

## Superabsorbent Sulfonated Polyacrylamide/Aluminum Nitrate Hydrogel: Swelling, Mechanical, Thermal and Structural Properties

Mahsa Baghban Salehi<sup>1\*</sup>, Delara Ehsani Sohi<sup>2</sup>, Maryam Otadi<sup>2</sup>,  
and Majid Abedi Lengi<sup>3</sup>

1. Department of Petroleum Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, P. O. Box: 14335-186, Tehran, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 19585-466, Tehran, Iran
3. Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, P. O. Box: 84156-83111, Isfahan, Iran

Received: 8 April 2017, accepted: 26 September 2017

### ABSTRACT

A hydrogel was prepared with high swelling capacity and a stable three-dimensional structure under environmental conditions. The methodology in this study involved the design and construction of a three-dimensional network for a superabsorbent hydrogel using hydrolyzed sulfonated polyacrylamide as polymer and nonahydrate aluminum nitrate as crosslinker. Further methodology involved data analysis to achieve a hydrogel optimized by response surface methodology. The optimum hydrogel in terms of three responses (i.e., gelation time, syneresis and swelling) was identified by designing a series of experiments. The chemistry and morphology of optimal superabsorbent hydrogel was determined by bottle tests (swelling and syneresis), rheology, energy dispersive spectroscopy (EDS), and thermogravimetric analysis (TGA). The results of this study demonstrated its polymer concentration of 40,000 ppm and crosslinker concentration of 6 wt% for preparation of optimum hydrogel. The syneresis of the optimum hydrogel was more than 180 days and it swelled to 2800-times of its initial dry weight; its elastic modulus was 15240 Pa with thermal stability by 325°C. The highest swelling rate (4000-times of the dry weight) was observed for a hydrogel with a polyacrylamide concentration of 20000 ppm and a weight ratio of 6 wt% of crosslinker to polymer. An undesirable syneresis time of less than 10 days was obtained. Moreover, the main factor in controlling the gelation time and syneresis was the weight ratio of crosslinker to polymer, while for controlling the swelling capacity it was found to be polymer concentration.

#### Keywords:

superabsorbent hydrogel,  
swelling,  
syneresis,  
rheology,  
thermal stability

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [m.salehi@ccerci.ac.ir](mailto:m.salehi@ccerci.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Baghban Salehi M., Ehsani Sohi D., Otadi M. and Abedi Lengi M., Superabsorbent Sulfonated Polyacrylamide/Aluminum Nitrate Hydrogel: Swelling, Mechanical, Thermal and Structural Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 419-433, 2018.

# هیدروژل ابرجاذب پلی آکریل آمید سولفون دار-آلومینیم نیترات: خواص تورمی، مکانیکی، گرمایی و ساختاری

مهسا باغبان صالحی<sup>۱\*</sup>، دل آرا احسانی سهی<sup>۲</sup>، مریم اوتادی<sup>۳</sup>، مجید عابدی لنجی<sup>۳</sup>

- ۱- تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، پژوهشکده مهندسی نفت، صندوق پستی ۱۸۶-۱۴۳۳۵  
۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز، دانشکده فنی و مهندسی، گروه شیمی، صندوق پستی ۴۶۶-۱۹۵۸۵  
۳- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶

دریافت: ۱۳۹۶/۱/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۴

## چکیده

پژوهش حاضر با هدف ساخت نمونه آزمایشگاهی هیدروژل با تورمپذیری زیاد و حفظ ساختار سه بعدی در برابر شرایط محیطی انجام شد. روش‌ها در پژوهش حاضر نخست برپایه طراحی و ساخت شبکه سه بعدی هیدروژل ابرجاذب با استفاده از پلیمر آکریل آمید سولفون دار آبکافت شده و آلومینیم نیترات ۹ آبه به عنوان عامل شبکه‌ساز و در نهایت تحلیل داده‌ها و تعیین هیدروژل بهینه با استفاده از روش پاسخ سطح بوده است. به عبارت دیگر، با طراحی مجموعه آزمون‌ها و با استفاده از روش پاسخ سطح، هیدروژل بهینه برحسب سه پاسخ زمان تشکیل، زمان چروکیدگی و مقدار تورم شناسایی شد که البته خواص شیمیایی و شکل‌شناسی هیدروژل ابرجاذب بهینه با استفاده از روش بطری (تورم و چروکیدگی)، رئولوژی، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) و آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) معین شد. نتایج نشان داد، هیدروژل بهینه ماده‌ای با غلظت ۴۰۰۰۰ ppm از پلیمر شامل ۶٪wt عامل شبکه‌ساز است. زمان چروکیدگی هیدروژل ابرجاذب بهینه حاصل بیش از ۱۸۰ روز، مقدار تورم ۲۸۰۰ برابر وزن ماده خشک اولیه، مدول کشسانی ۱۵۲۴۰ Pa و پایداری گرمایی تا دمای ۳۲۵°C بود. در این پژوهش، بیشترین مقدار تورم (۴۰۰۰ برابر وزن خشک هیدروژل ابرجاذب) در ترکیب هیدروژل با غلظت ۲۰۰۰۰ ppm پلی آکریل آمید و با نسبت وزنی ۶ به ۱۰۰ آلومینیم نیترات ۹ آبه به پلیمر مشاهده شد. اما، زمان چروکیدگی آن (کمتر از ۱۰ روز) مانع از انتخاب این ترکیب از دو ماده به عنوان غلظت بهینه شد. همچنین، نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر به عنوان کنترل‌کننده زمان تشکیل و چروکیدگی هیدروژل و غلظت پلیمر پارامتر اصلی در کنترل مقدار تورم، معرفی شد.

## واژه‌های کلیدی

هیدروژل ابرجاذب،  
تورم،  
چروکیدگی،  
رئولوژی،  
پایداری گرمایی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
[m.bsalehi@ccerci.ac.ir](mailto:m.bsalehi@ccerci.ac.ir)

## مقدمه

در میان گستره مواد پلیمری طبقه ویژه‌ای از مواد نرم با عنوان هیدروژل‌ها، مزایای گسترده‌ای را از سه دهه گذشته تاکنون نشان داده‌اند. Witchterla [۱] اولین بار در دهه ۱۹۶۰ میلادی روش ساخت هیدروژل‌ها را گزارش کرد. پس از آن، هیدروژل‌ها به عنوان محصول کاربردی در بیشتر صنایع از جمله، کشاورزی [۱]، غذایی [۲]، داروسازی [۳]، پزشکی [۴] و نیز ازدیاد برداشت نفت [۵] استفاده شدند. بسته به محیط یا حلالی که ژل در آن متورم می‌شود، ژل‌ها به دو دسته کلی هیدروژل‌ها و آلی‌ژل‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. ترکیباتی از ژل‌ها با حلال‌های آلی یا ژل‌هایی که قابلیت جذب حلال‌های آلی را دارند، آلی‌ژل و ژل‌هایی که قابلیت جذب آب و محلول‌های آبی را در ساختار سه‌بعدی خود دارند، هیدروژل نامیده می‌شوند [۱].

هیدروژل‌های ابرجاذب (SH) قابلیت حفظ آب داخل شبکه سه‌بعدی را با مقدار تورم کنترل‌شده تا بیش از ده‌ها برابر وزن خشک دارند، به طوری که استحکام شبکه حفظ شود و افزون بر این هیچ انحلالی بین هیدروژل ابرجاذب و آب رخ ندهد [۶]. بنابراین، می‌توان از آن‌ها به عنوان آب‌انبارهای مینیاتوری برای کاربردهای رهایش دارو و مواد مغذی برای رشد گیاهان یاد کرد [۷]. به‌طور کلی، ژل پلیمر شامل پلیمر انحلال‌پذیر در آب، عامل شبکه‌ساز و حلال (آب) است. به بیان ساده‌تر زمانی که پلیمر با آب مخلوط و با یونی فلزی یا عامل آلی به عنوان عامل شبکه‌ساز ترکیب شود، محصول به شکل مایع حاصل می‌شود که ژلانت نامیده می‌شود. با گذشت زمان معینی با نام زمان تشکیل ژل، ساختار سه‌بعدی هیدروژل ابرجاذب به‌طور شیمیایی تشکیل می‌شود [۵]. انحلال‌ناپذیری ژل ناشی از پیوندهای عرضی فیزیکی مانند گره‌خوردگی زنجیرهای پلیمر، برهم‌کنش‌های ضعیف مثل پیوندهای هیدروژنی یا واندروالسی یا پیوندهای عرضی شیمیایی مانند پیوندهای کووالانسی است. به‌طور کلی، معیار ارزش‌گذاری هیدروژل ابرجاذب مقدار تورم، سرعت تورم، زمان چروکیدگی و حفظ استحکام ساختاری آن است [۸]. هیدروژل‌های سنتزی تنوع گسترده‌ای دارند. از میان پلیمرهای مختلف، پلیمرهای خانواده آکریل آمید و پلی آکريلات‌ها به دلیل اقتصادی بودن، دستیابی آسان به پلیمرهای با وزن‌های مولکولی متفاوت [۹]، قدرت جذب زیاد آب و محلول‌های آبی و زیان‌آور نبودن، کاربرد گسترده‌ای در ساخت SH یافته‌اند [۱۰].

افزون بر این، وجود گروه‌های آب‌دوست در زنجیر پلیمری مقدار تورم را افزایش می‌دهد. در حقیقت، هیدروژل‌ها را براساس اندازه واندروالسی گروه‌های آب‌دوست آن‌ها نیز می‌توان تقسیم‌بندی کرد. اندازه

واندروالسی گروه‌های آب‌دوست به ترتیب  $\text{SO}_3^- > \text{COO}^- > \text{NH}_2 > \text{OH}$  است [۱۱]. بنابراین انتظار می‌رود، با افزودن گروه سولفونات به زنجیر پلی‌آکریل آمید آب‌کافت شده در این پژوهش، تورم به مقدار شایان توجهی افزایش یابد.

هیدروژل‌ها به‌خودی‌خود خواص مکانیکی جامدات را نشان می‌دهند. به‌عنوان مثال، حالت و شکل هیدروژل زیر تنش ناشی از وزن حفظ می‌شود و تحت سایر تنش‌های مکانیکی تغییرشکل مربوط به خود را نشان می‌دهند. در سال‌های اخیر تعریف‌های دقیق‌تری بیان شده که تلاش می‌کنند، خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی ژل‌ها را به هم مرتبط کنند. براساس این تعریف‌ها، ترکیبی هیدروژل نامیده می‌شود که ساختار میکروسکوپی پیوسته با ابعاد ماکروسکوپی داشته باشد و با وجود اینکه بخش زیادی از آن از مایع تشکیل شده است، ولی رفتار رئولوژی مانند جامدات را نشان دهد [۱۲].

مقدار مایعی را که هیدروژل می‌تواند به ازای مقدار معینی از پلیمر خشک جذب کند، ظرفیت جذب گفته می‌شود. رفتار هیدروژل به ظرفیت تورم و استحکام یا سفتی ژل متورم بستگی دارد. این دو خاصیت با توجه به چگالی اتصالات عرضی می‌تواند حین ساخت هیدروژل تغییر کند [۵]، به طوری که با کاهش چگالی اتصالات عرضی، ظرفیت تورم افزایش اما سختی یا استحکام ژل کاهش می‌یابد. کیفیت نهایی پلیمر به توازن بین دو خاصیت بستگی دارد و همواره تهیه هیدروژل با ظرفیت تورم زیاد و در عین حال خواص مکانیکی مناسب مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۱۳]. بنابراین، نوع و مقدار عامل شبکه‌ساز در مقدار جذب آب، پایداری گرمایی و ساختاری نقش بسزایی دارد. افزون بر این، ماهیت تصادفی اتصالات عرضی در ساخت هیدروژل‌های شبکه‌ای شده نکته شایان توجهی است [۱۴]. به همین دلیل، هیدروژل‌ها مانند عموم پلیمرها، حتی پلیمرهای اصلاح‌شده، خواص مکانیکی و پایداری گرمایی کمی دارند [۱۵]. بنابراین در پژوهش حاضر، برای یافتن بهترین ترکیب در ساخت هیدروژل، از روش طراحی مرکب مرکزی (central composite design) به عنوان پرکاربردترین روش در خانواده پاسخ سطح، استفاده شد تا با تعیین مقدار بهینه از پلیمر آکریل آمید سولفون دار و عامل شبکه‌ساز آلومینیم نیترات ۹ آب، افزون بر دستیابی به بیشترین مقدار تورم (بیش از ۲۰۰۰ برابر وزن ماده خشک) در کنار حفظ استحکام ساختاری و گرمایی، قابلیت پیش‌بینی پاسخ‌ها نیز فراهم شود. بدین منظور، خواص کیفی (زمان تشکیل و استحکام)، چروکیدگی و تورم تمام هیدروژل‌های طراحی شده بررسی و نمونه مناسب انتخاب شد. سپس، از آزمون رئولوژی برای بررسی رفتار گرانه‌وکشسانی و تعیین چگالی اتصالات عرضی هیدروژل انتخابی، استفاده شد. در نهایت،

باعث می‌شود، سطح هر متغیر از ۲ به ۵ افزایش یابد، ضمن آنکه با کمک نقاط مرکزی، خطای تصادفی (پراکندگی داده‌های پیرامون مقدار متوسط) به‌دقت محاسبه می‌شود. در این روش، تعداد آزمون‌ها از معادله (۱) و تعداد نقاط ستاره‌ای از معادله (۲) محاسبه می‌شود [۱۶]:

$$N = K^2 + 2K + C_p \quad (1)$$

$$\alpha = 2^{K/4} \quad (2)$$

در این معادله‌ها،  $K$  تعداد پارامترهاست که در این پژوهش با توجه به تعداد پارامترهای بررسی شده برابر ۲ است.  $C_p$  بیانگر تعداد نقاط تکرار بوده و در اینجا برای کاهش خطای آزمونگر برابر ۴ در نظر گرفته شده است. شایان ذکر است، کدبندی پارامترها برای بررسی مقدار اهمیت آن‌ها و کاربرد ساده‌تر در معادله از طریق معادله (۳) انجام می‌شود:

$$x_i = \frac{(z_i - z_0)}{\Delta z} \quad (3)$$

$z_i$  مقدار پارامتر،  $z_0$  مقدار همان پارامتر در نقطه مرکزی و  $\Delta z$  بیانگر اختلاف دو مقدار پارامتر است. پارامترهای کد شده در ۵ سطح عبارت از  $-\alpha$ ،  $+1$ ،  $0$ ،  $-1$  و  $+\alpha$  است. در نهایت، براساس نتایج تجربی و اعتبارسنجی مدل آماری حاصل از روش CCD، از میان مدل‌های خطی، درجه دوم، اثرمتقابل دوتایی (2F) و مدل درجه سوم (cubic model)، مدل درجه دوم (معادله (۴)) برای تخمین پاسخ مناسب انتخاب شد:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4)$$

$\beta$  ضرایب مدل و  $\varepsilon$  مقدار خطای تصادفی است. مقدار  $\beta$  برای حداقل کردن خطای تصادفی براساس حداقل مربعات خطا از معادله (۵) محاسبه می‌شود:

$$\beta = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (5)$$

جدول ۱- محدوده تغییرات دو پارامتر غلظت کوپلیمر (A) و نسبت وزنی آلومینیم نیترات ۹ آبه به پلیمر (B).

پارامتر	حد ستاره‌ای پایین $\alpha = -1/4$	حد فاکتوریل پایین (-۱)	مرکزی (۰)	حد فاکتوریل بالا (+۱)	حد ستاره‌ای بالا $\alpha = +1/4$
غلظت پلیمر (ppm)	۲۰۰۰۰	۲۲۹۲۹	۳۰۰۰۰	۳۷۰۷۱	۴۰۰۰۰
نسبت وزنی آلومینیم نیترات ۹ آبه به پلیمر	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۰۶	۰/۰۹	۰/۱

پایداری گرمایی نمونه با آزمون گرماوزن‌سنجی بررسی شد. افزون بر این، برای اطمینان از حفظ ساختار نمونه و وجود گروه‌های عاملی در شبکه هیدروژل از آزمون طیف‌سنجی پرتو X با انرژی پراکنشی (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) استفاده شد.

## تجربی

### مواد

از کوپلیمر پلی آکریل آمید سولفون دار آبکافت شده محصول شرکت SNF فرانسه با نام تجاری AN125 و مقدار آبکافت ۲۵٪ و وزن مولکولی ۸ میلیون دالتون استفاده شد. از آلومینیم نیترات ۹ آبه  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  محصول شرکت Sigma-Aldrich به‌عنوان عامل شبکه‌ساز و از آب دوبار تقطیر (تهیه شده در آزمایشگاه پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی) به‌عنوان حلال برای تهیه هیدروژل‌ها استفاده شد.

### دستگاه‌ها

خواص گرانبه‌رکشی‌سنجی ژلانت با رئومتر MCR502 ساخت شرکت آنتون پار در حالت بسامد ثابت و در کرنش ۱٪ با رئومتري صفحه-صفحه با سطح صیقلی (smooth surface)، قطر ۵۰ mm و با فاصله ۳ cm اندازه‌گیری شد. برای تعیین تغییرات ساختار ژل در برابر افزایش دما از گرماوزن‌سنج Netzsch-TGA 209 F1 ساخت آلمان استفاده شد. برای تعیین ساختار و عناصر تشکیل‌دهنده ابرجاذب، پس از پوشش‌دهی نمونه با طلا با استفاده از آزمون‌های طیف‌سنجی تفکیک انرژی، دستگاه SEM مدل Tescan Vega3، ساخت جمهوری چک به‌کار گرفته شد.

### روش‌ها

#### طراحی آزمون مرکب مرکزی

روش طراحی مرکب مرکزی با اضافه‌شدن نقاط ستاره‌ای و مرکزی به نقاط در طراحی عاملی دوسطحی حاصل می‌شود. وجود این نقاط

X ماتریس حاصل از  $M \times N$ ، تعداد آزمون‌ها و M تعداد ضرایب است [۱۶]. در روش طراحی ترکیب مرکزی نقاط به‌گونه‌ای توزیع می‌شود که هرگاه تعداد مشاهدات برحسب متغیرها رسم شود، توزیع نرمال به‌دست می‌آید. تردیدی نیست که مقدار متوسط هر متغیر، واریانس یا خطای استاندارد، متغیرها به‌سادگی با استفاده از توزیع نرمال قابل تخمین است. افزون بر این، در این روش نقاط طوری آرایش‌بندی می‌شوند که آزمون‌ها چرخش‌پذیر باشند، بدین معنا که واریانس تمام نقاط فقط به فاصله آن‌ها از نقاط مرکزی آزمون وابسته بوده و مستقل از جهت یا مسیر حرکت متغیرها در فضای آزمون است [۱۷]. این خاصیت موجب می‌شود، کیفیت پیش‌بینی پاسخ‌ها تا چند برابر حالت عادی افزوده شود. در **جدول ۱** محدوده پارامترها و مقادیر طراحی براساس دو پارامتر غلظت پلیمر و نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر با نرم‌افزار DX7 (آمریکا، نسخه 7.1.3 State-Ease) نشان داده شده است.

### تعیین نسبت تورم تعادلی (ESR) و چروکیدگی

مقدار آب جذب شده در شبکه سه‌بعدی هیدروژل با استفاده از نسبت تورم تعادلی (معادله (۶)) محاسبه شد. روش کلی کار بدین ترتیب بود که پس از تشکیل ساختار هیدروژل در دمای  $90^{\circ}\text{C}$ ، ژل خشک و مقدار توزین شده از آن در کاغذ چای (شرکت چای فدک) با توری اندازه  $100 \mu\text{m}$  ریخته و درب آن با دستگاه دوخت بسته شده. بسته کاغذ چای محتوی ژل پلیمری خشک، درون آب مقطر غوطه‌ور و در بازه‌های زمانی مشخص توزین شد. در این شرایط نسبت تورم تعادلی از معادله (۶) محاسبه شد [۲۰، ۲۱]:

$$\text{ESR} = \frac{W_s - W_0}{W_0} \quad (6)$$

در این معادله،  $W_0$  وزن ژل پلیمری خشک پیش از تورم و  $W_s$  وزن هیدروژل پلیمری پس از تورم است.

با توجه به زمان از هم‌گسیختگی شبکه هیدروژل به‌عنوان پارامتر مهم در تعیین ساختار مناسب، نمونه‌های طراحی شده، بیش از سه ماه، نگهداری و بازدید شدند. زمان خروج آب از شبکه سه‌بعدی به‌عنوان زمان چروکیدگی [۲۲] تعیین و ثبت شد. برای شناسایی حالت‌های مختلف جذب و سازوکار نفوذ در شبکه هیدروژل معمولاً به‌طور تقریبی از مطابقت نواحی ابتدایی منحنی داده‌های تورم با معادله تجربی (۷) استفاده می‌شود که درصد حلال جذب شده را به زمان نشان می‌دهد:

$$\frac{W_t}{W_{\infty}} = kt^n \quad (7)$$

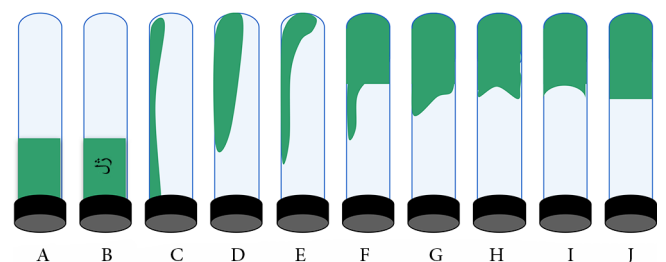
$W_t$  و  $W_{\infty}$  به ترتیب بیانگر مقدار جذب آب در زمان t و در حالت

آماده‌سازی هیدروژل‌ها

در این پژوهش، برای تهیه محلول ژلانت، ابتدا محلول همگن پلیمر با غلظت  $40000 \text{ ppm}$ ، به‌کمک آب مقطر تهیه شد. سپس، محلول عامل شبکه‌ساز با غلظت طراحی شده (براساس روش طراحی آزمون CCD) به محلول پلیمری اضافه و روی همزن مغناطیسی (Stuart CB162) به مدت  $15 \text{ min}$  همزده شد. در مرحله بعد، محلول ژلانت داخل گرم‌خانه در دمای  $90^{\circ}\text{C}$ ، برای تشکیل شبکه سه‌بعدی هیدروژل، قرار گرفت و در فواصل زمانی مشخص زمان تشکیل هیدروژل، به‌طور کیفی ثبت شد.

### آزمون بطری

در این پژوهش، از بطری‌های آزمایش Simax ساخت ایتالیا با حجم  $100 \text{ mL}$  استفاده شد. بطری‌ها در فاصله‌های زمانی یکسان با وارونه‌کردن بطری و بررسی چگونگی حرکت ژلانت درون آن‌ها به‌کمک جدول کدبندی Sydans [۱۸] بررسی شدند. زمان تشکیل هیدروژل، براساس مقدار استحکام آن، با کدهای الفبایی ژل روان



شکل ۱- توصیف کدهای ژل براساس کدبندی Sydans.

در این معادله، R ثابت گازها و T دماست. در حالت کلی مقدار چگالی اتصالات عرضی، نمایانگر مقدار پیشرفت واکنش است.

### بررسی شکل‌شناسی و مقاومت گرمایی

برای تعیین ساختار و اطمینان از گسسته‌نشدن عوامل شبکه‌ساز در زنجیرهای پلیمر، پس از پوشش نمونه خشک با فیلم طلا، آزمون‌های طیف‌سنجی پرتو X با انرژی پراکنشی (دستگاه SEM) به‌کار گرفته شد. در طیف‌سنجی EDS با اندازه‌گیری انرژی پرتوهای X منتشر شده از نمونه، امکان بررسی کمی و کیفی نمونه میسر می‌شود. برای اطمینان از مقاومت گرمایی، نمونه هیدروژل با تجزیه گرمای سنجی (TGA) در جو نیتروژن با سرعت گرمادهی 10°C/min بررسی شد.

### نتایج و بحث

#### بررسی آزمون بطری

زمان تشکیل و چروکیدگی هیدروژل به ترتیب برحسب ساعت و روز به‌عنوان پاسخ و پارامترهای غلظت پلیمر و نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر به‌عنوان متغیر انتخاب شدند. در جدول ۲ طرح آزمون و پاسخ زمان تشکیل و چروکیدگی هیدروژل نشان داده شده است. براساس داده‌برداری‌های انجام‌شده، منحنی برازش درجه دوم که به‌نوعی بیانگر زمان تشکیل (معادله (۹)) و زمان چروکیدگی (معادله (۱۰)) هیدروژل است، برحسب پارامترهای کد شده A و B که به ترتیب

تبادل است. K ثابت نفوذ و n توان تورم و تعیین‌کننده سازوکار نفوذ در سامانه هیدروژل است. برای نفوذ فیک، n برابر 0/5 و در حالتی که برابر 1 است، بین ناحیه متورم و نامتورم مرز وجود دارد و برخلاف نفوذ فیک، منحنی جذب پیوسته نیست. در این حالت، پارامتر کنترل‌کننده فرایند، سرعت انتقال است. برای انتقال غیرعادی یعنی  $0/5 < n < 1$ ، موج غلظتی پیوسته به درون پلیمر حرکت می‌کند به نحوی که سرعت و شدت آن با زمان کاهش می‌یابد [۱۱، ۱۲، ۱۳].

#### رنولوژی

آزمون‌های رنولوژی ژلانت (جاروب زمان، time sweep) در بسامد ثابت با هدف دستیابی به زمان آغاز واکنش، مدول ذخیره، گرانروی و چگالی اتصالات عرضی با دستگاه رنومتر MCR502 انجام شد. در این آزمون‌ها، از هندسه صفحه‌های موازی با سطح صیقلی، قطر 50 mm و فاصله 3 mm استفاده شد. نمونه‌ها به مدت 60 min در دمای 90°C، در محدوده کرنش ثابت 1٪ و بسامد 1 Hz (مطابق با محدوده گرانروکشسان خطی ژلانت)، درون دستگاه قرار گرفتند و تغییرات مدول‌ها نسبت به زمان بررسی شد.

مطالعات و بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد، از معادله (۸) می‌توان برای تعیین چگالی عامل شبکه‌ساز هنگام تشکیل ژل استفاده کرد [۲۴، ۲۵، ۲۶]. در این معادله مدول کشسانی (G')، متناسب با چگالی عامل شبکه‌ساز، v است.

$$G' = vRT \quad (8)$$

جدول ۲- طرح آزمون به روش CCD و پاسخ‌های زمان تشکیل و چروکیدگی هیدروژل.

شماره	غلظت پلیمر (ppm)	نسبت وزنی آلومینیم نیترات ۹ آبه به پلیمر	زمان تشکیل هیدروژل (h)	زمان چروکیدگی هیدروژل (day)	تورم تعادلی (ESR)
۱	۳۰۰۰۰	۰/۱	۸۰	۹۸	۲۱۵۰
۲	۲۲۹۲۹	۰/۰۹	۹۰	۹۰	۲۵۸۰
۳	۳۰۰۰۰	۰/۰۶	۵۵	۶۸	۲۸۰۰
۴	۲۰۰۰۰	۰/۰۶	۷۰	۴۶	۴۰۰۰
۵	۳۷۰۷۱	۰/۰۹	۶۰	۱۰۰	۲۲۵۰
۶	۲۲۹۲۹	۰/۰۴	۹۰	۹۰	۲۵۸۰
۷	۴۰۰۰۰	۰/۰۶	۵۰	بیش از ۱۸۰	۲۷۶۸
۸	۳۰۰۰۰	۰/۰۶	۵۸	۷۱	۲۷۰۰
۹	۳۰۰۰۰	۰/۰۲	۳۸	۸	۳۴۰۰
۱۰	۳۷۰۷۱	۰/۰۴	۴۰	۷۵	۲۶۰۰
۱۱	۳۰۰۰۰	۰/۰۶	۵۴	۶۴	۲۷۸۴
۱۲	۳۰۰۰۰	۰/۰۶	۵۵	۷۰	۲۸۶۸

جدول ۳- نتایج واکاوی آماری منحنی برازش درجه دوم (معادله‌های (۹) و (۱۰)).

R <sup>2</sup>	مقدار P	مقدار F	متوسط مجموع مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	مشخصه	
						مدل	هیدروژل (h) زمان تشکیل
۰/۹۷۹	< ۰/۰۰۰۱	۱۲۸/۸۸	۸۷۳/۱۶	۳	$\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 = 2619/47$	مدل	
	< ۰/۰۰۰۱	۷۱/۵۷	۴۸۴/۹۲	۱	۴۸۴/۹۲	A	
	< ۰/۰۰۰۱	۲۹۰/۱۲	۱۹۶۵/۵۵	۱	۱۹۶۵/۵۵	B	
	۰/۰۰۰۱۱	۲۴/۹۴	۱۶۹	۱	۱۶۹	AB	
	-	-	۶/۷۸	۸	$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = 54/20$	باقی مانده	
۰/۹۸۶	< ۰/۰۰۰۱	۸۷/۰۳	۲۴۷۶/۰۴	۵	$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = 12380/21$	مدل	زمان چروکیدگی هیدروژل (day)
	< ۰/۰۰۰۱	۱۳۸/۹۳	۳۹۵۲/۶۴	۱	۳۹۵۲/۶۴	A	
	< ۰/۰۰۰۱	۲۳۹/۰۹	۶۸۰۲/۴۰	۱	۶۸۰۲/۴۰	B	
	۰/۰۰۰۱۹	۲۷/۵۹	۷۸۴	۱	۷۸۴	AB	
	۰/۰۰۱۴۹	۱۱/۴۲	۳۲۴/۹۰	۱	۳۲۴/۹۰	A <sup>2</sup>	
	۰/۰۰۱۲۹	۱۲/۲۴	۳۴۸/۱۰	۱	۳۴۸/۱۰	B <sup>2</sup>	
	-	-	۶/۷۸	۶	$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = 54/20$	باقی مانده	

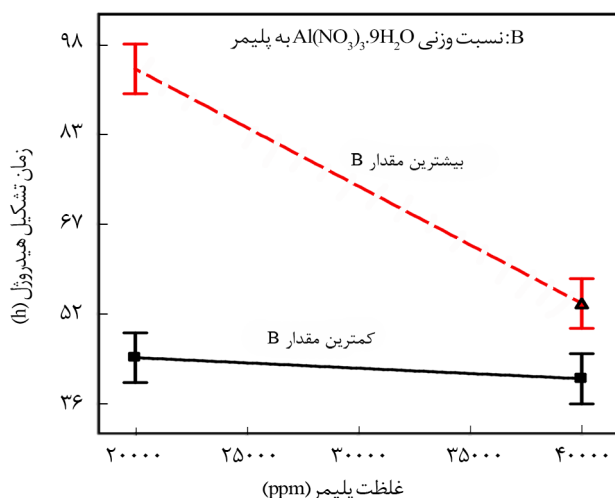
y<sub>i</sub> داده‌های تجربی،  $\bar{y}$  متوسط داده‌های تجربی و  $\hat{y}$  مقادیر پیش‌بینی شده با مدل را نشان می‌دهد.

تبدیل پارامترها از حالت واقعی به مقادیر کد شده برای مقایسه نسبی اثر آن‌ها بر پاسخ بسیار اهمیت دارد. در معادله (۱۰) جمله AB اثر متقابل دو پارامتر بر پاسخ (زمان تشکیل هیدروژل) را نشان می‌دهد. ضریب هر پارامتر و علامت آن بیانگر مقدار و نوع اثر آن پارامتر بر زمان تشکیل ژل است [۱۶]. نتایج واکاوی آماری (تحلیل واریانس ANOVA) منحنی برازش درجه دوم در **جدول ۳**، حاکی از دقت زیاد مدل ریاضی (مقدار P کمتر از ۰/۰۰۰۱) ارائه شده است. انطباق داده‌های واقعی با پاسخ پیش‌بینی شده به دو دلیل است. اول اینکه

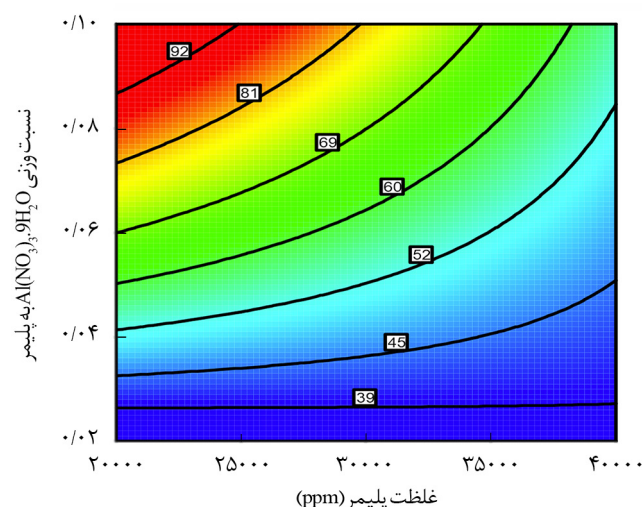
نشان‌دهنده غلظت پلیمر و نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر است، به شکل زیر با نرم‌افزار 7 DX حاصل شد:

$$Gt(h) = 57/83 - 7/79 \times A + 15/67 \times B - 6/5 \times AV \quad (9)$$

$$(day) = 67/25 + 22/23 \times A + 29/16 \times B - 14 \times AB + 7/13 A^2 - 7/37 \times B^2 \quad (10)$$

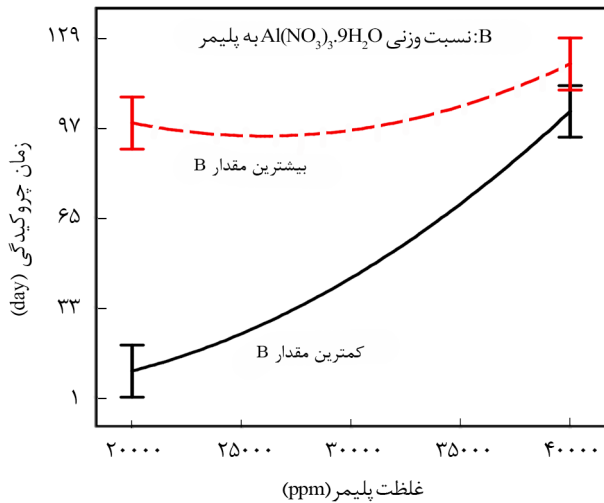


(ب)

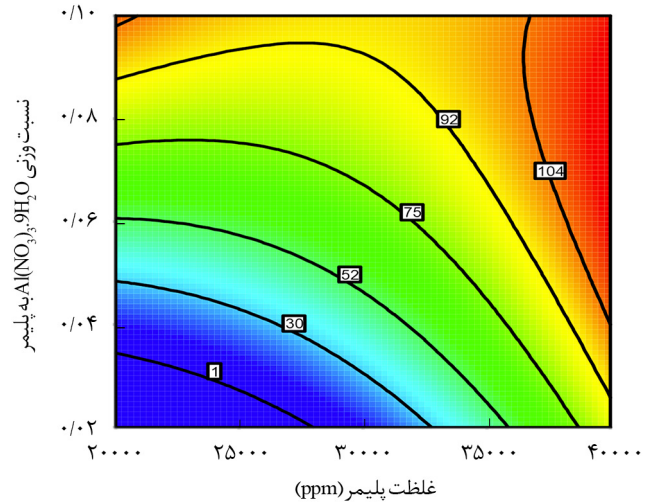


(الف)

شکل ۲- اثر غلظت پلیمر و نسبت وزنی آلومینیم نیترات ۹ به پلیمر بر زمان تشکیل هیدروژل: (الف) کانتور و (ب) اثر متقابل.



(ب)



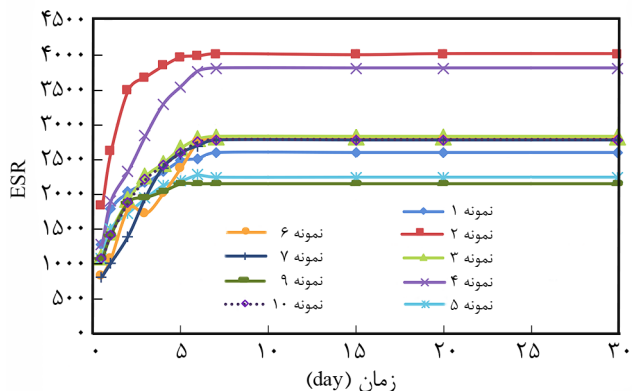
(الف)

شکل ۳- اثر دو عامل غلظت پلیمر و نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر بر زمان چروکیدگی: (الف) کانتور و (ب) اثر متقابل.

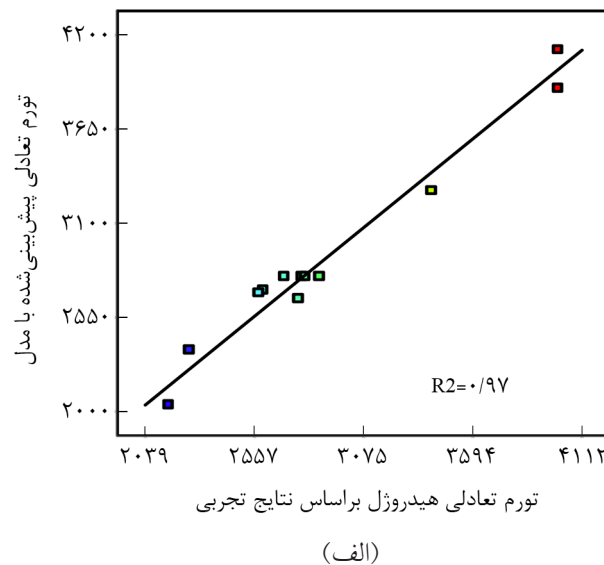
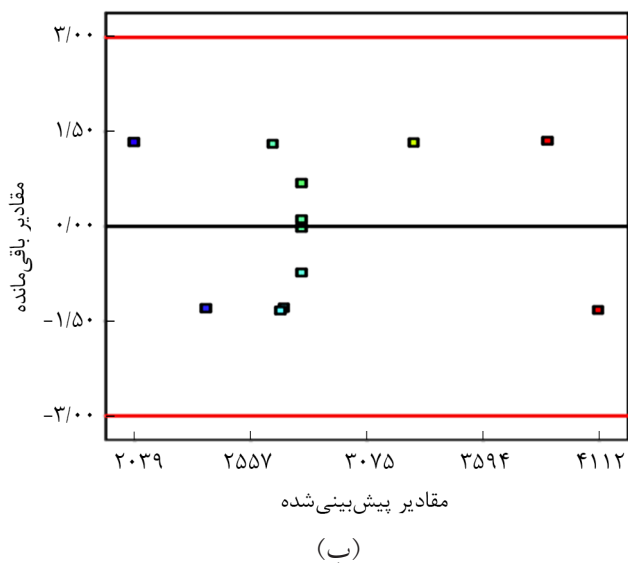
هیدروژل پلیمری، نسبت وزنی آلومینیم نیترات ۹ آبه به پلیمر است. شایان ذکر است، برای تشکیل هیدروژل پلیمر پلی آکریل آمید با عامل شبکه‌ساز آلومینیم نیترات ۹ آبه، سه گروه نیترات موجود در آلومینیم نیترات با گروه عاملی هسته‌دوست در پلی آکریل آمید یعنی گروه کربوکسیلات جایگزین می‌شوند و با ایجاد پیوندهایی با اتصالات عرضی باعث تشکیل ساختار ژل پلیمر مستحکم می‌شود. بنابراین، اگر مقدار آلومینیم نیترات به اندازه کافی در محیط وجود داشته باشد، امکان تشکیل تعداد پیوندها بیشتر شده و در نتیجه زمان ژل شدن کاهش می‌یابد. در شکل ۳ اثر متقابل دو پارامتر غلظت پلیمر و نسبت عامل شبکه‌ساز به پلیمر روی زمان چروکیدگی شبکه هیدروژل نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، غلظت پلیمر و نسبت عامل شبکه‌ساز به پلیمر اثر مشابهی روی زمان چروکیدگی شبکه

مقدار احتمال منحنی برازش درجه دوم کوچک‌تر از ۰/۰۵ است و دوم اینکه مقدار F-Value این منحنی در مقایسه با سایر منحنی‌ها اعم از خطی، درجه سوم و بالاتر، مقدار بزرگ‌تری دارد.

در شکل ۲، اثر هم‌زمان پارامترهای A و B بر زمان تشکیل هیدروژل در دو حالت کانتور و اثر متقابل نشان داده شده است. تردیدی نیست، این بررسی برای تعیین و ارزیابی مقدار وابستگی پارامترها به یکدیگر و بر پاسخ به دست آمده ضرورت دارد. همان‌طور که در شکل ۲-الف دیده می‌شود، در مقدار ثابت از غلظت پلیمر، با افزایش نسبت وزنی آلومینیم نیترات به پلیمر، زمان تشکیل ژل افزایش می‌یابد. این در حالی است که در مقدار ثابت از نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر، افزایش غلظت پلیمر به کاهش زمان تشکیل منجر شده است. در شکل ۲-ب، اثر متقابل هر دو پارامتر بر زمان تشکیل نشان داده شده است. خط پر تغییرات زمان تشکیل بر حسب تغییرات غلظت پلیمر را در کمترین مقدار نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر و خط چین این تغییرات را در بیشترین مقدار نسبت وزنی کروم استات به پلیمر نشان می‌دهد. برخورد دو خط بیانگر وجود اثر متقابل بین دو متغیر است. بنابراین، با توجه به وجود اثر متقابل دو پارامتر غلظت پلیمر و نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر روی زمان تشکیل هیدروژل، می‌توان با انتخاب غلظت مناسبی از پلیمر و عامل شبکه‌ساز، زمان مناسب تشکیل هیدروژل را بنا بر نیاز طراحی کرد. با توجه به این نمودار، تغییرات زمان تشکیل در دو حالت کمینه و بیشینه مقدار عامل شبکه‌ساز کاملاً مشهود است و حساسیت پاسخ نسبت به تغییرات غلظت پلیمر در مقادیر بیشینه عامل شبکه‌ساز به مراتب بیشتر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، عامل کنترل‌کننده سرعت واکنش در تشکیل این نوع



شکل ۴- نسبت تورم تعادلی به زمان برای ۹ نمونه هیدروژل طراحی شده مطابق جدول ۱ (بدون نقاط تکرار).



شکل ۵- اعتبارسنجی مدل درجه دوم در پیش بینی تورم شبکه هیدروژل: (الف) مقادیر تجربی و پیش بینی شده و (ب) پراکندگی داده های تجربی.

عامل شبکه ساز، زمان چروکیدگی به مقدار شایان توجهی در مقایسه با مقادیر کم آن، افزایش یافته است. این موضوع با توجه به افزایش استحکام شبکه ناشی از ایجاد پیوند عرضی بین زنجیر پلیمری و عامل شبکه ساز دور از انتظار نیست.

#### تعیین نسبت تورم تعادلی

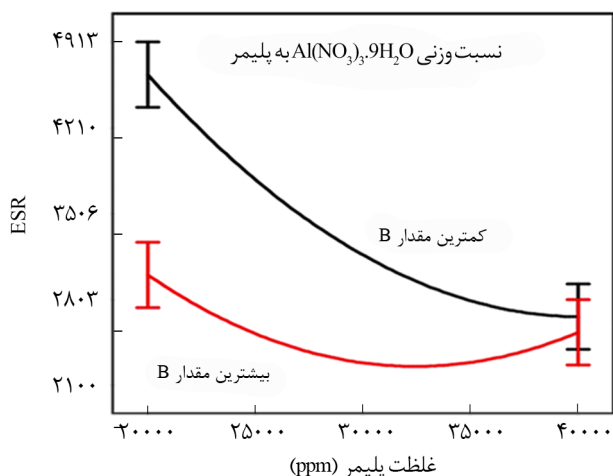
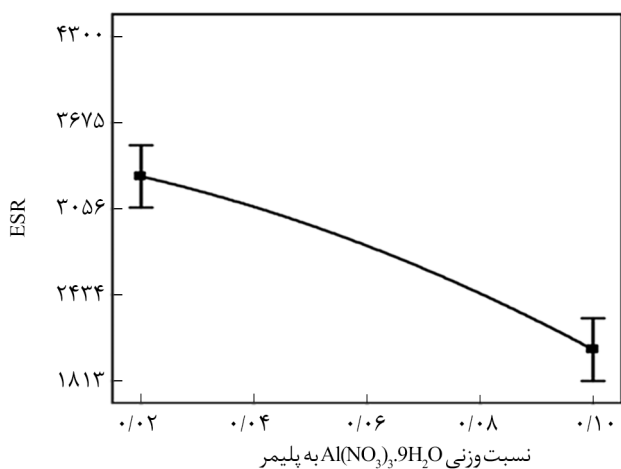
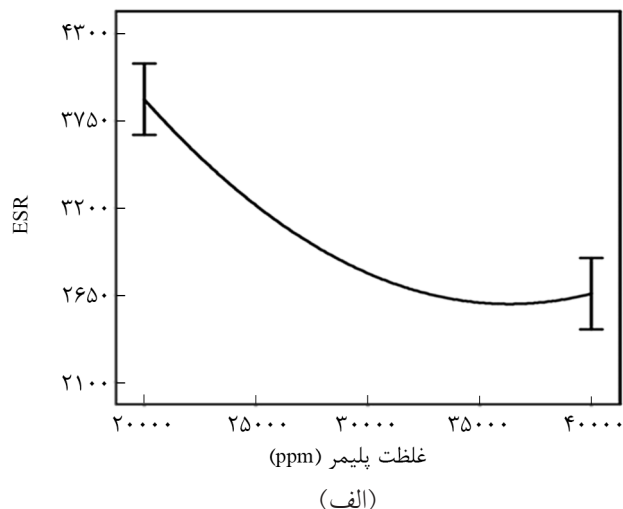
برای محاسبه نسبت تورم تعادلی، تمام نمونه ها با غلظت های یاد شده در جدول طراحی آزمون تهیه شدند. پس از خشک کردن نمونه های هیدروژل، وزن آن ها در زمان های مختلف اندازه گیری و نسبت تورم (معادله (۱)) برای هر نمونه محاسبه شد. پس از هفت روز مشاهده شد، تغییر محسوسی در نسبت تورم نمونه های بررسی شده رخ نداد.

هیدروژل دارند. با افزایش غلظت پلیمر و نیز افزایش نسبت وزنی عامل شبکه ساز به پلیمر، زمان چروکیدگی شبکه هیدروژل افزایش می یابد. احتمال می رود، این پدیده ناشی از اتصالات بیشتر آلومینیم نیترات ۹ آبه با زنجیرهای پلیمری باشد، به طوری که چگالی این اتصالات افزایش و قابلیت گسترش زنجیرها و به دنبال آن فضای خالی بین آن ها کاهش می یابد. در نتیجه آب از شبکه هیدروژل خارج شده است. برای دست یابی به هیدروژل با زمان چروکیدگی زیاد می توان از غلظت های زیاد پلیمر و عامل شبکه ساز استفاده کرد. در شکل ۳-ب تغییرات زمان چروکیدگی براساس تغییرات غلظت پلیمر در مقادیر ثابت بیشینه و کمینه از نسبت وزنی آلومینیم نیترات ۹ آبه به پلیمر رسم شده است. همان طور که مشاهده می شود، در مقادیر بیشینه

جدول ۴- نتایج واکاوی آماری منحنی برازش درجه دوم (معادله (۱)).

R <sup>2</sup>	مقدار P	مقدار F	متوسط مجموع مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	مشخصه	تورم تعادلی (ESR)
۰/۹۷۱	۰/۰۰۰۱	۴۰/۵۶	۷۶۳۱۰۰	۵	$\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2 = 3816000$	مدل	
	۰/۰۰۰۱	۸۰/۱۰	۱۵۰۷۰۰۰	۱	۱۵۰۷۰۰۰	A	
	< ۰/۰۰۰۱	۸۳/۱۵	۱۵۶۴۰۰۰	۱	۱۵۶۴۰۰۰	B	
	۰/۰۰۰۸	۱۵/۲۱	۲۸۶۲۰۰	۱	۲۸۶۲۰۰	AB	
	۰/۰۰۴۲	۲۰/۰۰	۳۷۶۴۰۰	۱	۳۷۶۴۰۰	A <sup>2</sup>	
	۰/۲۹۶۴	۱/۳۱	۲۴۶۰۱/۶۰	۱	۲۴۶۰۱/۶۰	B <sup>2</sup>	
	-	-	-	۱۸۸۱۵/۲۶	۶	$\sum(y_i - \hat{y}_i)^2 = 112900$	

y<sub>i</sub> داده های تجربی،  $\bar{y}$  متوسط داده های تجربی و  $\hat{y}_i$  مقادیر پیش بینی شده با مدل را نشان می دهد.



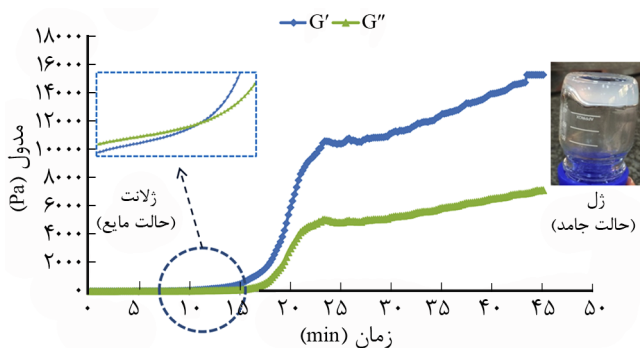
اما، تا روز بیستم اندازه‌گیری ادامه یافت. در نهایت، مقدار نسبت تورم در پایان روز بیستم به‌عنوان نسبت تورم تعادلی انتخاب شد. نتایج مربوط به نسبت تورم برای هیدروژل در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، در هیدروژل ۴ با ترکیب غلظت پلیمر ۲۰۰۰۰ ppm و نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر برابر ۰/۰۶، نسبت تورم تعادلی برابر ۴۰۱۶ است. این نتیجه نشان می‌دهد، نمونه مزبور می‌تواند بیش از ۴۰۰۰ برابر وزن خشک خود آب جذب کند.

شایان ذکر است، صحت داده‌های تورم با نرم‌افزار DX 7 بررسی و مدل درجه دوم (معادله (۱۱)) برای پیش‌بینی مقدار تورم پیشنهاد شد. هم‌پوشانی داده‌های تجربی با مدل (شکل ۵-الف) و پراکندگی مقدار باقی‌مانده برحسب مقادیر پیش‌بینی شده (شکل ۵-ب) و نیز نتایج واکاوی آماری (جدول ۴) حاکی از دقت پذیرفتنی مدل ارائه شده است.

$$ESR = 2788 - 434 \times A - 422 \times B + 267 \times AB + 242/5 \times A^2 - 62 \times B^2 \quad (11)$$

براساس مدل ارائه شده (ضرایب پارامترهای غلظت پلیمر و عامل شبکه‌ساز) و شکل ۶-الف و ۶-ب، با افزایش غلظت پلیمر و نیز نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر، مقدار تورم کاهش یافته است. افزون بر این، اثر دو پارامتر غلظت پلیمر و نسبت عامل شبکه‌ساز به پلیمر بر نسبت تورم تعادلی در شکل ۶-ج نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، غلظت پلیمر و نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر اثر مشابهی بر نسبت تورم تعادلی هیدروژل دارند. بنابراین می‌توان گفت، بیشترین مقدار تورم تعادلی در کمترین غلظت پلیمر و کمترین نسبت عامل شبکه‌ساز به پلیمر اتفاق می‌افتد. ولی نکته حائز اهمیت اینکه در این محدوده زمان چروکیدگی بسیار کوتاه است. بنابراین، انتخاب نمونه مناسب در این محدوده مناسب نیست. علت تورم زیاد در این ناحیه تشکیل گره‌های فیزیکی در ساختار هیدروژل است که با وجود استحکام کم، طبیعی است که حجم بیشتری آب را در شبکه خود جذب کند. اما، با اعمال فشار یا گذشت زمان این آب به‌راحتی از شبکه آن‌ها خارج می‌شود. مطالعات و بررسی‌ها نشان می‌دهد، عواملی نظیر حجم پلیمر واکنش ن داده و چگالی اتصالات عرضی، اثر فراوانی بر مقدار تورم هیدروژل‌ها دارند [۲۶]. بدین معنا که هر چه چگالی اتصالات عرضی کاهش یابد، بخشی از هیدروژل که به شبکه متصل نبوده و مستعد حل شدن است، افزایش یافته و در نتیجه مقدار تورم ژل افزایش می‌یابد. این موضوع با توجه به نظریه شبکه‌ای فلوری بر اثر اختلاف فشار اسمزی بین شبکه ژلی و محلول الکترولیت بیرونی است [۲۷، ۲۸]. در هیدروژل طراحی شده

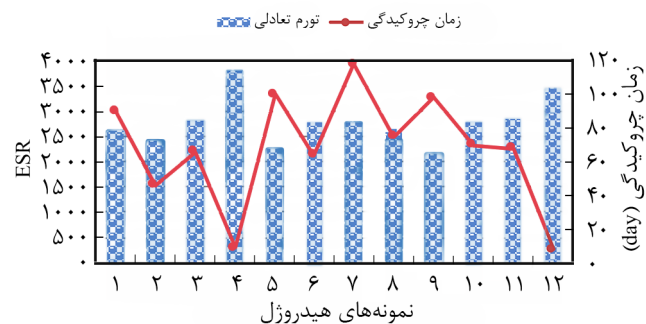
شکل ۶- اثر (الف) غلظت پلیمر، (ب) نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر و (ج) اثر متقابل دو عامل بر نسبت تورم تعادلی هیدروژل.



شکل ۸- تغییرات مدول کشسانی و گرانیو نمونه هیدروژل ۷ نسبت به زمان.

مدول کشسانی بزرگتر از مدول گرانیو می شود که نتیجه آن برخورد دو منحنی است. نقطه برخورد دو منحنی بیانگر زمان آغاز تشکیل ژل است [۳۲]. در نهایت، پس از نقطه برخورد و تا انتهای واکنش، مقدار مدول کشسانی از مدول گرانیو بیش تر بوده و در نهایت پس از تشکیل ژل مقدار هر دو مدول ثابت و نمودار مسطح (plateau) می شود که این پدیده نمایانگر کامل شدن فرایند ژل شدن است [۳۳]. افزون بر این، افزایش مدول کشسانی نشان می دهد، چگالی اتصالات درباره هیدروژل با ترکیب انتخابی رشد صعودی دارد و شبکه سه بعدی تشکیل شده است. مقدار مدول کشسانی هیدروژل ۷ برابر  $15236 \text{ Pa}$  بوده که نشانگر استحکام هیدروژل در برابر تنش و کشش است. شایان ذکر است، تغییرات مدول کشسانی و گرانیو نمونه هیدروژل انتخابی در شکل ۸ بیانگر خاصیت گرانیو کشسان آن است. گفتنی است، براساس معادله (۲)، توان نفوذ برابر  $0.501$  و ثابت نفوذ  $0.115$  محاسبه شد، که بیانگر نفوذ فیزیکی در سامانه هیدروژل منتخب (نمونه هیدروژل ۷ با مقدار تورم  $2768$ ) است. در این حالت می توان گفت، سرعت نفوذ آب در ساختار سه بعدی هیدروژل، کمتر از سرعت آسایش زنجیر پلیمری است. بنابراین، تنها پدیده نفوذ در انتقال جزء نفوذکننده مؤثر است [۱]. آسایش مولکولی، نحوه پاسخ پلیمر به تنش هایی است که در اثر حرکت حلال از میان زنجیرهای پلیمری به وجود می آید. به طوری که برای حذف این تنش ها، آرایش فضایی زنجیرها تغییر می کند که این تغییر موجب انتقال حلال از میان فضای خالی موجود در شبکه هیدروژل می شود. گفتنی است، در حالت هیدروژل (پلیمر شبکه ای شده) فرایند نفوذ آب همراه با تورم و افزایش حجم پلیمر است.

با توجه به گستردگی فعالیت ها و پژوهش های انجام شده در زمینه تورم هیدروژل ها و نیز دامنه گسترده پلیمرها و مونومرهای استفاده شده و افزون بر این اثر بسزای شرایط محیطی بر مقدار تورم، مقادیر متفاوتی از مقدار تورم گزارش شده که برای مقایسه با نمونه مدنظر در این مقاله در جدول ۵ بررسی شده است.



شکل ۷- مقایسه مقدار تورم و زمان چروکیدگی هیدروژل های طراحی شده.

در این پژوهش بارهای منفی گروه کربوکسیل موجود در زنجیر پلیمر یکدیگر را دفع می کنند و موجب باز شدن زنجیر پلیمری می شوند [۲۹،۳۰]، از طرف دیگر، یون های سدیم با بار مثبت به عنوان یون های مخالف، محیط را در شرایط خنثی قرار می دهند. به محض مواجه شدن پلیمر با آب، گروه های آب دوست پلیمری، که تمایل زیادی برای توزیع و انحلال در آب دارند، آنتروپی سامانه را افزایش می دهند. اما از طرفی، وجود اتصالات عرضی باعث کاهش مقدار تورم شده و آنتروپی بر اثر دافعه گروه های کربوکسیل کاهش می یابد، بنابراین، تعادلی بین رقیق شدن بی نهایت زنجیر و نیروی انقباضی (retractive) برقرار می شود. به طور کلی، هر چه اختلاف فشار اسمزی بین شبکه ژل و حلال (محیط بیرون ژل) بیشتر باشد، مقدار تورم ژل افزایش می یابد [۱۱،۲۸]. با توجه به زمان چروکیدگی و مقدار تورم که به طور مقایسه ای برای ۱۲ نمونه هیدروژل طراحی شده در شکل ۷ نشان داده شده است، نمونه ۷ با مقدار تورم  $2768$  و زمان چروکیدگی بیش از ۱۲۰ روز به عنوان نمونه مناسب برای ادامه آزمون ها انتخاب شد.

### بررسی آزمون رئولوژی

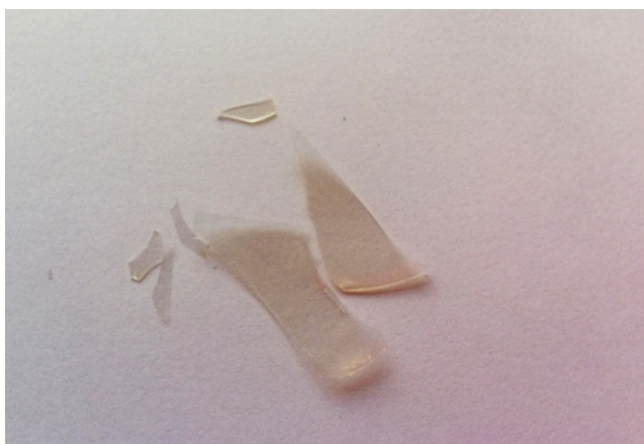
به طور کلی، افزایش مدول کشسانی ژلانت با زمان نشان دهنده شکل گیری واکنش زنجیرهای پلیمر با عامل شبکه ساز است [۳۱] و با استفاده از آن چگالی شبکه ای شدن پلیمر نسبت به زمان محاسبه شدنی است [۴]. همان طور که در شکل ۸ مشاهده می شود، ابتدا در حالت ژلانت (محلول اولیه پلیمر و عامل شبکه ساز)، به دلیل آنکه هنوز واکنشی انجام نشده، مدل گرانیو بزرگتر از مدول کشسانی بوده که نمایانگر خاصیت محلول ژلانت است. با گذشت زمان و آغاز فرایند تشکیل شبکه سه بعدی هیدروژل، مدول های کشسانی و گرانیو هر دو روند افزایشی دارند، اما مدول کشسانی رشد سریع تری نسبت به مدول گرانیو دارد (شکل ۸). به عبارت دیگر، خواص کشسانی نمونه بر خواص گرانیو آن برتری یافته است. در ادامه واکنش، در لحظه ای

جدول ۵- مقایسه مقدار تورم در هیدروژل ابرجاذب پلی آکریل آمید سولفون دار-آلومینیم نیترات با چند ابرجاذب.

شماره	مونومر، پلیمر و عامل شبکه ساز	سایر ترکیبات افزودنی	بیشینه مقدار تورم تعادلی	مرجع
۱	پلی آکریل آمید، پلی ساکارید متیل سلولوز، متیل بیس آکریل آمید، سدیم پرسولفات	کلسیم مونت موریلونیت	۵۰۴۳۶	۳۴
۲	سدیم آلژینات و نئودیمیم کلرید ۶ آبه	-	۸۰/۲۷	۳۵
۳	آکرلیک اسید، تری اتیل آمین، تتراهیدروفوران، تترا اتیل ارتو سیلیکات، گامامتاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان	نانوسیلیکات	۲۸۰	۱۳
۴	پلی آکریل آمید آبکافت شده (HPAM) و کروم (III) استات	-	۹۷/۳۵	۳۶
۵	HPAM و کروم (III) استات	سدیم مونت موریلونیت	۶۱/۸۹	۳۶
۶	آکرلیک اسید، آکریل آمید، متیل بیس آکریل آمید و دی وینیل بنزن	سدیم هیدروکسید، سدیم	۳۰۰	۳۷
۷	سدیم آلژینات، آکریل آمید، متیلن بیس آکریل آمید، آمونیوم پرسولفات، آهن کلرید ۶ آبه و کلسیم کلرید	کلرید، آمونیوم پرسولفات، نانوسیلیکات	۱۰۵۲	۲۳
۸	هیدروژل ابرجاذب پلی آکریل آمید سولفون دار-آلومینیم نیترات	-	۲۷۶۸	کار حاضر

### بررسی شکل شناسی و پایداری گرمایی

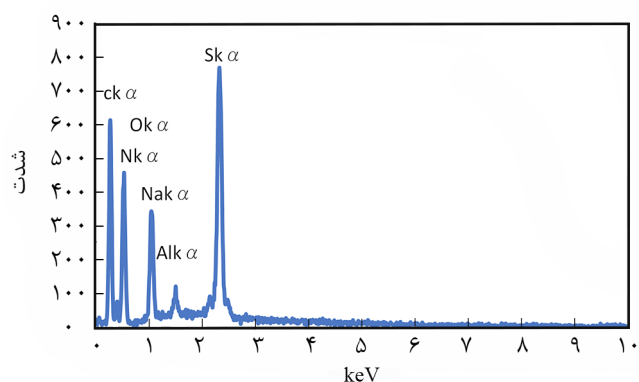
برای بررسی استحکام ساختاری، نمونه هیدروژل ۷ پس از ۴ ماه در آزمون طیف سنجی پرتو X با انرژی پراکنشی قرار گرفت. هر یک از پیک های نشان داده شده در نمودار طیف سنجی پرتو X با انرژی پراکنشی به یک اتم خاص اختصاص دارد. پیک های با ارتفاع بیشتر به معنی غلظت بیشتر عنصر مدنظر در نمونه است. همان طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، وجود آلومینیم و گروه های عاملی زنجیر پلیمر (گروه سولفونات و کربوکسیلات) در ساختار هیدروژل، بیانگر حفظ ساختار این هیدروژل پس از گذشت ۱۸۰ روز است. افزون بر این، مقدار تورم نمونه خشک شده هیدروژل ۷ پس از گذشت بیش از ۶ ماه از طول عمر آن، به مدت ۷ روز، ۲۷۰۶ محاسبه شد. در شکل ۱۰ تصویر نمونه متورم نشان داده است. همان طور که دیده می شود، مقدار تورم نمایانگر حفظ ساختار هیدروژل پس از گذشت زمان است.



(الف)



(ب)



شکل ۹- نمودار EDS نمونه هیدروژل پس از گذشت ۱۲۰ روز.

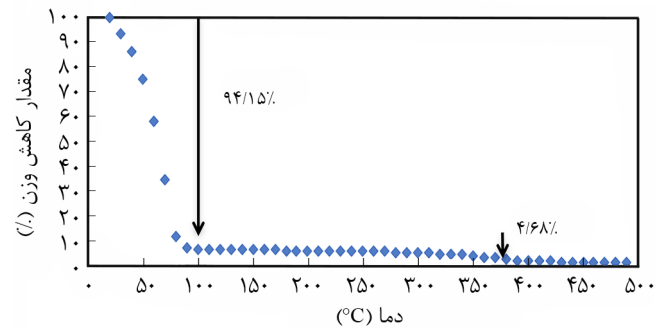
شکل ۱۰- نمونه هیدروژل ۷ خشک شده پس از گذشت ۱۸۰ روز:

(الف) پیش و (ب) پس از تورم.

روش پژوهش برپایه مطالعات آزمایشگاهی و نمونه‌برداری بهینه از راه طراحی آزمون به روش ترکیب مرکب مرکزی با در نظر گرفتن دو پارامتر یعنی غلظت پلیمر و نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر انجام شد. نتایج مطالعه نشان داد، عامل کنترل‌کننده سرعت واکنش در تشکیل هیدروژل پلیمری، نسبت وزنی آلومینیم نیترات ۹ آبه به پلیمر است. افزون بر این، اثر غلظت پلیمر و نسبت وزنی عامل شبکه‌ساز به پلیمر بر زمان تشکیل هیدروژل عکس یکدیگر است. بنابراین، می‌توان با انتخاب ترکیبی مناسب، زمان تشکیل هیدروژل را بنا بر نیاز طراحی کرد. همچنین نتایج نشان داد، با افزایش عامل شبکه‌ساز، زمان چروکیدگی به مقدار شایان توجهی افزایش یافته است که این موضوع ناشی از افزایش استحکام شبکه به علت ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیر پلیمر و عامل شبکه‌ساز است. براساس نتایج این پژوهش بیشینه مقدار تورم تعادلی در کمترین غلظت پلیمر و نسبت عامل شبکه‌ساز به پلیمر حاصل شد (جذب آب بیش از ۴۰۰۰ برابر وزن خشک هیدروژل) که با توجه به کوتاه‌بودن زمان چروکیدگی، این محدوده برای انتخاب نمونه مناسب مطلوب نبود. توان نفوذ آب در شبکه سه‌بعدی هیدروژل برابر ۰/۵۰۱ و ثابت نفوذ ۰/۱۱۵ محاسبه شد که بیانگر نفوذ فیزیکی در سامانه هیدروژل بهینه است. براساس نتایج، نمونه هیدروژل با غلظت ۴۰۰۰۰ ppm پلیمر و ۲۴۰۰ ppm آلومینیم نیترات ۹ آبه با زمان تشکیل ۵۰ h، زمان چروکیدگی بیش از ۱۸۰ روز، مقدار تورم ۲۸۰۰، مدول کشسانی ۱۵۲۴۰ Pa و پایداری گرمایی تا دمای ۳۲۵°C به‌عنوان نمونه بهینه برای ساخت مخزن مینیاتوری ذخیره آب معرفی شد.

## مراجع

- Guilherme M.R., Aouada F.A., Fajardo A.R., Martins A.F., Paulino A.T., Davi M.F.T., Rubira A.F., Muniz E.C., Superabsorbent Hydrogels Based on Polysaccharides for Application in Agriculture as Soil Conditioner and Nutrient Carrier: A Review, *Eur. Polym. J.*, **72**, 365-385, 2015.
- Patel A.R., Dumlu P., Vermeir L., Lewille B., Lesaffer A., and Dewettinck K., Rheological Characterization of Gel-in-Oil-in-Gel Type Structured Emulsions, *Food Hydrocoll.*, **46**, 84-92, 2015.
- Boztepe C., Solener M., Yuceer M., Kunkul A., and Kabasakal O.S., Modeling of Swelling Behaviors of Acrylamide-Based Polymeric Hydrogels by Intelligent System, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **36**, 1647-1656, 2015.
- Suriano R., Griffini G., Chiari M., Levi M., and Turri S., Rheological and Mechanical Behavior of Polyacrylamide Hydrogels Chemically Crosslinked with Allyl Agarose for Two-Dimensional Gel Electrophoresis, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **30**, 339-346, 2014.
- Baghban Salehi M., Vasheghani-Farahani E., Vafaie Sefti M., and Mousavi Moghadam A., Rheological and Transport Properties of Sulfonated Polyacrylamide Hydrogels for Water Shutoff in Porous Media, *Polym. Adv. Technol.*, **25**, 396-405, 2014.
- Azizi S.N. and Mansour Lakouraj M., Synthesis and Swelling Behavior Optimization of Acrylic Superabsorbent Polymers for Medical, Pharmaceutical and Hygienic Application, *J. Babol.*



شکل ۱۱- دمانگاشت TGA نمونه ژلانت ۷.

برای بررسی رفتار گرمایی نمونه هیدروژل ساخته شده، از آزمون TGA برای نمونه ژلانت ۷ استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، ابتدا کاهش ۹۴٪ وجود دارد که این موضوع مربوط به تبخیر آب است. بنابراین می‌توان گفت، این هیدروژل‌ها بسیار ارزان هستند. زیرا، بیش از ۹۴٪ ترکیب آن‌ها را آب تشکیل می‌دهد. نکته دیگر حفظ ساختار آن تا دمای ۳۲۵°C است. نتایج حاکی از آن بوده که نمونه ۷ با حفظ ساختار شیمیایی در دماهای زیاد نمونه مناسبی برای ساخت مخازن مینیاتوری آب است.

## نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر با هدف طراحی و ساخت هیدروژل ابرجاذب پلی‌آکریل آمید سولفون‌دار و عامل شبکه‌ساز آلومینیم نیترات ۹ آبه انجام شد.

- Univers. Med. Sci.*, **10**, 36-43, 2008.
7. Ghasemzadeh H. and Keshavarz A., Controlled Release of Indomethacin from Smart Starch-Based Hydrogels, Acrylic Acid and Cyclodextrin as a Nanocarrier, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 495-504, 2017.
  8. Shi Y., Xiong D., Liu Y., Wang N., and Zhao X., Swelling, Mechanical and Friction Properties of PVA/PVP Hydrogels after Swelling in Osmotic Pressure Solution, *Mater. Sci. Eng.*, **65**, 172-180, 2016.
  9. Kazanskii K.S. and Dubrovskii S.A., Chemistry and Physics of Agricultural Hydrogels, *Adv. Polym. Sci.* **104**, 97-133, 1992.
  10. Bera R., Dey A., and Chakrabarty D., Tuning of the Swelling and Dye Removal Efficacy of Poly(acrylamide-AMPS)-based Smart Hydrogel, *Sep. Sci. Technol.*, **52**, 743-755, 2016.
  11. Ganji F., Vasheghani-Farahani S., and Vasheghani-Farahani E., Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review, *Iran. Polym. J.*, **19**, 375-398, 2010.
  12. Zhang M., Wang R., Shi Z., Huang X., Zhao W., and Zhao C., Multi-Responsive, Tough and Reversible Hydrogels with Tunable Swelling Property, *J. Hazard. Mater.*, **322**, 499-507, 2017.
  13. Yang J., Shi F.K., Gong C., and Xie X.M., Dual Cross-Linked Networks Hydrogels with Unique Swelling Behavior and High Mechanical Strength: Based on Silica Nanoparticle and Hydrophobic Association, *J. Colloid Interface Sci.*, **381**, 107-115, 2012.
  14. Zhang X., Wang X., Li L., Zhang S., and Wu R., Preparation and Swelling Behaviors of a High Temperature Resistant Superabsorbent Using Tetraallylammonium Chloride as Crosslinking Agent, *React. Funct. Polym.*, **87**, 15-21, 2015.
  15. Bagheri Marandi G., Payvand Kermani Z., and Kurdtabar M., Synthesis of Collagen-based Hydrogel Nanocomposite Using Montmorillonit and Study of Adsorption Behavior of Cd<sup>2+</sup> from Aqueous Solution, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 73-82, 2013.
  16. Baghban Salehi M., Vafaie Sefti M., Mousavi Moghadam A. and Dadvand Koohi A., Study of Salinity and pH Effects on Gelation Time of a Polymer Gel Using Central Composite Design Method, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **51**, 438-451, 2012.
  17. *Engineering Statistics Handbook*, National Institute of Standards and Technology and the International Sematech, 2003.
  18. Sydansk.R.D., A New Conformance Improvement Treatment Chromium (III) Gel Technology, Society Petroleum Engineers (SPE 17329) Presented at SPE Enhanced Oil Recovery Symposium Tulsa, Oklahoma, 16-21, 1988.
  19. Karimi S., Esmacilzadeh F., and Mowla D., Identification and Selection of a Stable Gel Polymer to Control or Reduce Water Production in Gas Condensate Fields, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **21**, 940-950, 2014.
  20. Wang X., Hou H., Li Y., Wang Y., Hao C., and Ge C., A Novel Semi-IPN Hydrogel: Preparation, Swelling Properties and Adsorption Studies of Co (II), *J. Indust. Eng. Chem.*, **41**, 82-90, 2016.
  21. Uzum O.B and Karadag E., Equilibrium Swelling Studies of Chemically Cross-Linked Highly Swollen Acrylamide-Sodium Acrylate Hydrogels in Various Water-Solvent Mixtures, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **49**, 609-616, 2010.
  22. Karimi S., Kazemi S., and Kazemi N., Syneresis Measurement of the HPAM-Cr (III) Gel Polymer at Different Conditions: An Experimental Investigation, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **34**, 1027-1033, 2016.
  23. Gharekhani H., Olad A., Mirmohseni A., and Bybordi A., Superabsorbent Hydrogel Made of NaAlg-g-poly(AA-co-AAM) and Rice Husk Ash: Synthesis, Characterization, and Swelling Kinetic Studies, *Carbohydr. Polym.*, **168**, 1-13, 2017.
  24. Shchipunov Y.A., Koneva E.L., and Postnova I.V, Homogenous Alignate Gels: Phase Behavior and Rheological Properties, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 758-766, 2002.
  25. Hajighasem A. and Kabiri K., Cationic Highly Alcohol-Swellable Gels: Synthesis and Characterization, *J. Polym. Res.*, **20**, 218, 2013.
  26. Dragan E.S, Design and Applications of Interpenetrating Polymer Network Hydrogels. A Review, *Chem. Eng. J.*, **243**, 572-590, 2014.
  27. Flory P.J, *Principles of Polymer Chemistry*, London, Cornell University, 1953.
  28. Aalaie J., Vasheghani-Farahani E., Rahmatpour A., and Semsarzadeh M.A., Effect of Montmorillonite on Gelation and Swelling Behavior of Sulfonated Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels in Electrolyte Solutions, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2024-2031, 2008.
  29. Sabbagh F. and Idayu Muhamad I., Acrylamide-based Hydrogel Drug Delivery Systems: Release of Acyclovir from MgO Nanocomposite Hydrogel, *J. Taiwan Inst Chem. Eng. (DNLM)*, 1-12, 2017.
  30. Amiri F., Sabzevari A., Kabiri K., Bouhendi H., and Siahkamari

- M., Conversion of Lignocellulosic Bagasse Biomass into Hydrogel, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 455-467, 2017.
31. Pham L.T. and Hatzignatiou D.G., Rheological Evaluation of a Sodium Silicate Gel System for Water Management in Mature, Naturally-Fractured Oilfields, *J. Pet. Sci. Technol.*, **138**, 218-233, 2016.
32. Okay O. and Opperman W., Polyacrylamide-Clay Nanocomposite Hydrogels: Rheological and Light Scattering Characterization, *Macromolecules*, **40**, 3378-3387, 2007.
33. Qiujin L., Jixia G., and Jianfei Z., Rheological Properties and Microstructures of Hydroxyethyl Cellulose/Poly(acrylic acid) Blend Hydrogels, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **54**, 1132-1143, 2015.
34. Bortolin A., Aouada F.A., Mattoso L.H.C., and Ribeiro C., Nanocomposite PAAm/Methyl Cellulose/Montmorillonite Hydrogel: Evidence of Synergistic Effects for the Slow Release of Fertilizers, *J. Agric. Food. Chem.*, **61**, 7431-7439, 2013.
35. Liu S., Kang M., Hussain I., Li K., Yao F., and Fu G., High Mechanical Strength and Stability of Alginate Hydrogel Induced by Neodymium Ions Coordination, *Polym. Degrad. Stab.*, **133**, 1-7, 2016.
36. Mohammadi S., Vafaie Sefti M., Baghban Salehi M., Mousavi Moghadam A., Rajaei S., and Naderi H., Hydrogel Swelling Properties: Comparison Between Conventional and Nanocomposite Hydrogels for Water Shutoff Treatment, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **10**, 743-753, 2015.
37. Zhang X., Wang X., and Li L., Zhang S., and Wu R., Preparation and Swelling Behaviors of a High Temperature Resistant Superabsorbent Using Tetraallylammonium Chloride as Crosslinking Agent, *React. Funct. Polym.*, **87**, 15-21, 2015.