Dual pH and

- Thermoresponsive Alternating Polyampholytes in Alcohol/Water Solvent Mixtures, *Polym. Chem.*, **11**, 2205-2211, 2020.
14. Chen J., Li G., Jiang T., Wang S., Hu H., Bai Z., Shi D., Chen M., Guan J., and Tan G., Zwitterionic Hydrogel Smart Windows: Radiative Cooling, Privacy Protection and Energy Savings, *Nano Energy*, **123**, 109386, 2024.
 15. Sponchioni M., Bassam P.R., Moscatelli D., Arosio P., and Palmiero U.C., Biodegradable Zwitterionic Nanoparticles with Tunable UCST-Type Phase Separation under Physiological Conditions, *Nanoscale*, **11**, 16582-16591, 2019.
 16. Seuring J. and Agarwal S., First Example of a Universal and Cost-Effective Approach: Polymers with Tunable upper Critical Solution Temperature in Water and Electrolyte Solution, *Macromolecules*, **45**, 3910-3918, 2012.
 17. Asadujjaman A., Kent B., and Bertin A., Phase Transition and Aggregation Behaviour of an UCST-Type Copolymer Poly(acrylamide-co-acrylonitrile) in Water: Effect of Acrylonitrile Content, Concentration in Solution, Copolymer Chain Length and Presence of Electrolyte, *Soft Matter*, **13**, 658-669, 2017.
 18. Hou L. and Wu P., Understanding the UCST-Type Transition of P(AAm-co-AN) in H₂O and D₂O: Dramatic Effects of Solvent Isotopes, *Soft Matter*, **11**, 7059-7065, 2015.
 19. Pineda-Contreras B.A., Schmalz H., and Agarwal S., pH Dependent Thermoresponsive Behavior of Acrylamide-Acrylonitrile UCST-Type Copolymers in Aqueous Media, *Polym. Chem.*, **7**, 1979-1986, 2016.
 20. Zhao C., Ma Z., and Zhu X., Rational Design of Thermoresponsive Polymers in Aqueous Solutions: A Thermodynamics Map, *Prog. Polym. Sci.*, **90**, 269-291, 2019.