

Alginate-based Hydrogel Nanocomposites Made by Carbon Nanotubes and Acrylamide/Itaconic acid as Co-monomers

Gholam Bagheri Marandi* and Lila Mahmoodpoor Sharbian

Department of Chemistry, Islamic Azad University, Karaj Branch, Karaj, Iran

Received 12 September 2011, accepted 2 January 2012

ABSTRACT

Hydrogel nanocomposites based on alginate polysaccharide were prepared by graft copolymerization of acrylamide and itaconic acid in the presence of carbon nanotube, using methylene bisacrylamide and ammonium persulfate as crosslinker and initiator, respectively. The synthesized samples were characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The effect of carbon nanotube content on some properties of the nanocomposites was investigated. The results showed that with increasing carbon nanotube content, the rate of water absorbency and equilibrium swelling in distilled water decreased whereas in saline solutions the water absorbency increased. Water retention capacity was also studied and the results indicated that the inclusion of carbon nanotube causes an increase in water retention under heating and load. Furthermore, the possibilities of Cd (II) ion adsorption of samples have been investigated. It was found that incorporation of nanotubes into the hydrogel structure increased the Cd (II) metal ion adsorption capacity of the nanocomposites compared to a free-carbon nanotube sample. It is concluded that the hydrogels can be used as fast-responsive and high capacity sorbents in Cd (II) ion removing processes.

Key Words:

hydrogel
nanocomposite,
alginate,
carbon nanotube,
swelling, cadmium

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: marandi@kiau.ac.ir

نانوکامپوزیت‌های هیدروژل بر پایه آلژینات حاصل از نانولوله‌های کربن و کومونومرهای آکریل آمید- ایتاکونیک اسید

غلام باقری مرندی*، لیلا محمودپور شریان

کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، گروه شیمی

دریافت: ۹۰/۶/۲۱، پذیرش: ۹۰/۱۰/۱۲

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۵،
صفحه ۴۲۳-۴۳۰، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های هیدروژل بر پایه پلی‌ساکارید آلژینات به روش کوپلیمرشدن پیوندی آکریل آمید و ایتاکونیک اسید در مجاورت نانولوله کربن و با استفاده از شبکه‌ساز متیلن بیس‌آکریل آمید و آغازگر آمونیوم پرسولفات تهیه شدند. نمونه‌های حاصل با روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز، تجزیه گرماوزن‌سنجی و میکروسکوپی الکترونی پویشی ارزیابی شدند. اثر مقدار نانولوله کربن بر برخی خواص نانوکامپوزیت‌ها بررسی و مشخص شد، با افزایش مقدار نانولوله کربن در هیدروژل، سرعت جذب و تورم تعادلی در آب مقطر کاهش می‌یابد، در حالی که در محلول‌های نمکی جذب آب افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از مطالعه ظرفیت نگه‌داری آب نیز نشان داد، وارد شدن نانولوله کربن منجر به افزایش ظرفیت نگه‌داری آب در گرما و زیربار می‌شود. افزون بر این، امکان جذب یون $\text{Cd}(\text{II})$ در هیدروژل بررسی و مشخص شد، وارد کردن نانولوله‌ها در ساختار هیدروژل سبب افزایش ظرفیت جذب یون کادمیم نسبت به نمونه فاقد نانولوله کربن می‌شود. بدین ترتیب، هیدروژل‌های تهیه شده می‌توانند به عنوان جاذب‌های سریع و دارای قدرت جذب زیاد برای فرایندهای حذف یون $\text{Cd}(\text{II})$ از منابع آلوده استفاده شوند.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت هیدروژل،
آلژینات،
نانولوله کربن،
تورم، کادمیم

مقدمه

هیدروژل‌های ابرجاذب پلیمرهایی با شبکه سه‌بعدی هستند که به دلیل داشتن گروه‌های عاملی آب‌دوست در ساختار خود قابلیت جذب و نگهداری آب و محلول‌های آبی را حتی زیر فشار دارند. اتصال‌های عرضی، عامل شبکه‌ای شدن هیدروژل‌ها سبب می‌شود که این دسته از پلیمرها در محیط‌های آبی ضمن جذب آب متورم شده اما حل نشوند [۱]. این مواد به دو گروه عمده پایه طبیعی و سنتزی دسته‌بندی می‌شوند. در انواع پایه طبیعی از پلیمرهای طبیعی هم‌چون پلی‌ساکاریدها مانند کیتوسان [۲]، آلژینات [۳]، نشاسته [۴]، سلولوز و مشتقات آن [۵] یا پروتئین‌ها [۶] نظیر ژلاتین و کلاژن استفاده می‌شود. از مهم‌ترین مزایای هیدروژل‌های پایه طبیعی نسبت به پایه سنتزی زیست‌تخریب‌پذیری این مواد است. هیدروژل‌ها به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد قابلیت کاربرد در زمینه‌های مختلف از قبیل کشاورزی، پزشکی، رهایش کنترل شده دارو، صنایع آرایشی و بهداشتی و فراوری پساب‌های صنعتی را دارند. از جمله کاربردهای گزارش شده برخی از هیدروژل‌ها، که به ویژه در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است، استفاده از این مواد برای کاهش و حذف فلزات سنگین موجود در منابع آلاینده‌ای نظیر پساب‌های صنعتی است [۷،۸]. با توجه به آثار مخرب زیست‌محیطی فلزات سنگینی مثل کادمیم برای سلامتی انسان و سایر موجودات زنده اهمیت موادی با قابلیت حذف یون‌های فلزات سنگین از منابع زیستی حایز اهمیت است.

هیدروژل‌های ابرجاذب به ویژه انواع پایه طبیعی با وجود داشتن قابلیت زیاد جذب آب و سیال‌های آبی از لحاظ خواص فیزیکی هم‌چون استحکام مکانیکی و گرمایی ضعیف هستند. از این رو، در سال‌های اخیر پژوهش‌هایی برای بهبود این خواص انجام شده است که از آن جمله می‌توان به افزایش انواع خاک‌های رس [۹-۱۱] و نانولوله کربن [۱۲، ۱۳] در ساختار هیدروژل اشاره کرد. به این ترتیب، کامپوزیت‌های هیدروژل به عنوان نسل جدیدی از هیدروژل‌های ابرجاذب تولید شدند. در مواد کامپوزیتی حداقل دو فاز مجزا وجود دارد که برای تولید ماده جدیدی با خواص متفاوت نسبت به هر یک از اجزای به کار رفته در تشکیل آن با یک‌دیگر ترکیب می‌شوند. در این میان، نانوکامپوزیت‌های پلیمری شامل یک ماتریس پلیمری و افزودنی‌هایی با حداقل یک بعد نانومتری هستند. الیاف و نانولوله کربن از جمله افزودنی‌های یک‌بعدی، انواع نانوذرات خاک‌رس و گرافیت از افزودنی‌های دوبعدی و نانوذرات کروی از افزودنی‌های سه‌بعدی‌اند.

نانولوله‌های کربن به دلیل ساختار، شکل، خواص فیزیکی-شیمیایی و قابلیت تغییر شکل بدون تخریب [۱۴] قابلیت زیادی

در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارند. این مواد از جمله به عنوان تقویت‌کننده کامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند. زیرا، نانولوله‌های کربنی در تقویت زمینه‌های پلیمری بسیار مؤثر عمل می‌کنند و با توجه به چسبندگی در فاز مشترک بین نانولوله و ماده زمینه آثار تقویتی نانولوله کربن بیشتر خواهد بود. استفاده از نانولوله‌های کربن در تشکیل نانوکامپوزیت‌های هیدروژل افزون بر بهبود خواص مکانیکی و گرمایی منجر به اصلاح برخی خواص دیگر مثل افزایش رسانایی الکتریکی [۱۵]، خواص نوری بهبودیافته [۱۶] و قابلیت کاربرد بیشتر هیدروژل‌های مزبور در حوزه‌های پزشکی [۱۷، ۱۸] شده است.

پلی‌ساکاریدها از متداول‌ترین مواد در تهیه هیدروژل‌های پایه طبیعی هستند. آلژینات پلی‌ساکاریدی طبیعی است که از جلبک قهوه‌ای سارگاسوم استخراج می‌شود و متشکل از مونومرهای α -D-مانورونیک اسید و α -L-گولورونیک اسید است که در طول زنجیر خطی با الگوی نامنظم تکرار می‌شوند. آرایش نامنظم در طول زنجیر این پلیمر ناشی از اختلاف در مقدار و توالی توزیع مونومرهاست. سدیم آلژینات (نمک اسید آلژینیک) متشکل از گروه‌های عاملی الکلی، اتری و کربوکسیلات است.

در این پژوهش، از کوپلیمر شدن پیوندی مونومرهای آکریل آمید و ایتاکونیک اسید بر زنجیرهای آلژینات با استفاده از نانولوله کربن و بدون آن نمونه‌های هیدروژل سنتز و اثر مقدار نانولوله بر برخی خواص نمونه‌های حاصل از جمله مقدار تورم در محلول‌ها و شرایط متفاوت و نیز مقدار جذب یون کادمیم مطالعه شده است.

تجربی

مواد

آلژینات با وزن مولکولی ۵۰۰۰۰، ایتاکونیک اسید، آکریل آمید، متیلن بیس آکریل آمید، آمونیوم پرسولفات و سدیم هیدروکسید از شرکت Merck و نانولوله کربن چند دیواره (با قطر خارجی ۸-۱۵ nm، قطر داخلی ۳-۵ nm، طول تقریبی ۵۰ μ m و خلوص ۹۹/۷۶ درصد) از چین تهیه و استفاده شدند.

دستگاه‌ها

دستگاه‌های طیف‌سنج زیرقرمز (FTIR) مدل Perkin Elmer Precisely-100، گرماوزن‌سنج (TGA) مدل STA-1640 Polymer Laboratory، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Cambridge S-360، pH‌سنج مدل Metrohm-827.

اندازه‌گیری محتوای ژل هیدروژل‌ها

برای اندازه‌گیری محتوای ژل، $g/0.05$ از هیدروژل‌های تهیه شده با اندازه ذرات $250-400 \mu m$ در 250 mL آب یون زدوده به مدت 72 h متورم شدند، سپس از آب خارج و به مدت 24 h داخل 250 mL اتانول قرار گرفتند. پس از این زمان، هیدروژل‌ها از اتانول خارج و برای خشک شدن کامل در گرم‌خانه با دمای $70^\circ C$ به مدت 5 h قرار گرفتند. محتوای ژل نمونه‌ها (gel content, GC) از معادله (۱) محاسبه شد:

$$GC = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله m_f و m_i به ترتیب وزن هیدروژل خشک و اولیه است.

اندازه‌گیری مقدار تورم هیدروژل‌ها

$g/0.05$ از هیدروژل با اندازه ذرات $250-400 \mu m$ (مش $60-40$) به 250 mL آب مقطر (یا محلول‌های آبی) افزوده شد و برای کامل شدن جذب به مدت 2 h در محیط قرار گرفت. نمونه‌های متورم داخل کیسه‌های چای ریخته شد و پس از گذشت 15 min و خارج شدن آب اضافی، مقدار تورم تعادلی (ES) آنها با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد:

$$ES = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (2)$$

در این معادله W_2 و W_1 به ترتیب وزن هیدروژل خشک و متورم است.

اندازه‌گیری مقدار جذب یون کادمیم

برای اندازه‌گیری مقدار جذب یون کادمیم (II)، ابتدا محلول‌های استاندارد با غلظت‌های کمتر از 100 ppm از نمک کادمیم نیترات آماده و نمودار استاندارد بر اساس غلظت و جذب تابش حاصل از دستگاه جذب اتمی تهیه شد. $g/0.05$ از پودر ابرجاذب به مدت 2 h در 100 mL محلول 100 ppm کادمیم نیترات قرار گرفت. سپس، محلول صاف شد و غلظت یون فلزی موجود در محلول زیر صافی با دستگاه جذب اتمی و با استفاده از نمودار استاندارد اندازه‌گیری شد. مقدار یون فلزی جذب شده به وسیله پلیمر را می‌توان از معادله (۳) محاسبه کرد [۸]:

$$Q = \left(\frac{C_i - C}{m} \right) V \quad (3)$$

در این معادله، Q مقدار جذب یون فلزی (mg) یون فلزی بر g هیدروژل (خشک)، C_i و C به ترتیب غلظت اولیه و نهایی محلول (mg/L)، m جرم نمونه مورد استفاده (g) و V حجم محلول (L) است.

دستگاه فراصوت مدل HD 3200 Germany Bandelin، دستگاه جذب اتمی مدل Thermo-S Series و هم‌زن مغناطیسی مدل IKA-WERKE D-79219 Staupen به کار گرفته شد.

روش‌ها

ستز هیدروژل پایه (بدون نانولوله کربن)

$g/0.001$ پلی‌ساکارید آلژینات به همراه 35 mL آب مقطر به راکتور مجهز به هم‌زن مغناطیسی منتقل و به مدت 45 min در دمای $70^\circ C$ به طور یکنواخت با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد تا آلژینات کاملاً حل شود. سپس، $g/3340$ آکریل آمید حل شده در 10 mL آب مقطر به همراه $g/660$ ایتاکونیک اسید 70% خنثی شده با سدیم هیدروکسید به این محلول اضافه شد. پس از 15 min ، مقدار $g/0.80$ آغازگر آمونیوم پرسولفات و $g/0.80$ شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل آمید که هر یک در 5 mL آب مقطر حل شده بودند، به ظرف واکنش اضافه شدند. پس از ژل شدن مخلوط، برای کامل شدن فرایند، واکنش به مدت 60 min ادامه یافت. هیدروژل تهیه شده پس از رسیدن به دمای محیط داخل 200 mL اتانول به مدت 2 h قرار گرفت تا ضمن آب‌زدایی مونومرهای واکنش نکرده، زنجیرهای کوتاه پلیمری و هوموپلیمرهای محلول که وارد شبکه شده ولی درگیر نشده‌اند از هیدروژل جدا شوند. سپس، هیدروژل از اتانول خارج و به تکه‌های چند میلی‌متری برش داده شده و در 200 mL اتانول تازه به مدت 48 h قرار گرفت. تکه‌های مزبور به گرم‌خانه با دمای $60^\circ C$ انتقال یافته تا در مدت 6 h به طور کامل خشک شوند.

ستز نانوکامپوزیت هیدروژل

مقادیر $g/0.025$ ، $g/0.100$ و $g/0.150$ نانولوله کربن به همراه 25 mL آب مقطر به راکتور مجهز به دستگاه فراصوت (100 W) منتقل شد. زمان لازم سپری شد تا نانولوله کربن داخل آب پراکنده و مخلوط همگنی به دست آید. سپس، $g/0.001$ آلژینات و 20 mL آب مقطر به ظرف واکنش افزوده و به مدت 15 min دیگر در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. مقادیر $g/3340$ آکریل آمید و $g/660$ ایتاکونیک اسید 70% خنثی شده با سدیم هیدروکسید به ظرف واکنش با دمای $75^\circ C$ افزوده شد. پس از 15 min ، آغازگر آمونیوم پرسولفات و $g/0.80$ شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل آمید حل شده در 5 mL آب مقطر، به راکتور اضافه شد. پس از مشاهده ژل شدن مخلوط، برای کامل شدن فرایند، واکنش به مدت 60 min ادامه یافت. نانوکامپوزیت‌های هیدروژل تهیه شده پس از رسیدن به دمای محیط در روندی مشابه هیدروژل پایه قرار گرفتند.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی زیرقرمز

ساختار نمونه‌ها با طیف‌سنجی زیرقرمز مطالعه شد. در شکل ۱، طیف الف مربوط به پلی‌ساکارید آلزینات است. پیک مشاهده شده در عدد موجی 3436 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل، پیک‌های مشاهده شده در اعداد موجی 1597 و 1416 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن گروه کربوکسیلات و پیک ظاهر شده در 1126 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی گروه اتری در این پلی‌ساکارید است.

در طیف مربوط به هیدروژل ابرجاذب پایه (طیف ب) پیک‌های موجود در نواحی 3438 ، 3201 و 2933 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های OH زنجیر آلزینات، NH- آمیدی و CH- در شبکه هیدروژل است. پیک جدید در اطراف 1673 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل آمیدی و پیک ظاهر شده در ناحیه 1449 cm^{-1} به ارتعاش کششی متقارن گروه کربوکسیلات نسبت داده شده است. پیک‌های مشاهده شده در نواحی 1185 و 1034 cm^{-1} ارتعاش‌های کششی گروه‌های اتری را نشان می‌دهند. همان طور که

مشاهده می‌شود، در طیف مربوط به هیدروژل ابرجاذب نسبت به پایه آلزینات پیک‌های جدیدی ظاهر شده و شدت پیک‌ها نیز تغییر کرده است که تأییدکننده پلیمرشدن پیوندی مونومرها بر پایه آلزینات است. طیف ج مربوط به نانولوله‌های کربن است. در این مواد فقط کربن با هیبریداسیون sp^2 وجود دارد، بنابراین تعداد ارتعاش‌های فعال در طیف زیرقرمز محدود است که پیک‌های مشاهده شده در نواحی 1545 و 1454 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی پیوند دوگانه نانولوله‌های کربنی نسبت داده شده است.

طیف د مربوط به نانوکامپوزیت هیدروژل شامل ۱۵٪ نانولوله کربن است. با مقایسه این طیف با طیف زیرقرمز هیدروژل پایه و نانولوله‌های کربن تغییراتی در بسامدهای ارتعاشی مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از برهم کنش نانولوله‌های کربن با شبکه پلیمری هیدروژل باشد.

محتوای ژل نمونه‌ها

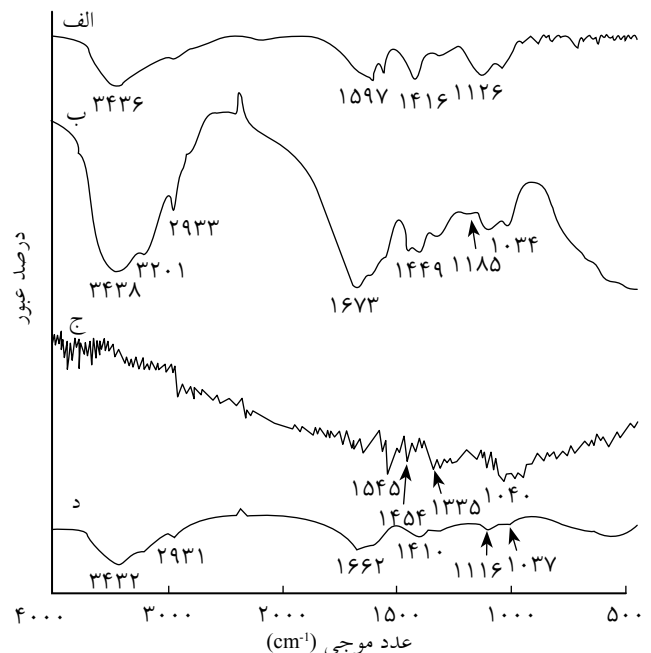
نتایج حاصل از اندازه‌گیری محتوای ژل نمونه‌های سنتز شده در جدول ۱ ارایه شده است. با افزایش مقدار نانولوله کربن در نمونه‌ها درصد ژل افزایش یافته است. پیوندهای π در نانولوله‌های کربن قابلیت تشکیل اتصال‌های عرضی بین زنجیرهای در حال رشد پلیمر را دارند. این قابلیت می‌تواند منجر به وارد شدن مقدار بیشتر مولکول‌های واکنش‌دهنده در شبکه پلیمری و افزایش زنجیرهای درگیر و در نتیجه افزایش محتوای ژل شود.

خواص تورمی نمونه‌ها

در جدول ۱، مقدار تورم تعادلی نمونه‌های تهیه شده C^* تا C_3 آمده است که به ترتیب نمونه مربوط به بدون نانولوله کربن و نانوکامپوزیت‌های ساخته شده حاوی ۲/۵، ۱۰ و ۱۵ درصد نانولوله کربن است. با توجه به این جدول مقدار جذب آب با افزایش نانولوله کربنی در هیدروژل کاهش می‌یابد که علت را می‌توان به خاصیت آب‌گریزی کربن در شبکه هیدروژل نسبت داد. در اثر این عامل نانولوله‌های کربن که به شکل نامنظمی در هیدروژل توزیع شده‌اند، می‌توانند تا حدی از نفوذ مولکول‌های آب به داخل شبکه ممانعت

جدول ۱- محتوای ژل نمونه‌ها و مقدار تورم تعادلی هیدروژل‌ها.

نمونه	C^*	C_1	C_2	C_3
محتوای ژل (%)	۷۱	۷۹	۸۵	۸۸
مقدار تورم تعادلی (g/g)	۵۷۵	۵۳۰	۵۰۰	۴۴۰



شکل ۱- طیف‌های زیرقرمز: (الف) آلزینات، (ب) هیدروژل پایه، (ج) نانولوله کربنی و (د) نانوکامپوزیت هیدروژل شامل ۱۵٪ نانولوله کربنی (برای سهولت مقایسه، طیف‌ها در یک شکل آمده و درصد عبور نور غیرواقعی است).

جدول ۳- مقدار جذب یون کادمیم در هیدروژل‌ها.

نمونه	C*	C ₁	C ₂	C ₃
مقدار جذب (mg/g)	۱۸۳/۱	۱۸۸/۵	۱۸۹/۷	۱۹۰/۵

نانولوله کربن در نانوکامپوزیت‌های سنتز شده مقدار جذب کادمیم افزایش یافته است. این نتیجه می‌تواند ناشی از دو عامل متفاوت باشد. اول قابلیت جذب سطحی فلز به وسیله نانولوله‌های کربنی و دوم اثر آب‌گریزی کربن به طوری که نانولوله کربنی موجود در ساختار هیدروژل سبب نزدیک شدن بیشتر گروه‌های قطبی و یونی زنجیر پلیمر با یون فلزی می‌شود که نتیجه آن برهم‌کنش‌های قوی‌تر و بیشتر با یون کادمیم است. با مقایسه مقدار جذب یون کادمیم نمونه‌های تهیه شده با نتایج سایر پژوهشگران (جدول ۴) به نظر می‌رسد، این نمونه‌ها قابلیت مناسب برای حذف یون فلز کادمیم را از منابع آلاینده دارند.

بررسی سرعت جذب آب در هیدروژل‌ها

سرعت جذب آب مقطر در نمونه‌ها در بازه زمانی ۰ تا ۴۰ min اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، سرعت جذب آب نمونه‌ها در دقایق اولیه تفاوت چندانی با یکدیگر ندارد، اما پس از آن تغییرات بیشتری در سرعت جذب مشاهده می‌شود. در واقع دو عامل بر سرعت نفوذ آب در نمونه‌های دارای نانولوله اثر می‌گذارد. خاصیت موینگی نانولوله کربن که سبب افزایش سرعت نفوذ سیال می‌شود و اثر پوششی این ماده در هیدروژل که عاملی برای ممانعت از ورود سیال است. با توجه به نمودارها به نظر می‌رسد، این دو عامل که برخلاف یکدیگر عمل می‌کنند، در دقایق اولیه تا حدی اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند، در حالی که پس از آن اثر پوششی نانولوله کربن اثر گذارتر است. هم‌چنین، این اثر در نمونه دارای مقدار بیشتری نانولوله در مقایسه با هیدروژل پایه کاهش بزرگ‌تری را در سرعت جذب آب سبب شده است. اثر پوششی جدول ۴- مقایسه نتایج سایر پژوهشگران با بررسی حاضر برای جذب یون کادمیم.

شرایط بررسی	جذب یون (mg _m /g _h) [*]	مرجع
غلظت ۱۰۰ ppm، مدت ۲۴ h با هم‌زدن	حدود ۲۰	[۱۹]
غلظت ۱۵۰ ppm، مدت ۲۵ h با هم‌زدن	حدود ۴۰	[۲۰]
غلظت ۱۰۰ ppm با هم‌زدن	حدود ۷۰	[۲۱]

* m و h به ترتیب نمایانگر فلز و هیدروژل خشک است.

کنند. اثر نانولوله‌های کربن به عنوان عامل شبکه‌ساز نیز منجر به کاهش جذب آب می‌شود. بدیهی است، این آثار در نمونه C₃ با بیشترین مقدار نانولوله بزرگ‌تراست.

مقدار جذب نمونه‌ها در محلول‌های ۰/۱۵۰ مولار نمک‌های NaCl، CaCl₂ و AlCl₃ ارزیابی شد. نتایج حاصل از این مجموعه آزمایش‌ها در جدول ۲ آمده است. نتایج مشخص می‌کند، مقدار جذب نانوکامپوزیت‌های هیدروژل نسبت به محلول نمکی بیشتر بوده و با افزایش مقدار نانولوله کربن نیز این جذب بیشتر می‌شود. در واقع نانولوله‌های کربنی با یون‌های فلزی برهم‌کنش داشته و قابلیت جذب سطحی آنها را دارند و طبیعی است، با افزایش مقدار نانولوله مقدار این برهم‌کنش‌ها بیشتر شده و تجمع یونی در ماتریس کامپوزیت و افزایش اختلاف فشار اسمزی حاصل سبب افزایش جذب می‌شود.

از داده‌های جدول ۲ مشخص است، مقدار جذب در محلول‌های نمکی نسبت به آب مقطر کمتر است، زیرا اختلاف فشار اسمزی موجود بین هیدروژل و محیط خارجی که سبب جذب آب می‌شود، در محلول‌های نمکی کاهش می‌یابد. بنابراین، مقدار جذب نیز کاهش می‌یابد. اما، علت کاهش بیشتر جذب در نمک‌های چندظرفیتی اثر شبکه‌سازی این یون‌هاست که باعث افزایش اتصال‌های عرضی و در نتیجه کاهش جذب می‌شود.

قابلیت جذب یون کادمیم در هیدروژل‌های سنتز شده

در جدول ۳ نتایج مربوط به جذب یون فلزی کادمیم در انواع هیدروژل‌های سنتز شده مشاهده می‌شود. گروه‌های شیمیایی آمیدی و کربوکسیل در زنجیرهای مولکولی هیدروژل یکی از عوامل اصلی جذب یون کادمیم در مواد تهیه شده هستند. در این میان گروه ایتاکنونیک اسید به دلیل امکان تشکیل کی‌لیت با یون‌های فلزی که ناشی از وجود دو عامل کربوکسیل در این گروه است، برای جذب کادمیم نمونه‌های تهیه شده نقش بسزایی دارد. از سوی دیگر، همان‌طور که از جدول ۳ قابل تشخیص است، با افزایش مقدار

جدول ۲- مقدار جذب محلول‌های نمکی ۰/۱۵ مولار نمونه‌ها.

نمک	مقدار تورم (g/g)			
	C ₃	C ₂	C ₁	C*
NaCl	۶۷/۲	۶۴/۶	۵۶/۴	۵۱/۲
CaCl ₂	۲۲/۲	۱۸	۱۲/۷	۸/۴
AlCl ₃	۱۹/۳	۱۵/۲	۱۱/۶	۶/۸

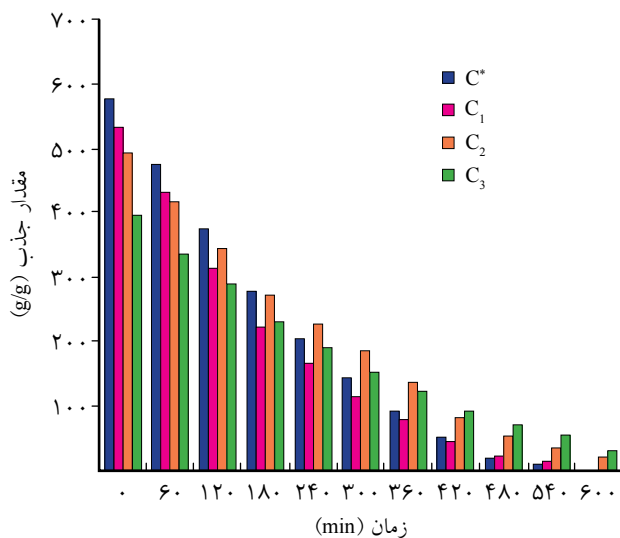
جذب بیشتری دارند، زیرا در آنها نسبت سطح به حجم بیشتر است که باعث افزایش سطح تماس و در نتیجه افزایش سرعت نفوذ آب به درون هیدروژل می‌شود [۲۲].

قابلیت نگه‌داری آب در هیدروژل‌های متورم

یکی از مشخصه‌های بارز کامپوزیت‌های هیدروژل قابلیت نگه‌داری آب جذب شده در آنهاست. به منظور بررسی این ویژگی، نمونه‌ها متورم شده و پس از اندازه‌گیری مقدار تورم، هیدروژل‌های متورم در گرم‌خانه با دمای 80°C قرار گرفتند. مقدار نگه‌داری آب نمونه‌ها به عنوان تابعی از زمان بررسی شد. همان‌طور که در نمودارهای شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانولوله زمان بیشتری برای خروج آب از نمونه مورد نیاز است. با آن که نمونه C_3 کمترین مقدار تورم اولیه را دارد، در دمای 80°C پس از سپری شدن زمان گرمادهی نمونه‌های متورم، آب بیشتری را در خود حفظ کرده است. در این جا نیز وجود نانولوله‌های کربنی در هیدروژل سبب افزایش مقدار پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و گروه‌های قطبی هیدروژل شده و بنابراین گسیختگی این پیوندها در دمای مزبور نیاز به زمان بیشتری دارد. از سوی دیگر، بخشی از انرژی گرمایی اعمال شده به وسیله نانولوله‌های کربن جذب می‌شود.

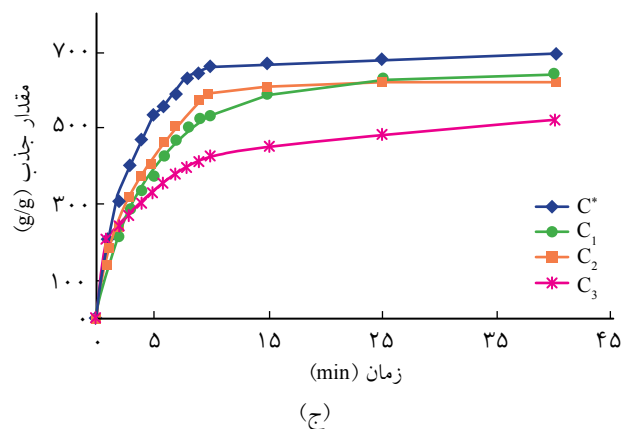
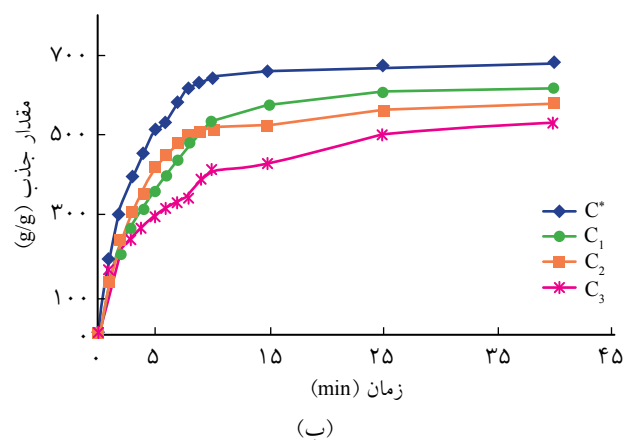
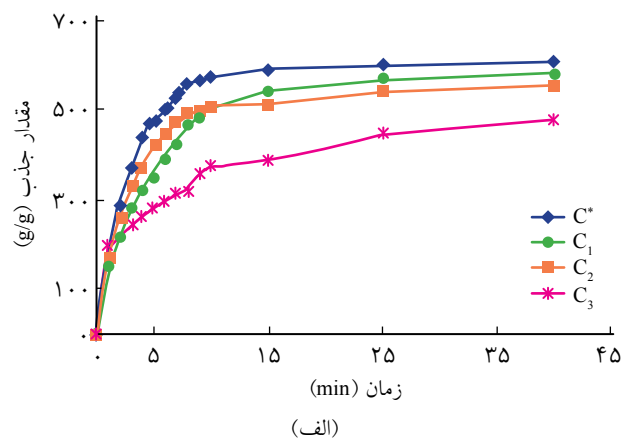
بررسی رفتار تورم - واتورم نمونه‌ها

در این مجموعه از آزمایش‌ها نمونه‌های رسانده شده به تورم تعادلی

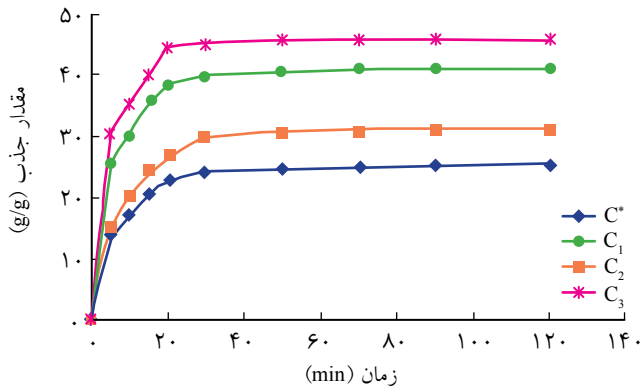


شکل ۳- ظرفیت نگه‌داری آب در نمونه‌ها برحسب زمان در دمای 80°C (C^* نمونه فاقد نانولوله کربنی و C_1 تا C_3 به ترتیب نمونه‌های دارای ۲/۵، ۱۰ و ۱۵ درصد نانولوله کربنی هستند).

نانولوله‌های کربن در ورود آب برای سایر هیدروژل‌های شامل این ماده نیز گزارش شده است [۱۷]. مقایسه سرعت جذب آب مقطر در نمونه‌ها با اندازه ذرات مختلف نشان می‌دهد، ذرات ریزتر سرعت



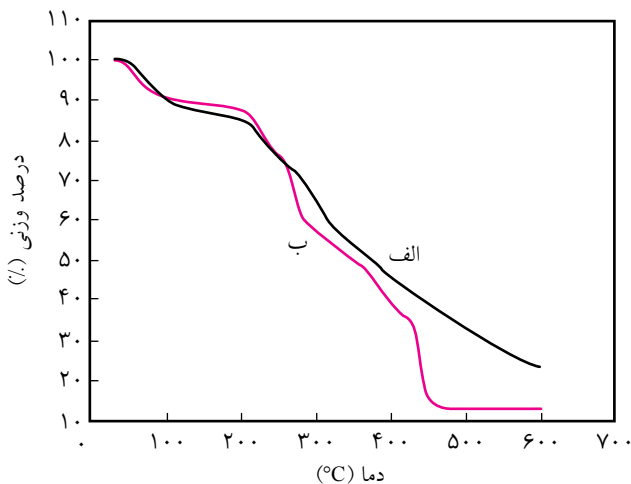
شکل ۲- سرعت جذب آب مقطر در نمونه‌ها: (الف) با مش ۴۰-۲۰، (ب) با مش ۶۰-۴۰ و (ج) با مش ۸۰-۶۰ (C^* نمونه فاقد نانولوله کربنی و C_1 تا C_3 به ترتیب نمونه‌های دارای ۲/۵، ۱۰ و ۱۵ درصد نانولوله کربنی هستند).



شکل ۵- جذب محلول نمکی ۰/۰۹۰٪ سدیم کلرید در نمونه‌ها زیر فشار ۴۱۳۷ Pa (C* نمونه فاقد نانولوله کربنی و C₁ تا C₃ به ترتیب نمونه‌های دارای ۲/۵، ۱۰ و ۱۵ درصد نانولوله کربنی هستند).

گرم‌اوزن‌سنجی

در شکل ۶ گرم‌انگاشت‌های هیدروژل پایه و نانوکامپوزیت هیدروژل با نسبت ۱۵٪ وزنی نانولوله کربنی به آلژینات نشان داده شده است. تجزیه شدن نانوکامپوزیت مزبور از دمای ۱۸۱°C آغاز شده و در دمای ۲۴۶°C استحکام گرفته است و دوباره از دمای ۳۱۵°C شروع به تجزیه شدن می‌کند و این تجزیه در دمای ۴۸۹°C پایان می‌یابد. بیشترین مقدار تجزیه شدن در دمای ۴۱۷°C اتفاق افتاده است، در حالی که دمای تجزیه شدن هیدروژل از ۱۷۸°C آغاز شده و در دمای ۳۵۸°C خاتمه یافته است و بیشینه دمای تجزیه شدن آن ۲۶۴°C است. نانولوله‌های کربن با توجه به پایداری گرمایی زیاد با جذب بخشی از انرژی گرمایی اعمال شده در نمونه نانوکامپوزیتی منجر به افزایش پایداری گرمایی این نمونه می‌شوند.

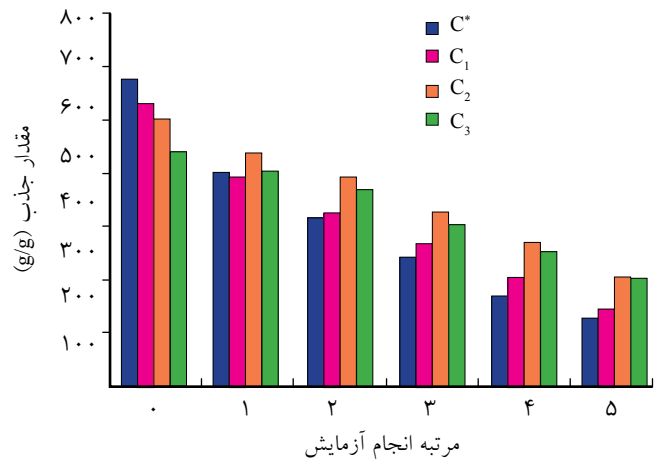


شکل ۶- نمودارهای گرم‌اوزن‌سنجی: (الف) هیدروژل پایه و (ب) نانوکامپوزیت شامل ۱۵٪ وزنی نانولوله کربنی.

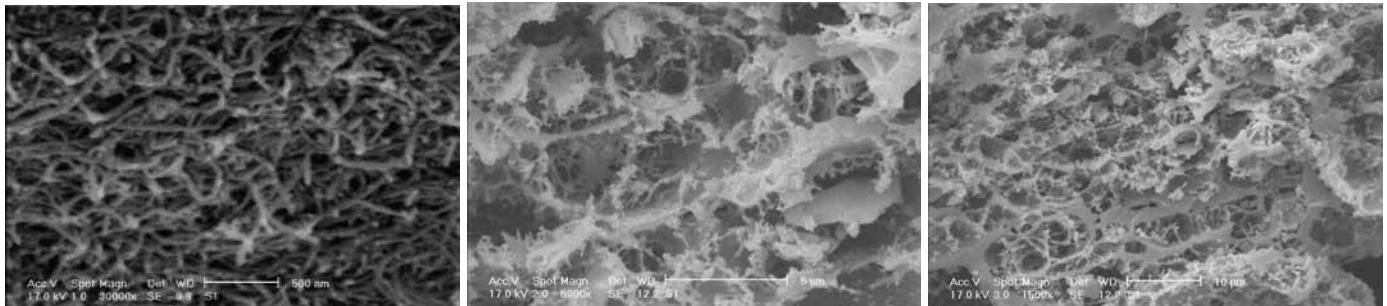
(مرتب‌ه صفر آزمایش)، در دمای ۱۰۰°C متحمل واتورم شده و سپس نمونه‌های خشک حاصل دوباره به بیشینه مقدار جذب رسانده می‌شوند. نتایج تکرار این فرایند برای ۵ مرتبه در نمودارهای شکل ۴ مشاهده می‌شود. نمونه C* (هیدروژل بدون نانولوله‌های کربن) پس از ۵ مرتبه تورم - واتورم در دمای مزبور، قابلیت جذب ۲۲٪ از کل ظرفیت جذب آب اولیه را دارد. در حالی که C₃ (نانوکامپوزیت با بیشترین مقدار نانولوله کربنی) قابلیت جذب ۴۶٪ از کل ظرفیت جذب آب اولیه را دارد. این نتایج به خوبی اثر نانولوله‌های کربن در افزایش پایداری گرمایی و کاهش تخریب نمونه‌های هیدروژل را نشان می‌دهد.

مقایسه رفتار تورمی نمونه‌ها زیر بار

برای مطالعه قابلیت جذب محلول‌های آبی نمونه‌های زیر فشار، مقدار ۲۰۰ g از پودر هیدروژل‌ها روی سطح بافت توری از جنس پلی‌استر پراکنده شد و روی صافی ریزمتخلخل قرار گرفت. این مجموعه به ظرف حاوی محلول نمکی ۰/۰۹٪ سدیم کلرید اضافه شد و زیر بار با فشار ۴۱۳۷ MPa قرار گرفت [۲۳]. مقدار جذب محلول نمکی نمونه‌ها به طور سینتیکی در مدت ۱۲۰ min اندازه‌گیری شد. ارزیابی نمودارهای شکل ۵ نشان می‌دهد، با افزایش مقدار نانولوله کربن استحکام هیدروژل‌ها افزایش می‌یابد، زیرا با ورود این ماده در ماتریس هیدروژل امکان تشکیل پوشش بلوری اطراف نانولوله افزایش می‌یابد و بیشینه فشار بین‌وجهی به نانولوله وارد و در نتیجه استحکام مکانیکی نمونه نیز زیاد می‌شود.



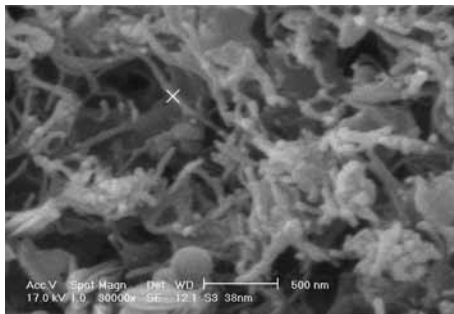
شکل ۷- تورم - واتورم نمونه‌ها در دمای ۱۰۰°C (C* نمونه فاقد نانولوله کربنی و C₁ تا C₃ به ترتیب نمونه‌های دارای ۲/۵، ۱۰ و ۱۵ درصد نانولوله کربنی هستند).



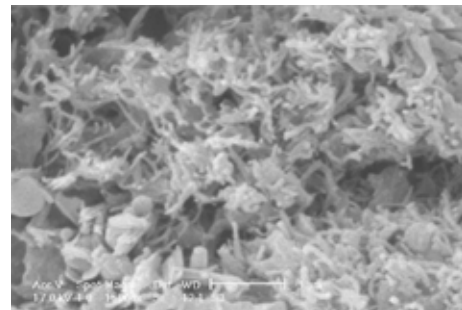
(ج)

(ب)

(الف)



(هـ)



(د)

شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی: هیدروژل پایه (الف) با بزرگنمایی $10 \mu\text{m}$ و (ب) با بزرگنمایی $5 \mu\text{m}$ ، (ج) نانولوله‌های کربنی با بزرگنمایی 500 nm و نانوکامپوزیت هیدروژل با مقدار 15% نانولوله کربنی (د) با بزرگنمایی $1 \mu\text{m}$ و (هـ) با بزرگنمایی 50 nm .

نانوکامپوزیت‌هایی می‌شود که نسبت به هیدروژل بدون نانولوله کربنی دارای پایداری گرمایی و قابلیت نگه‌داری آب بیشتر است و از تورم مناسب‌تری در محلول‌های نمکی برخوردارند. سرعت جذب و مقدار تورم تعادلی در آب مقطر برای نانوکامپوزیت‌های هیدروژل کمتر از هیدروژل پایه است. دلیل این امر خاصیت آب‌گریزی و اثر پوششی نانولوله‌های کربنی است. همه نانوکامپوزیت‌های حاصل نسبت به هیدروژل پایه قابلیت بیشتری برای حذف یون کادمیم دارند، طوری که از آنها می‌توان به عنوان موادی برای کاهش غلظت این فلز سمی در منابع آلوده به این فلز استفاده کرد.

قدردانی

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج برای حمایت مالی از این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Zohuriaan-Mehr M.J. and Kabiri K., Superabsorbent Polymer Materials: A Review, *Iran. Polym. J.*, **17**, 451-477, 2008.
- Mahdavinia G.R., Pourjavadi A., Hosseinzadeh H., and Zohuriaan M.J., Modified Chitosan 4. Superabsorbent Hydrogels

- from Poly(acrylic acid-co-acrylamide) Grafted Chitosan with Salt and pH-reponsiveness Properties, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1399-1407, 2004.
3. Bagheri Marandi G., Sharifnia N., and Hosseinzadeh H., Synthesis of an Alginate-Poly(sodium acrylate-co-acrylamide) Superabsorbent Hydrogel with Low Salt Sensitivity and High pH Sensitivity, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 2927-2932, 2006.
 4. Li X., Xu S., Pen Y., and Wang J., The Swelling Behaviors and Network Parameters of Cationic Starch-g-Acrylic Acid/Poly (dimethyldiallylammonium chloride) Semi-Interpenetrating Polymer Networks Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1828-1836, 2008.
 5. Suo A., Qian J., Yao Y., and Zhang W., Synthesis and Properties of Carboxymethyl Cellulose-g-Poly(acrylic acid-co-acrylamide) as a Novel Cellulose-based Superabsorbent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1382-1388, 2007.
 6. Zohuriaan-Mehr M.J., Pourjavadi A., Salimi H., and Kurdtabar M., Protein- and Homo Poly(amino acid)-based Hydrogels with Super-Swelling Properties, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 655-671, 2009.
 7. Hassine K., Durmus A., and KasgÖz A., Enhanced Swelling and Adsorption Properties of AAm-AMPSNa/Clay Hydrogel Nanocomposites for Heavy Metal Ion Removal, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 213-220, 2008.
 8. Zhou L. and Mitomo H., Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution onto Chitosan Entrapped CM-Cellulose Hydrogels Synthesized by Irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1388-1395, 2008.
 9. Bagheri Marandi G. and Hosseinzadeh H., Gelatin-g-Poly(Sodium Acrylate-co-Acrylamide)/Kaolin Superabsorbent Hydrogel Composites: Synthesis, Characterization and Swelling Behaviour, *Polym. Polym. Compos.*, **15**, 395-402, 2007.
 10. Xie Y. and Wang A., Study on Superabsorbent Composites XIX. Synthesis, Characterization and Performance of Chitosan-g-Poly(acrylic acid)/Vermiculite Superabsorbent Composites, *J. Polym. Res.*, **16**, 143-150, 2009.
 11. Mahdavinia G.R., Bagheri Marandi G., Pourjavadi A., and Kiani G., Semi-IPN Carrageenan-based Nanocomposite Hydrogels: Synthesis and Swelling Behavior, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2989-2997, 2010.
 12. Chatterjee S., Leeb M.N., and Woo S.H., Enhanced Mechanical Strength of Chitosan Hydrogel beads by Impregnation with Carbon Nanotubes, *Carbon*, **47**, 2933-3939, 2009.
 13. Li M., Kim H., and Jeong Y.G., Cellulose Acetate/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites with Improved Mechanical, Thermal, and Electrical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2475-2481, 2010.
 14. Meyyappan M., *Carbon Nanotubes: Science and Applications*, CRC, Boca Raton, FL, 237-276, 2005.
 15. MacDonald R.A., Voge C.M., Kariolis M., and Stegemann J.P., Carbon Nanotubes Increase the Electrical Conductivity of Fibroblast-Seeded Collagen Hydrogels, *Acta Biomater.*, **4**, 1583-1592, 2008.
 16. Barone P.W., Yoon H., Ortiz- García R., Zhang J., Ahn J.H., Kim J.H., and Strano M.S., Modulation of Single-Walled Carbon Nanotube Photoluminescence by Hydrogel Swelling, *ACS NANO*, **3**, 3869-3877, 2009.
 17. Li H., Wang D.Q., Chen H.L., Liu B.L., and Gao L.Z., A Novel Gelatin-Carbon Nanotubes Hybrid Hydrogel, *Macromol. Biosci.*, **3**, 720-724, 2003.
 18. Ferris C.J. and Panhuis M.I.H., Conducting Bio-materials based on Gellan Gum Hydrogels, *Soft Mater.*, **5**, 3430-3437, 2009.
 19. Yetimoğlu E.K., Kahraman M.V., Ercan Ö., Akdemir Z.S., and Apohan K.N., N-Vinylpyrrolidone/Acrylic Acid/2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid based Hydrogels: Synthesis, Characterization and their Application in the Removal of Heavy Metals, *React. Funct. Polym.*, **67**, 451-460, 2007.
 20. Pekel N. and Güven O., Separation of Heavy Metal Ions by Complexation on Poly(N-vinyl imidazole) Hydrogels, *Polym. Bull.*, **51**, 307-414, 2004.
 21. Kara A., Uzun L., Besirli N., and Denizli A., Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) beads for Heavy Metal Removal, *J. Hazard. Mater.*, **106B**, 93-99, 2004.
 22. Omidian H., Hashemi S.A., Sammes P.G., and Meldrum I., A Model for the Swelling of Superabsorbent Polymers, *Polymer*, **39**, 6697-6704, 1998.
 23. Ramazani-Harandi M.J., Zohuriaan-Mehr M.J., Yousefi A.A., Ershad-Langroudi A., and Kabiri K., Rheological Determination of the Swollen Gel Strength of Superabsorbent Polymer Hydrogels, *Polym. Test.*, **25**, 470-474, 2006.