

# سنتز و شناسایی هیدروژل نانوکامپوزیت حاوی نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی

بر پایه پلی ((۲-دی متیل آمینو) اتیل متاکریلات) پیوند زده شده بر روی پلیمر

## زیست‌سازگار سدیم آلزینات

قاسم رضانژاد بردجی\*، اعظم منفرد، محمدرضا رضائی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۹/۲۷ تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۱/۰۳ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۱/۱۴

### چکیده

در این تحقیق، هیدروژل نانولوله کربنی مغناطیسی شده بر پایه پلی ((۲-دی متیل آمینو اتیل) متاکریلات) پیوند زده شده بر روی پلیمر زیست‌سازگار سنتز شد. هم زمان با پیوند تکپارهای (۲-دی متیل آمینو-اتیل) متاکریلات بر روی اسکلت سدیم آلزینات، اتصالات عرضی نیز ایجاد می‌شوند. در واکنش مذکور، متیلن بیس آکریل آمید (MBA) به عنوان شبکه‌ساز و آمونیوم پرسولفات (APS) به عنوان آغازگر گرمایی عمل می‌کنند. عوامل موثر بر میزان جذب آب به روش سیستماتیک بهینه‌سازی شدند تا ابرجاذبی با بالاترین ظرفیت تورمی به دست آید. همچنین میزان جذب آب در محیط‌های مختلف مانند محلول‌های نمکی متفاوت و محلول آبی با pH ها و دماهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. نمونه سنتز شده با استفاده از طیف‌سنج مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روشی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، گرماوزن‌سنجی (TGA) و مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مورد ارزیابی و شناسایی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: هیدروژل، نانوکامپوزیت، سدیم آلزینات، نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی، (۲-دی متیل آمینو اتیل) متاکریلات

### ۱- مقدمه

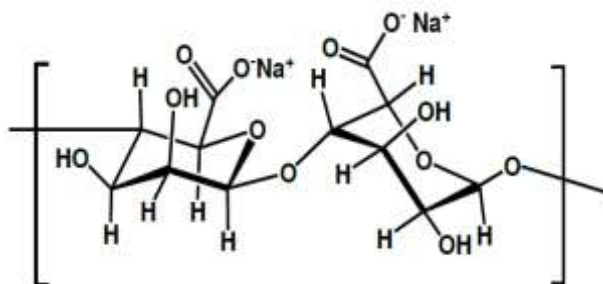
هیدروژل‌های ابرجاذب، پلیمرهایی با شبکه سه بعدی هستند که به دلیل داشتن گروه‌های عاملی آب دوست در ساختار خود، قابلیت جذب و نگهداری آب و محلول‌های آبی را حتی زیر فشار دارند. اتصالات عرضی، عامل شبکه‌ای شدن هیدروژل‌ها هستند که سبب می‌شوند این دسته از پلیمرها در محیط‌های آبی، حین جذب آب، متورم شده ولی حل نشوند [۱ و ۲]. هیدروژل‌ها به دلیل خاصیت ترشوندگی بسیار خوب، رفتار الاستیکی بالا و زیست‌سازگاری مناسب نسبت به سایر پلیمرها شباهت خوبی با بافت‌های طبیعی بدن دارند.

هیدروژل‌ها به دو گروه عمده پایه طبیعی و سنتزی دسته بندی می‌شوند. در انواع پایه طبیعی از پلیمرهای طبیعی هم چون پلی‌ساکاریدها مانند کیتوسان، آلزینات، نشاسته، سلولوز و مشتقات آن یا پروتئین‌ها نظیر ژلاتین و کلاژن استفاده می‌شود [۳-۷].

از مهم ترین مزایای هیدروژل‌های پایه طبیعی نسبت به پایه سنتزی، زیست تخریب پذیری 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. هیدروژل‌های ابرجاذب به ویژه انواع پایه طبیعی، با وجود داشتن قابلیت زیاد جذب آب و سیال‌های آبی، از لحاظ خواص فیزیکی هم چون 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، نانولوله کربنی و همچنین اکسیدهای فلزات واسطه، فسفات‌های فلزی یا سیلیکات‌ها در ساختار هیدروژل اشاره کرد [۸-۱۲].

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 یک دیگر 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 یک بعدی، انواع نانوذرات خاک رس و گرافیت از افزودنی‌های دو بعدی و نانوذرات کروی از افزودنی‌های سه بعدی اند. نانولوله‌های کربن به دلیل ساختار، شکل، خواص فیزیکی شیمیایی و قابلیت تغییر شکل بدون تخریب، قابلیت زیادی در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارند [۱۳].

پلی‌ساکاریدها از متداول ترین مواد در تهیه هیدروژل‌های پایه طبیعی هستند. آلژینات یک نام عمومی است که به مجموعه‌ای از پلیمرهای پلی‌ساکاریدی طبیعی و غیرشاخه‌دار گفته می‌شود. آلژینات از دیواره سلولی انواعی از جلبک‌های قهوه‌ای از قبیل ماکروسیتیز پیرفرا (*Macrocystis pyrifera*)، لامیناریا هایپربوریا (*Laminaria hyperborea*) و آسکوفیلوم نودوزوم (*nodosum* Ascophyllum) جداسازی می‌شود [۱۴]. آلژینات سدیم ماده‌ای بی بو و بی مزه به صورت پودر سفید تا قهوه‌ای مایل به زرد می‌باشد. این ماده یک همسپار خطی از مونومرهای D-مانورونیک اسید (M) و L-گلورونیک اسید (G) است.



شکل ۱- ساختار مولکولی سدیم آلژینات

در این پژوهش، ابتدا نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی و سپس هیدروژل نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel<sup>۱</sup> بر پایه پلی ((۲-دی متیل آمینو) اتیل متاآکریلات) پیوندزده شده روی سدیم آلژینات به روش گرمایی سنتز شده و رفتار تورمی هیدروژل مذکور در محیط‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

سدیم آلژینات (NaAlg)، (۲-دی متیل آمینو اتیل) متاآکریلات (DMA)، آمونیوم پرسولفات (APS) و متیلن بیس آکریل آمید (MBA)، از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند. آهن (III) کلرید هگزا هیدرات و آهن (II) کلرید تترا هیدرات از شرکت مرک و نانولوله کربنی چند دیواره (MWCNT) از شرکت US Research Nanomaterials, Inc. مورد استفاده قرار گرفته است. برای تهیه و اندازه‌گیری مقدار جذب نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel از آب دو بار تقطیر استفاده شده است.

### ۲-۲- آنالیزهای دستگاهی

برای تهیه طیف‌های زیرقرمز نمونه‌ها، از دستگاه Jasco 4200 FT-IR در بستر قرص پتاسیم برمید و به منظور بررسی غلظت از دستگاه Shimadzu UV-visible 1650 PC استفاده شده است. آزمایش‌های تجزیه گرمایی (TGA) در جو نیتروژن، توسط دستگاه PyrisDiamand TG/ DTA انجام شده است. برای مطالعه ریخت‌شناسی سطوح ابرجاذب‌ها از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مدل TESCAN, MIRA III استفاده شده است. برای به‌دست آوردن اندازه ذرات از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM 208S استفاده شد. برای بررسی رفتار مغناطیسی از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) مدل Weistron استفاده شده است. برای تعیین pH جهت بررسی رفتار نمونه‌ها در pHهای مختلف از دستگاه pH متر مدل Company AZ استفاده شده است.

### ۲-۳- سنتز نانو لوله کربنی چند دیواره مغناطیسی (MMWCNT)

در یک بالن مجهز به ورودی و خروجی گاز نیتروژن، مقدار ۳/۵ گرم آهن (III) کلرید هگزا هیدرات و ۱/۲ گرم آهن (II) کلرید تترا هیدرات در آب مقطر حل و دمای محلول روی ۷۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. سپس یک گرم نانو لوله کربنی چند دیواره را که در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر همگن شده بود، به محلول فوق اضافه شد. سپس ۸ میلی‌لیتر محلول آمونیاک اضافه شده و یک ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و تحت اتمسفر نیتروژن رفلاکس شد. سپس محلول را با کمک آهن ربا صاف کرده و با آب مقطر شسته و به مدت ۷۲ ساعت در آون در دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا خشک شد [۱۵ و ۱۶].

#### ۴-۲- سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت نانولوله چند دیواره مغناطیسی

در این مرحله، از APS به عنوان آغازگر و از DMA به عنوان مونومر استفاده شده است. از MBA به عنوان شبکه‌ساز و از سدیم آلزینات به عنوان بیوپلیمر طبیعی پلی ساکاریدی برای سنتز نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel استفاده شد. مقدار یک گرم سدیم آلزینات درون بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۷۰ میلی‌لیتر آب مقطر با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به آن اضافه شد. بشر درون حمام آب گرم، با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و توسط همزن مکانیکی با سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط شد تا کاملاً حل شود. بعد از گذشت این مدت، ۰/۰۵ گرم از MMWCNT به بشر حاوی سدیم آلزینات اضافه شده و ۲۰ دقیقه توسط همزن مکانیکی مخلوط شدند. MBA و DMA، بعد از این زمان اضافه می‌شوند و پنج دقیقه دیگر مخلوط به هم می‌خورد. در نهایت بعد از همگن شدن، APS را اضافه کرده و بعد از گذشت نیم ساعت، بشر را از حمام بیرون آورده تا دمای بشر به دمای محیط برسد. نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel با اتانول آب‌گیری شد و پس از گذشت ۲۴ ساعت، ژل را صاف نموده و در آن خلاء قرار گرفت تا به‌طور کامل خشک شود. سپس ژل خشک با آسیاب به پودر تبدیل و از الک مش شماره ۶۰ برای تعیین میزان تورم رد شد [۱۷].

#### ۲-۵- اندازه‌گیری ظرفیت تورم

جهت بررسی مقدار جذب آب هیدروژل نانو کامپوزیت، از روش کیسه چای استفاده شد. مقداری از نمونه، که معمولاً ۰/۰۲ گرم از هیدروژل است، در توری پارچه‌ای شبیه کیسه چای قرار گرفت و در مقدار ۲۰۰ میلی‌لیتر آب یا محلول آبی غوطه‌ور شد. پس از تورم هیدروژل در توری، کیسه را آویزان کرده تا آب اضافی آن خارج شود. مقدار تورم تعادلی با معادله (۱) محاسبه می‌شود. در این معادله  $W_2$  وزن هیدروژل متورم شده و  $W_1$  وزن هیدروژل خشک است.

$$ES(g/g) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad \text{معادله (۱)}$$

#### ۲-۶- بررسی رفتار هوشمندانه هیدروژل نانوکامپوزیت

برای بررسی اثر قدرت اسیدی محیط بر روی میزان تورم نانوکامپوزیت در آب، محلول‌های آبی با pH های مختلف در محدوده‌ی ۲ تا ۱۳ تهیه شدند. سپس جذب آب در هر یک از این محلول‌ها بعد از سه ساعت مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.

#### ۲-۷- بررسی اثر دما بر روی جذب هیدروژل نانوکامپوزیت

برای بررسی اثر دما بر مقدار جذب آب هیدروژل، مقدار ۰/۰۲ گرم از هیدروژل نانوکامپوزیت درون توری کیسه چای ریخته شد و در بشری محتوی ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر که در حمام با دمای مورد نظر است، قرار داده شد و جذب آب بعد از سه ساعت بررسی شد.

### ۲-۸- بررسی رفتار تورم هیدروژل نانوکامپوزیت در محلول‌های نمکی

برای بررسی تغییرات مقدار جذب آب در محیط‌های با غلظت‌های مختلف نمک، محلول‌هایی از نمک‌های یک ظرفیتی مانند NaCl و KCl، دو ظرفیتی مانند CaCl<sub>2</sub> و سه ظرفیتی مانند AlCl<sub>3</sub> تهیه شد. سپس مقدار جذب هیدروژل در آن‌ها بعد از سه ساعت بررسی شد.

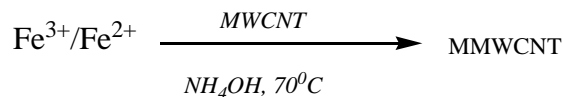
### ۲-۹- بررسی رفتار برگشت پذیری هیدروژل نانوکامپوزیت (on-off)

برای بررسی رفتار برگشت‌پذیری هیدروژل نانوکامپوزیت، میزان تورم آن را در pH با بالاترین میزان جذب و همچنین pH با کمترین جذب، در فواصل زمانی مشخص اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتیجه‌ها و بحث

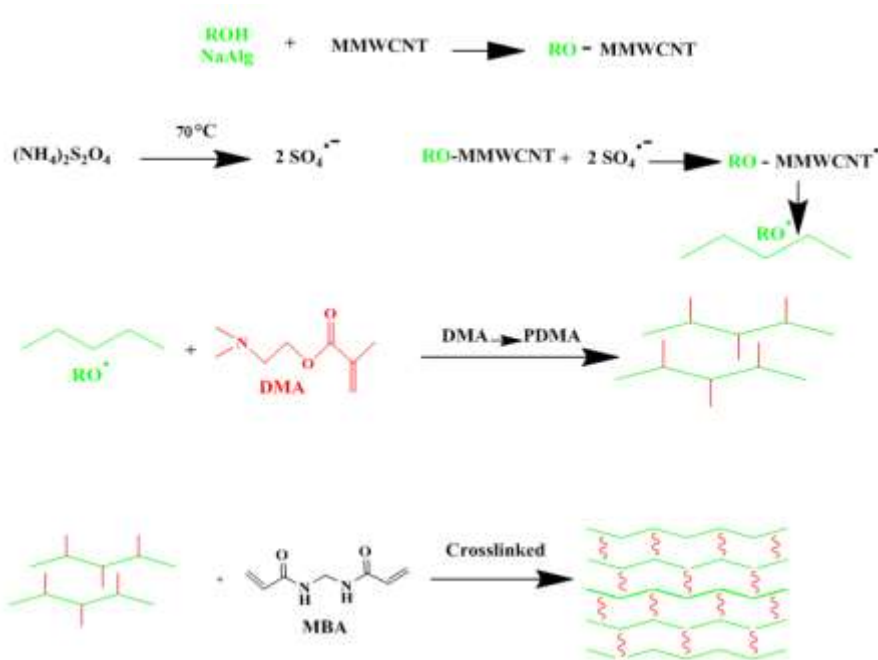
#### ۳-۱- سنتز نانو لوله کربنی چند دیواره مغناطیسی (MMWCNT)

مخلوطی از نمک‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی آهن در یک محیط آبی از طریق فرآیند هم‌رسوبی به تولید اکسید آهن Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> منجر می‌شوند. نانولوله کربنی که مطابق واکنش ذیل مغناطیسی می‌شود، در مجاورت میدان حاصل از آهن‌ربا، خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهد که خود ناشی از مگنتیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> سنتز شده بر روی نانولوله‌های کربنی است. به دلیل حساس بودن مگنتیت به اکسیژن، سنتز مذکور تحت اتمسفر گاز محافظت‌کننده‌ی نیتروژن انجام گیرد. حباب‌های گاز نیتروژن در محلول نه تنها موجب جلوگیری از اکسیداسیون مگنتیت می‌گردد، بلکه کاهش اندازه ذرات را نیز در پی دارد.



#### ۳-۱-۱- سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت حاوی نانولوله چند دیواره مغناطیسی

مکانیسم پیشنهادی برای سنتز هیدروژل در این پژوهش در شکل ۲ آورده شده است. در اینجا آمونیوم پرسولفات (APS) به‌عنوان آغازگر، تحت تأثیر حرارت تجزیه می‌گردد و آنیون رادیکال‌های سولفات را تولید می‌کند. آنیون رادیکال سولفات به گروه‌های هیدروژن کربن آنومری یا هیدروکسیل موجود در پلی ساکارید سدیم آلژینات حمله می‌کند و پیوند C-H یا O-H زنجیر پلی ساکارید به منظور تولید رادیکال شکسته می‌شود. سیستم اکسایش و کاهش پرسولفات- ساکارید، سبب ایجاد واکنش پلیمریزاسیون با آغازگر ماکرورادیکالی می‌گردد که طی آن مونومر (۲-دی متیل آمینو) اتیل متاآکریلات (DMA) به پلی(۲-دی متیل آمینو) اتیل متاآکریلات (PDMA) تبدیل می‌شود و همزمان به زنجیر پلی ساکارید پیوند می‌خورد. در حضور عامل شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل آمید (MBA)، اتصالات عرضی در ساختار کوپلیمر سدیم آلژینات- پلی(۲-دی متیل آمینو) اتیل متاآکریلات ایجاد شده و هیدروژل ابرجاذب نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel ساخته می‌شود.



شکل ۲- مکانیسم پیشنهادی سنتز نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel

### ۲-۳- بهینه سازی هیدروژل نانوکامپوزیت نانولوله چند دیواره مغناطیسی

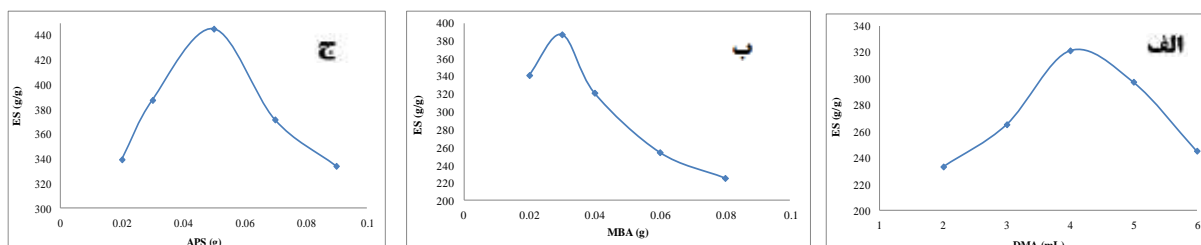
برای دستیابی به محصولی با بهترین کیفیت در شرایط آزمایشگاهی، طی سه مرحله و در مرحله اول مقادیر مونومر (۲-دی متیل آمینو) اتیل متاآکریلات، مرحله دوم مقدار شبکه ساز متیلن بیس آکریل آمید و در مرحله سوم مقدار آغازگر یعنی آمونیوم پرسولفات تغییر یافت.

شکل ۳ (الف) نشان می‌دهد که افزایش مونومر تا ۴ میلی لیتر به مخلوط واکنش، می‌تواند مقدار جذب آب را افزایش دهد. با افزایش مقدار مونومر، به دلیل افزایش گروه‌های عاملی آبدوست در سیستم هیدروژل، به طور مستقیم باعث افزایش مقدار جذب آب می‌شود. کاهش مقدار جذب بعد از این مقدار را نیز می‌توان به افزایش احتمال جوربسیار مونومر، افزایش گرانی محیط واکنش و کند شدن حرکت رادیکال‌های آزاد و مولکول‌های DMA مربوط دانست [۱۸].

برای بررسی اثر شبکه ساز، همان طور که در شکل ۳ (ب) مشاهده می‌شود، در مقادیر کم شبکه ساز (مقدار ۰/۰۲ گرم)، شبکه به معنای واقعی تشکیل نشده است و فقط محلولی با گرانی بالتر به دست می‌آوریم که کشسانی بسیار پائینی دارد. با افزایش بیش از حد غلظت شبکه‌ساز، مقدار شبکه‌بندی زنجیرهای بسیاری افزایش یافته و فضاهای خالی قابل دسترس برای مولکول‌های آب کاهش می‌یابد. این پدیده باعث کاهش جذب آب هیدروژل نانوکامپوزیتی در غلظت‌های بالای MBA (بالتر از مقدار ۰/۰۴ گرم) می‌شود [۱۹].

شکل ۳ (ج) نشان می‌دهد که افزایش مقدار آغازگر (تا مقدار ۰/۰۵ گرم)، تا حدی می‌تواند باعث افزایش مقدار جذب آب به میزان ۴۴۰ (گرم/گرم) به وسیله هیدروژل شود. اما در بیش از آن، این رابطه معکوس می‌شود. می‌توان گفت که با افزایش

غلظت آغازگر، تعداد رادیکال‌های تشکیل شده روی زنجیر پلی ساکارید افزایش می‌یابد و سبب ازدیاد تعداد زنجیرهای در حال رشد و کاهش طول زنجیر پیوند خورده می‌شود. همچنین تخریب پیکره پلی ساکارید در حضور مقادیر بالای رادیکال-آنیون سولفات حاصل از تجزیه گرمایی آغازگر، نیز باعث کاهش جذب آب می‌شود [۲۱ و ۲۰].



شکل ۳- الف: اثر مقدار DMA، ب: اثر مقدار MBA و ج: اثر مقدار APS

در نتیجه، بیشترین مقدار جذب آب ۴۴۰ گرم/گرم می‌باشد که مربوط به تهیه نمونه با ۴ میلی لیتر ۰/۰۳، DMA گرم MBA و ۰/۰۵ گرم ASP است که همه آزمایش‌ها و بررسی‌های بعدی روی این نمونه بهینه انجام شد.

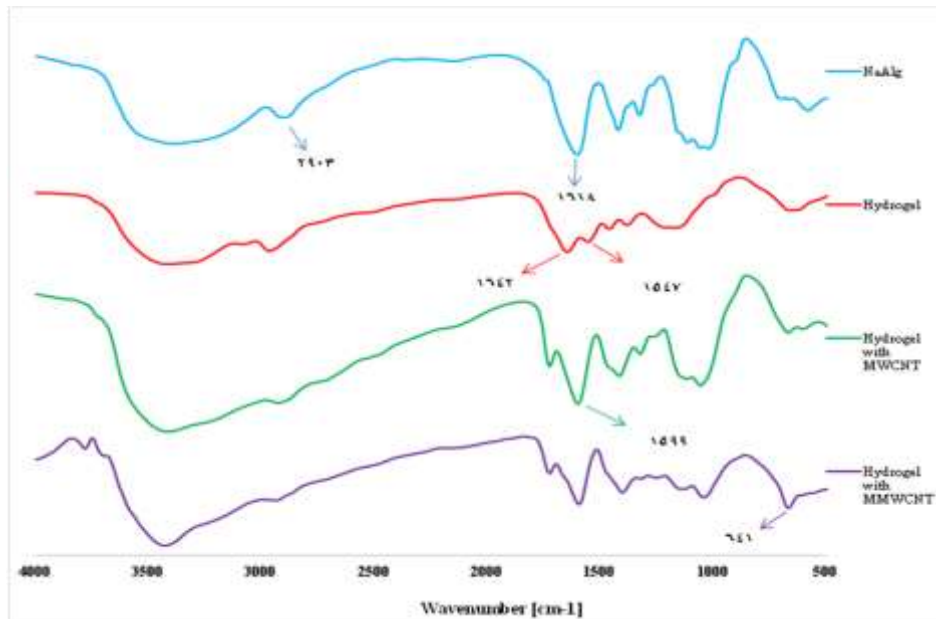
### ۳-۳- شناسایی هیدروژل حاوی نانوکامپوزیت نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی

#### ۳-۳-۱- طیف‌سنجی زیر قرمز

به منظور تأیید ساختار شیمیایی هیدروژل نانوکامپوزیت، از طیف FT-IR استفاده شد (شکل ۴). در طیف IR مربوط به سدیم آلزینات، پیک جذبی در ناحیه  $1618 \text{ cm}^{-1}$  متناظر با ارتعاشات کششی گروه کربونیل است و پیک موجود در ناحیه  $2903 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی مربوط به C-H آلکانی است.

در طیف مربوط به هیدروژل بدون نانولوله کربنی، دو پیک جذبی در ناحیه  $1547 \text{ cm}^{-1}$  و  $1642 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. این پیک‌ها مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل زنجیر بیوپلیمری سدیم آلزینات و PDMA پیوند خورده می‌باشد که هر دو به طور همزمان در هیدروژل وجود دارند.

در طیف مربوط به نانو کامپوزیت MMWCNT/ Hydrogel، پیک‌های شاخص مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل که در بالا ذکر شد، وجود دارند، با این تفاوت که پیک موجود در  $641 \text{ cm}^{-1}$  مشخصه نانوذرات اکسید آهن است و مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O می‌باشد که در طیف مربوط به نانو کامپوزیت MMWCNT/ Hydrogel ظاهر شده است و نشان از نانوذرات اکسید آهن دارد. در ضمن در همه طیف‌ها، پیک پهن ناحیه  $3000-3300 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل می‌باشد. با توجه به طیف FT-IR در مورد MMWCNT/ Hydrogel، مشاهده شده است که پس از فرایند اصلاح سطح نانولوله کربنی، اکثر موقعیت پیوندها ثابت بوده (مشابه ساختار MWCNT/ Hydrogel) که نشان‌دهنده حفظ و پایداری ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده پس از فرایند اصلاح سطح می‌باشد.



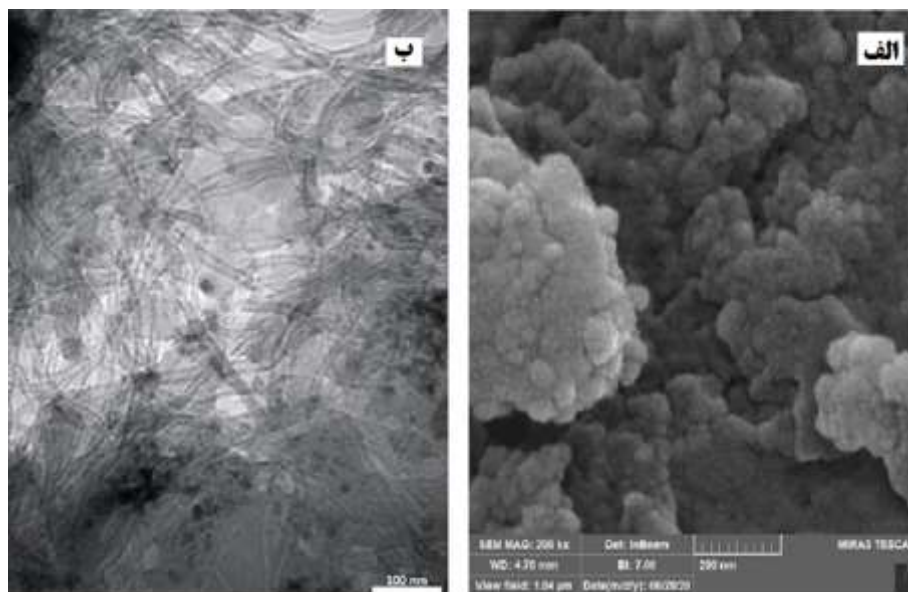
شکل ۴- طیف FT-IR مربوط به سدیم آلزینات، هیدروژل بدون MMWCNT، نانو کامپوزیت MWCNT/ Hydrogel و نانو کامپوزیت MMWCNT/ Hydrogel

### ۲-۳-۳- بررسی شکل شناسی هیدروژل توسط FESEM و TEM

برای بررسی ریخت شناسی سطوح نانو کامپوزیت MMWCNT/ Hydrogel، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مورد استفاده قرار گرفته است. همان طور که تصویر شکل ۵ (الف) نشان می‌دهد، هیدروژل نانوکامپوزیت سنتز شده در شرایط بهینه دارای سطوح لایه‌لایه و حفره‌های متعدد در ساختار خود می‌باشد و دارای یک ساختار نسبتاً متخلخل است. خلل و فرج شبکه‌های هیدروژل در سطح آن، یکی از عوامل جذب در هیدروژل می‌باشد. به گونه‌ای که سرعت تورم هیدروژل را می‌توان به ساختار آن نسبت داد.

اندازه ذرات MMWCNT، توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ (ب)، سطح نمونه نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel سنتز شده در شرایط بهینه را نشان می‌دهد. این تصویر به خوبی پراکندگی نانولوله کربنی در بستر هیدروژل و همچنین حضور نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن در اطراف نانولوله کربنی را نشان می‌دهد. با اندازه‌گیری این نانوذرات مغناطیسی در تصویر TEM، میانگین اندازه نانو ذرات در شبکه پلیمری ۹ الی ۱۱ نانومتر و قطر اندازه متوسط نانو لوله کربنی ۱۳/۱۱ نانومتر است.

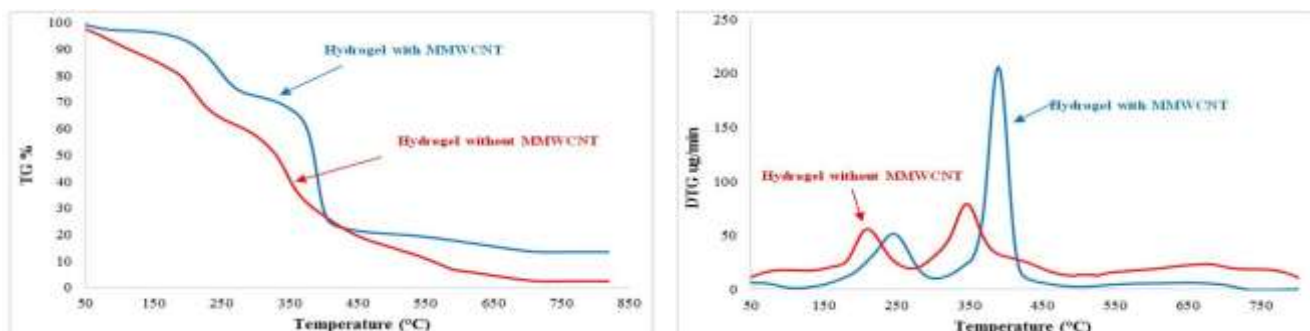




شکل ۵- الف: تصویر FESEM ب: تصویر TEM هیدروژل نانو کامپوزیت MMWCNT/ Hydrogel

### ۳-۳-۳- بررسی آنالیز گرمایی TGA و DTG

همانطور که در شکل ۶ دیده می‌شود، نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel در دماهای بالا پایداری حرارتی بیشتری از هیدروژل بدون MMWCNT دارد که می‌توان آن را به حضور نانو لوله کربنی مغناطیسی در هیدروژل نسبت داد. بر طبق شکل، نمونه‌های بررسی شده هیدروژل در محدوده دمایی ۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تخریب‌های متعددی را نشان می‌دهند. کاهش وزن در ناحیه ۱۵۰-۲۵۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به از دست دادن آب کوئوردینه شده هیدروژل است. کاهش وزن در ناحیه ۳۰۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد را می‌توان به تخریب ساختار هیدروژل و آزاد شدن  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  حاصل از تجزیه سدیم آلزینات نسبت داد. شیب تند موجود در ناحیه ۶۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تخریب ساختار هیدروژل نانو کامپوزیت است. هیدروژل نانوکامپوزیت حاوی نانولوله کربنی مغناطیسی در دماهای بالاتر پایداری حرارتی بیشتری از هیدروژل بدون نانولوله کربنی مغناطیسی دارد که می‌توان آن را به حضور ترکیب آهن نانولوله در ساختار هیدروژل نسبت داد که باعث افزایش پایداری می‌شود.

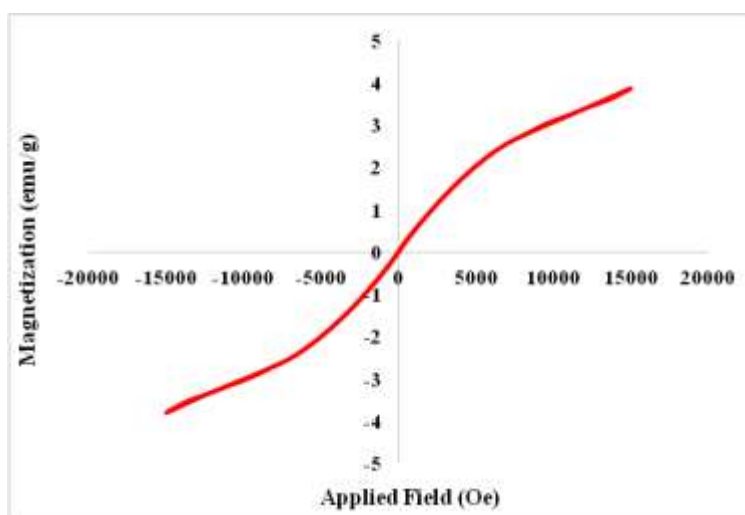


شکل ۶- منحنی TG و DTG هیدروژل نانو کامپوزیت MMWCNT و هیدروژل بدون MMWCNT

در برخی فرایندهای تجزیه حرارتی در محدوده دمایی مورد آزمایش، بیش از یک حادثه گرمایی رخ می‌دهد که ممکن است سبب همپوشانی منحنی‌ها گردد. در این مورد منحنی‌های DTG تفکیک بیشتری را نسبت به منحنی‌های TG نشان می‌دهد. علاوه بر آن منحنی DTG، امکان تعیین دمایی را که حداکثر سرعت تغییر وزن در آن رخ می‌دهد، فراهم می‌نماید. در نمودار DTG این دو ترکیب (شکل ۶)، تفاوت در تجزیه حرارتی مشاهده می‌شود، که طی آن نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel در دماهای ۲۴۷ و ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین میزان تجزیه پذیری را نشان می‌دهد، در حالی که این رفتار در هیدروژل بدون MMWCNT در دماهای ۲۱۲ و ۳۴۸ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. این نتایج به‌طور واضح نشان می‌دهند که نانولوله کربنی مغناطیسی شده، پایداری هیدروژل را در برابر حرارت افزایش داده است و نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel در دماهای بالاتری تخریب می‌شود.

#### ۴-۳-۳- بررسی مغناطیس سنجی نمونه مرتعش (VSM)

مغناطیس سنجی نمونه مرتعش روشی برای بررسی خواص مغناطیسی در ساختار هیدروژل نانوکامپوزیت است. وقتی به یک ماده مغناطیسی، میدان مغناطیسی اعمال شود، مغناطش محیط سریع افزایش می‌یابد؛ با افزایش مقدار میدان اعمالی، شتاب افزایش مغناطش کاهش می‌یابد؛ این کاهش شتاب ادامه می‌یابد تا مغناطش محیط به مقدار اشباع خود برسد. شکل ۷ نمودار مغناطیس سنجی نمونه مرتعش هیدروژل نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel سنتز شده است و نشان دهنده خواص ابر پارا مغناطیس ذرات است. این نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel به عنوان تثبیت کننده موثر عمل می‌کند و از تجمع ذرات در طی سنتز که می‌تواند منجر به تشکیل ذرات بزرگتر می‌شود، جلوگیری می‌کند.

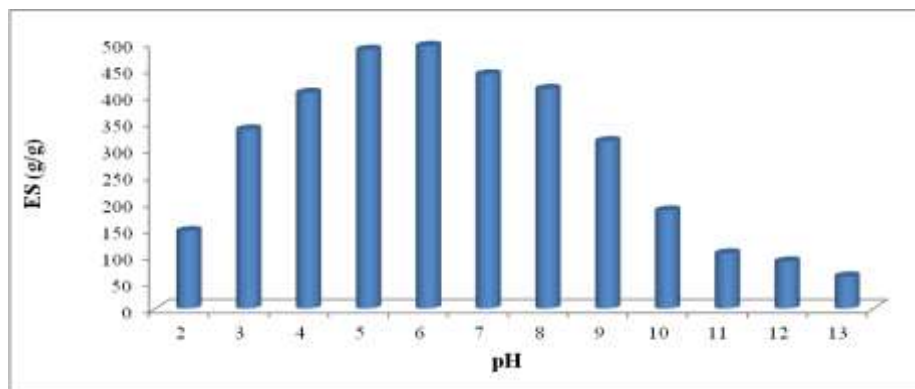


شکل ۷- نمودار VSM نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel

## ۳-۴- بررسی اثرهای گوناگون محیطی و آزمایشگاهی بر روی جذب آب هیدروژل نانوکامپوزیت

## ۳-۴-۱- اثر pH بر میزان جذب

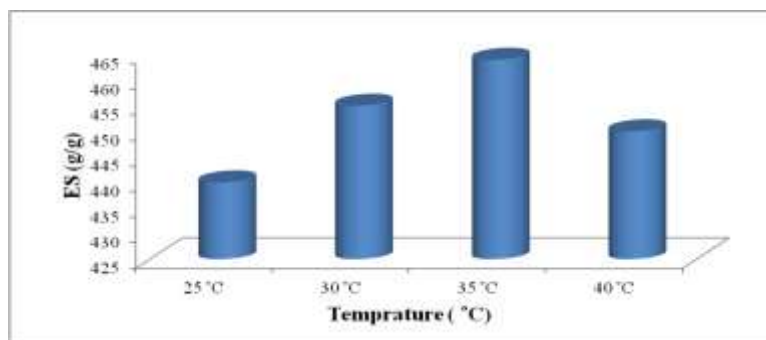
برای تشخیص این که هیدروژل نانوکامپوزیت تهیه شده در کدام pH به حداکثر مقدار جذب آب می‌رسد، محلولهای آبی با pH های ۲ تا ۱۳ تهیه شدند. برای تنظیم pH های مختلف، از محلولهای HCl و NaOH استفاده شد. مطابق شکل ۸، بیشترین میزان جذب آب آن در محلولی با pH برابر با ۶ حاصل شده است. در pH برابر با ۶، جفت الکترونهای نیتروژن مربوط به گروههای آمینی مونومر DMA حداکثر دافعه الکترواستاتیک را دارند و در نتیجه جذب آب افزایش پیدا می‌کند. در pH های کمتر و بیشتر از این مقدار، اثر قدرت یونی بالا و کاهش فشار اسمزی بین فاز ژلی و فاز آبی از علل کاهش جذب می‌باشد [۱۸].



شکل ۸- اثر pH در جذب آب نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel

## ۳-۴-۲- اثر دما بر میزان جذب

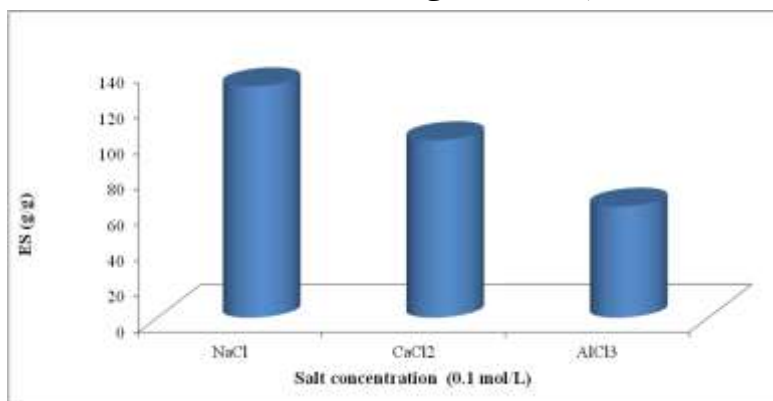
یکی از اهداف ما در این مطالعه سنتز هیدروژل نانو متخلخلی بوده است که مقاومت فیزیکی در برابر شرایط محیطی را داشته باشد، پس بررسی اثر دما بر میزان جذب آب این هیدروژل هم ضروری به نظر می‌رسید. با توجه شکل ۹، در ابتدا با افزایش دما، انعطاف مولکولها بیشتر می‌شود و در نتیجه تورم بیشتر می‌شود ولی با افزایش بیشتر دما، پیوند هیدروژنی بین گروههای عاملی در هیدروژل و آب می‌شکند و تورم کاهش می‌یابد [۲۲].



شکل ۹- اثر دما در جذب آب نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel

## ۳-۴-۳- اثر محلول‌های نمکی

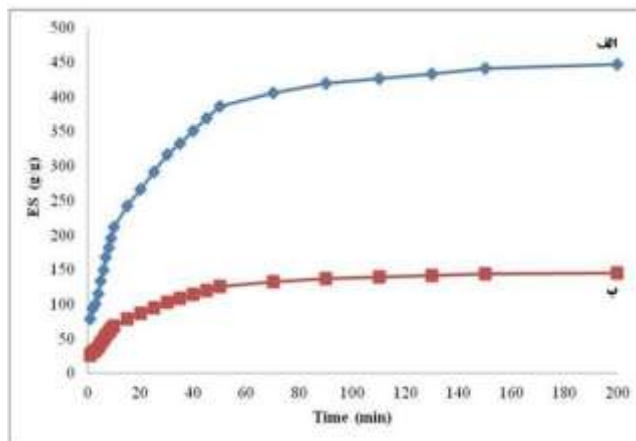
همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، میزان جذب آب هیدروژل نانوکامپوزیتی در محلول‌های نمکی، در مقایسه با مقدار بیشینه اندازه‌گیری شده در آب دو بار تقطیر به شدت کاهش می‌یابد. این کاهش در میزان جذب هیدروژل نانوکامپوزیتی اغلب به اثر پوششی بار کاتیون‌ها نسبت داده می‌شود که موجب ضعیف شدن دافعه الکتروستاتیک آنیون- آنیون می‌شود. در محلول نمکی، به دلیل کاهش اختلاف فشار اسمزی بین هیدروژل و محیط خارج، مقدار جذب کاهش می‌یابد. دلیل دیگر می‌تواند اثر شبکه‌سازی یون‌های چندظرفیتی موجود در محلول نمکی باشد. بدین ترتیب که یون‌های چندظرفیتی باعث افزایش شبکه‌سازی در هیدروژل و در نتیجه کاهش مقدار جذب شود [۲۳، ۲۴]. با افزایش بار کاتیون، میزان شبکه‌ای شدن یونی زیاد شده، و در نتیجه مقدار جذب هیدروژل نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد.



شکل ۱۰- اثر نمک‌های چند ظرفیتی در جذب آب نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel

## ۳-۴-۴- اثر میدان مغناطیسی خارجی

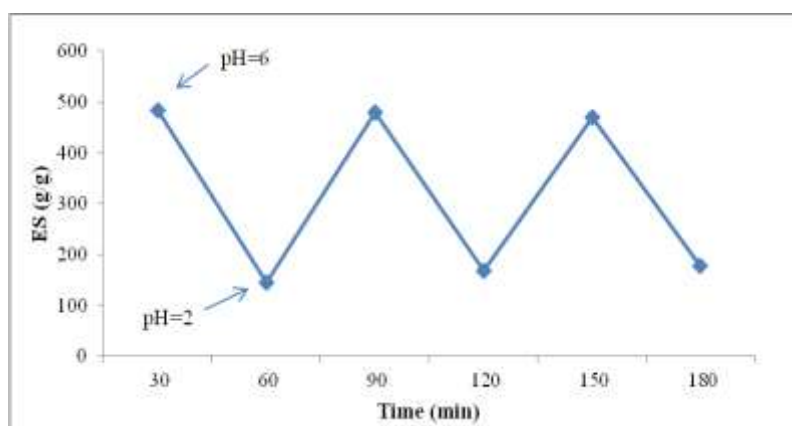
میزان جذب آب هیدروژل نانوکامپوزیتی در حضور میدان مغناطیسی خارجی نیز انجام شد، که با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۱۱ روشن است که ظرفیت تورم هیدروژل در حضور میدان مغناطیسی خارجی کاهش یافته است. در حضور میدان مغناطیسی خارجی، نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel در داخل میدان مغناطیسی به دام افتاده و در نزدیکی آهن‌ربا منجر به کاهش فاصله بین یون‌ها شده و لایه‌ی بسته‌ای از یون‌ها را تولید می‌کنند، که مانع نفوذ آب به داخل هیدروژل و کاهش ظرفیت تورم هیدروژل می‌شود.



شکل ۱۱- میزان جذب هیدروژل نانوکامپوزیت الف: تحت میدان مغناطیسی و ب: بدون حضور میدان مغناطیسی

### ۵-۴-۳- اثر جذب و واجذب

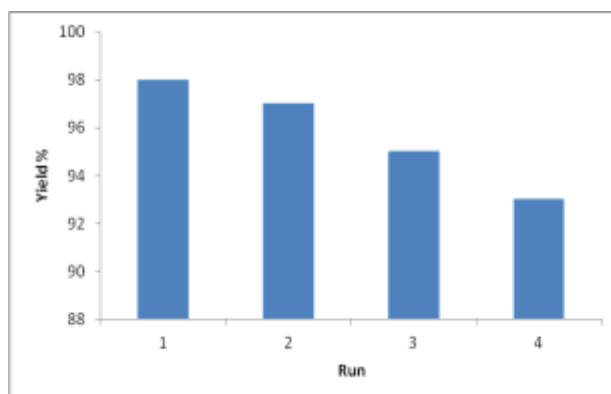
هدف از این آزمایش، قرار گرفتن هیدروژل در محیط‌های جذب با ساختارهای شیمیایی متفاوت و سپس بررسی میزان و نحوی جذب در هر یک از این محیط‌ها است. در این سری از آزمایش‌ها که به آزمایش off-on نامیده می‌شوند، دو محیط جذب داریم که هیدروژل نانوکامپوزیت در محیط اول دارای جذب بالا و در محیط دوم دارای جذب پایینی است. جذب در محلول اول قسمت on و در محلول دوم قسمت off آزمایش را تشکیل می‌دهد. مطابق شکل ۱۲، هیدروژل در محیط بافری با pH برابر ۶ بیشترین مقدار جذب آب را دارد که علت این امر افزایش نیروی دافعه بین زوج الکترون غیر پیوندی نیتروژن‌های شبکه نانوکامپوزیت ذکر شد. در  $pH = 2$ ، برآیند کلی پروتون‌دار شدن آنیون‌های کربوکسیلات و گروه‌های آمینی همچنین قدرت یونی بالای شبکه هیدروژل، منجر به کاهش کلی مقدار جذب آب می‌شود. این افزایش و کاهش مقدار جذب هیدروژل در دو محیط بافری چندین بار تکرار شد و هیدروژل توانست به خوبی رفتار برگشت‌پذیری خود را حفظ کند.



شکل ۱۲- رفتار برگشت‌پذیری نانوکامپوزیت MMWCNT/Hydrogel

## ۶-۴-۳- قابلیت بازیابی هیدروژل نانوکامپوزیت در فرایند جذب

از دیدگاه کاربردی، قابلیت بازیابی و امکان استفاده مجدد از جاذبها بسیار حائز اهمیت است. در این پژوهش بازیافت و کاربرد مجدد این نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی برای چهار مرتبه و هر مرتبه با محلول تازه و در شرایط یکسان تکرار شد. همانطور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود راندمان جذب در استفاده‌های مجدد از این نانوکامپوزیت قابل قبول می‌باشد و کاهش بازده چشمگیری در میزان جذب مشاهده نمی‌گردد.



شکل ۱۳- قابلیت بازیابی هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده

مطالعه و بررسی داده‌های IR-FT, TGA و بقیه آنالیزهای دستگاهی نشان داد که هیدروژل نانوکامپوزیت بازیافت شده از فرایندهای جذب در مقایسه با هیدروژل اولیه سنتز شده تغییر ساختار نداشته است.

## ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، ابتدا نانولوله کربنی مغناطیسی از اضافه کردن  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  به نانولوله کربنی چند دیواره، به روش هم‌رسوبی تهیه شد و در مرحله بعد با پیوندزنی رادیکالی مونومرهای (۲- دی متیل آمینو) اتیل متاآکریلات بر روی سدیم آلزینات در حضور شبکه ساز متیلن بیس آکریل آمید، آغازگر آمونیوم پرسولفات و همچنین نانولوله‌های کربنی چند دیواره مغناطیسی، هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شد. در نتیجه بهینه کردن شرایط سنتز بیشترین مقدار جذب آب در هیدروژل تهیه شده ۴۴۰ گرم/گرم است که از نسبت ۴ میلی‌لیتر DMA، ۰/۰۳ گرم MBA و ۰/۰۵ گرم ASP حاصل شد. همه آزمایش‌ها و بررسی‌های بعدی روی این نمونه بهینه انجام شد.

رفتار هیدروژل نانوکامپوزیت ساخته شده در شرایط بهینه، در برابر عوامل مختلفی مانند تغییرات pH، دما و محلول‌های نمکی مختلف نشان داد که هیدروژل سنتز شده یک هیدروژل پاسخگو و هوشمند است. بررسی مورفولوژی سطح هیدروژل نانوکامپوزیتی نشان داد که هیدروژل دارای خلل و فرج زیادی می‌باشد که این خلل و فرج به همراه گروه‌های عاملی آبدوست در ساختار هیدروژل نانوکامپوزیت دلیل میزان بالای جذب آب هیدروژل است. از نتایج حاصل از این داده‌ها مشخص شد که نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با موفقیت ساخته شده‌اند و روی نانولوله کربنی چند دیواره نشانده شده است. با توجه به نتایج آنالیز حرارتی

هیدروژل نانوکامپوزیت در دماهای بالاتر پایداری حرارتی بیشتری از هیدروژل بدون نانولوله کربنی مغناطیسی دارد که می‌توان آن را به حضور ترکیب نانوذرات آهن و نانولوله کربنی در ساختار هیدروژل نسبت داد که باعث افزایش پایداری می‌شود. اندازه نانوذرات توسط TEM در محدوده ۹ تا ۱۱ نانومتر تخمین زده شد. هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده با قابلیت زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، قیمت مناسب و همچنین سهولت جداسازی با استفاده از یک آهن‌ربای خارجی و امکان بازیابی آن برای دست کم چهار مرتبه متوالی بدون کاهش قابل ملاحظه در فعالیت از مزایای طراحی و سنتز این نانوکامپوزیت محسوب می‌شود. به دلیل زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری این هیدروژل نانوکامپوزیتی، انتظار می‌رود که بتوان از آن به عنوان نانوحامل جدید برای تحویل داروهای ضد سرطان در صنایع دارویی و پزشکی استفاده کرد.

#### ۵- سپاسگزاری

از همکاری و حمایت مسئولین محترم دانشگاه پیام نور و به ویژه گروه شیمی مرکز تهران شرق برای انجام این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

#### ۶- مراجع

- [1] M. Ghasri, H. Bouhendi, K. Kabiri, M.J. Zohuriaan-Mehr, Z. Karami and H. Omidian, *Iran. Polym. J.* **28** (2019) 539.
- [2] H. Hossein, *J. Of Applied Chemistry*, **21** (1390) 21.
- [3] M. Kurdtabar and G.R. Bardajee, *Polymer Science, Series B.* **61** (2019) 642.
- [4] G.B. Marandi, N. Sharifnia and H. Hosseinzadeh, *J. appl. polym. sci.* **101** (2006) 2927.
- [5] X. Li, S. Xu, Y. Pen and J. Wang, *J. appl. polym. sci.* **110** (2008) 1828-1836.
- [6] A. Suo, J. Qian, Y. Yao and W. Zhang, *J. appl. polym. sci.* **103** (2007) 1382.
- [7] M. Zohuriaan-Mehr, A. Pourjavadi, H. Salimi and M. Kurdtabar, *Polym. Adv. Technol.* **20** (2009) 655.
- [8] G.B. Marandi and H. Hosseinzadeh, *Polym. Polym. Compos.* **15** (2007) 395.
- [9] Y. Xie and A. Wang, *J. Polym. Res.* **16** (2009) 143.
- [10] G.R. Mahdavinia, G.B. Marandi and A. Pourjavadi, G. Kiani, *J. Appl. Polym. Sci.* **118** (2010) 2989.
- [11] M. Kurdtabar, Z.P. Kermani and G.B. Marandi, *Iran. Polym. J.* **24** (2015) 791.
- [12] S. Hosseinzadeh, H. Hosseinzadeh, S. Pashaei and Z. Khodaparast, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **161** (2018) 34.
- [13] S.S. Fiyadh, M.A. AlSaadi, W.Z. Jaafar, M.K. AlOmar, S.S. Fayaed, N.S. Mohd, L.S. Hin and A. El-Shafie, *J. Clean. Prod.* **230** (2019) 783.
- [14] S.J. Kim, S.G. Yoon, Y.M. Lee, H.C. Kim and S.I. Kim, *Biosensors and Bioelectronics.* **19** (2004) 531.

- [15] M.R. Farani, P. Khadiv-Parsi, G.H. Riazi, M.S. Ardestani and H.S. Rad, *Appl. Nanosci.* **۳**(2020) 1.
- [16] S. Sheida, S. Fariba, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 125.
- [17] G.R. Bardajee, F. Mizani and S.S. Hosseini, *J. Polym. Res.* **24** (2017) 48.
- [18] S. Ghavami, G.R. Bardajee, A. Mirshokraie and K. Didehban, *Polym. Sci. Ser B*, **61** (2019) 376.
- [19] M. Chen, Y. Shen, L. Xu, G. Xiang and Z. Ni, *RSC. Adv*, **10** (2020) 41022.
- [20] C. Yu, L. Yun-fei, T. Huan-lin and T. Hui-min, *Carbohydr. Polym.* **81** (2010) 365.
- [21] G.R. Bardajee and Z. Hooshyar, *Carbohydr. Polym.*, **101** (2014) 741.
- [22] F. Jianqi and G. Lixia, *J. Polym. Mater.* **19** (2002) 103.
- [23] A. Pourjavadi, H. Ghasemzadeh and F. Mojahedi, *J. appl. polym. sci.* **113** (2009) 3442.
- [24] B. Wattie, M.-J. Dumont and M. Lefsrud, *Waste Biom. Valor.* **9** (2018) 391.