بررسی اثر دما و بررسی تاثیر نیترات آلومینیوم بر خواص رسانایی نانوکامپوزیت هیدروژلی بر پایه اسید آکریلیک/نانولوله کربن

حسن فتحی نژاد جیرندهی* و محمد رضا جاوید فر

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد فراهان، گروه شیمی، ، فراهان، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۲/۲۴، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده**: ۱۳۹۶/۱۲/۲۱، **تاریخ پذیرش قطعی**: ۱۳۹۷/۴/۳

چکیده در این تحقیق سنتز و بررسی تاثیر آلومینیم نیترات بر میزان رسانایی هیدروژل نانو کامپوزیت رسانا، با استفاده از منومر آکریلیک اسید و نانولوله های کربن مورد بررسی قرار گرفته است.به این منظور از طریق پیوندزنی مونومر آکریلیک اسید پایه آب با مقادیر بهینه برای رسیدن به یک هیدروژل با ظرفیت تورمی جذب آب بالا سنتز شد. واکنش پلیمریزاسیون در محیط آبی و در حضور آغازگر آمونیوم پرسولفات و شبکه ساز متیلن بیس آکریل آمید انجام گرفت. مکانیسم فرضی برای تشکیل هیدروژل پیشنهاد و ساختار آن توسط دستگاههای FTIR و SEM تایید شد.نتایج بدست آمده نشان داد هیدروژل سنتز شده دارای ظرفیت جذب آب مقطر بوده و میزان رسانایی و هدایت الکتریکی در آن بوسیله نانو لوله کربنی تک جداره افزایش یافته و با افزودن نیترات آلومینیوم و سدیم فسفات ، رسانایی به مقدار ۱۹/۶۰ m/S گردیده است. در مرحله بعد ، میزان تورم هیدروژل در محلول های بافر ۴و۹ مورد بررسی قرار گرفت که در محیط قلیایی ، میزان جذب آب به عدد ۰/۹۲۱ در هر گرم حاصل گردید.

کلمات کلیدی: هیدروژل نانو کامپوزیت رسانا، نانو لوله کربنی تک جداره، آکریلیک اسید.

Study on Effect of Aluminium Nitrate on Conductivity Properties of Hydrogel Nanocomposite Based on Acrylic Acid/CNTs

Hassan Fathinejad Jirandehi* and Mohammad Reza Javidfar

Islamic Azad University, Farahan Branch Department of Chemistry, Farahan, Iran.

Abstract In this research, synthesis and evaluation of aluminium nitrate on the conductivity of hydrogel nanocomposite had been studied using acrylic acid monomer and single-walled carbon nanotubes. For this purpose, the water-based acrylic acid-based monomer was synthesized with optimal amounts to achieve a high-water absorption capacity of a hydrogel. The polymerization reaction was carried out in an aqueous medium by ammonium persulfate as initiator and methylene bisacrylamide as cross-linker. The hypothetical mechanism proposed for the formation of the hydrogel and its structure was confirmed by SEM and FTIR instruments. Then water absorption and swelling behavior in buffer solutions were examined. The results show that the synthesized hydrogels in water absorption capacity and conductance and electrical conductivity of single-walled carbon nanotube has increased by the addition of aluminium nitrate and sodium phosphate, conductivity is improved and 19.60m/S .the next step, the swelling rate of the hydrogel was investigated in buffer solutions of 4 and 9 that in the basic medium was 0.921 /g.

Keywords: Conductive hydrogel nanocomposite, Singel-walled carbon nano tubes, Acrylic Acid.

***عهده دار مکاتبات**

نشانی: استان مرکزی، فراهان(فرمهین)، بلوار ادیب، دانشگاه آزاد اسلامی واحد فراهان، **تلفن**: ۰۸۶۳۳۷۲۲۱۱۶، **فاکس**: ۰۸۶۳۳۷۲۳۰۱۰، **پیام نگار**:
hfathinejad@iau-farahan.ac.ir

۱– مقدمه

هیدروژل‌ها پلیمرهایی با قدرت جذب بالا و شبکه سه بعدی 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 مانند اتیلن گلیکول دی‌متیل اکریلات، اسید بوریک گلی‌اکسال و گلوتر آلدهید و... [۱] ، عامل شبکه‌ای شدن هیدروژل‌ها سبب می‌شود که این دسته از پلیمرها در محیط های آبی ضمن جذب آب متورم شده اما حل نشوند [۲].

هیدروژل نانوکامپوزیت رسانا کاربرد فراوان در صنایع نانوالکترونیک [۳]، حامل‌های دارو [۴]، سلول‌های خورشیدی [۵]، حذف فلزات واسطه [۶] و بافت های قلبی [۷] به‌عنوان بیوسنسور [۸] و غیره دارد. از جمله افزودنی به هیدروژل‌ها جهت ایجاد خاصیت رسانایی می‌توان به اکسید گرافن [۹] و نانولوله‌های کربن [۱۰] اشاره کرد.

نانو لوله‌های کربنی تک‌جداره دارای جرم کم، مساحت سطح زیاد، پایداری مکانیکی و شیمیایی و رسانایی خوب (با جریان عبوری ۱۰۰ برابر بیش از جریان گذرنده از سیم فولادی) بوده و می‌تواند عنصری مطلوب در ساخت هیدروژل رسانا باشد [۱۱]

از طرفی اسید اکریلیک می‌تواند با کمک گروه کربوکسیلیک خود باعث عامل‌دار شدن نانولوله کربن شود [۱۲] و از طرفی پلیمرهای برپایه اسید اکریلیک مشکل حلالیت نانولوله کربنی تک‌جداره [1] در آب را کنترل سطح توزیع نانولوله کربنی در مخلوط‌های آبی و حالت توزیع در کامپوزیت‌های جامد برطرف کند [۱۳].

در این تحقیق تلاش می‌شود برای افزایش رسانایی از نیترات آلومینیوم و فسفات سدیم در هیدروژل نانوکامپوزیت استفاده گردد که بدین منظور هیدروژل نانوکامپوزیت با ظرفیت تورمی جذب آب بالا با مقادیر بهینه ای مونومر اسید آکریلیک و نانولوله کربنی در محیط آب و در حضور آغازگر پرسولفات آمونیوم و شبکه‌ساز متیلن برپایه آکریلیک آمید ازطریق پیوندزنی سنتز گردید.

۲– روش تحقیق

۲–۱ مواد

اسید آکریلیک (AA)۱۰۰٪، آمونیوم پرسولفات، متیلن برپایه آکریلیک آمید و نیترات آلومینیوم و فسفات سدیم از شرکت Merck آلمان خریداری شده است. نانولوله کربنی تک جداره (SWCNTs) از پژوهشگاه صنعت نفت ایران تهیه گردیده است.

۲–۲ دستگاه ها

در این تحقیق از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز FT-IR) از شرکت perkin-Elmer آلمان مدل RX1، دستگاه میکروسکوپ الکترونی(SEM) از شرکت Cambridge انگلستان مدل S-360، اهم‌متر تستو مدل STO760-3 جهت آنالیز و بررسی نمونه‌ها استفاده شده است.

۲–۳ روش‌ها

فرایند تهیه هیدروژل به این صورت بود که به ظرف حاوی مونومر(ها) (۲/۰ میلی‌لیتر) و آب مقطر(۲۰ میلی لیتر)، از نانولوله کربنی تک‌جداره (۰/۰۵ گرم) به محلول اضافه و دمای ظرف را تا ۶۰–۸۰ سانتی‌گراد بالا برده و هم‌زده می‌شود. پس از آن آغازگر آمونیوم پرسولفات (۰/۲ گرم) و شبکه‌ساز متیلن برپایه اکریلیک آمید (۰/۰۵ گرم) به محلول اضافه شد. با گذشت زمان فرایند ژل شدن کامل گردید. هیدروژل جهت آب‌گیری کامل و خشک شدن در آون قرار گرفت. نمونه A۱ بدون نیترات آلومینیوم، نمونه A۲ حاوی g ۰/۰۵ نیترات آلومینیوم و سدیم فسفات، نمونه B۱ حاوی سه مونومر(اسید آکریلیک –آکریل آمید–آکریل نیتریل) و نمونه B۲ حاوی سه مونومر همراه با ۰/۰۵ نیترات آلومینیوم و فسفات سدیم است.

۳– نتایج و بحث

۳–۱ بررسی رسانایی الکتریکی هیدروژل

میزان رسانایی الکتریکی هیدروژل‌ها در مقابل افزودن مقادیر متفاوتی (w) از نانولوله کربنی بررسی شد. در این روش با قرار دادن ژل خیس در بین صفحات فلزی به‌عنوان الکترود آند و کاتد رسانایی با اهم‌متر اندازه‌گیری گردید.

[1] Single-walled carbon nanotubes(SWCNTs)

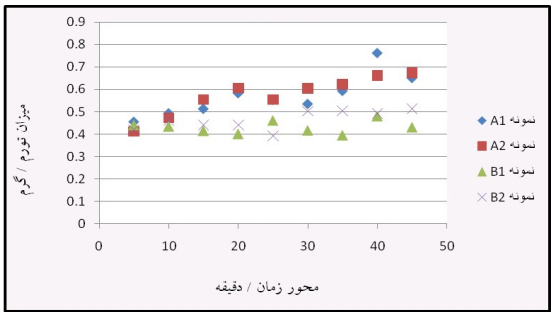
جدول ۱. رسانایی الکتریکی هیدروژل.

	بدون تقویت‌کننده		با تقویت‌کننده	
W (g)	هدایت الکتریکی (S/m)	مقاومتΩ	هدایت الکتریکی (S/m)	مقاومتΩ
۰٫۰۲۵	۱۲٫۶۵	۰٫۰۷۹	۱۵٫۳۸	۰٫۰۶۵
۰٫۰۵	۱۳٫۱۵	۰٫۰۷۶	۱۶٫۹۴	۰٫۰۵۹
۰٫۰۷۵	۱۳٫۵۱	۰٫۰۷۴	۱۷٫۸۵	۰٫۰۵۶
۰٫۱۰	۱۴٫۲۸	۰٫۰۷۰	۱۹٫۶۰	۰٫۰۵۱

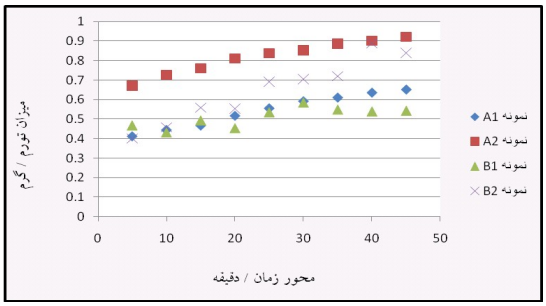
سپس در همین راستا درصدی از نیترات آلومینیوم و فسفات سدیم به هیدروژل اضافه گردید که باعث افزایش میزان رسانایی و هدایت الکتریکی گردید.

۳-۲ بررسی حساسیت هیدروژل به pH

اندازه‌گیری مقدار تورم هیدروژل در آب مقطر و بررسی میزان حساسیت هیدروژل سنتز شده به pH در چند بافر اسیدی (چهار) و قلیایی(نه) اندازه گیری شد. به این منظور مقدار ۰٫۲ گرم از هیدروژل را وزن کرده به ۶۰ میلی لیتر آب مقطر و نیز به بافرها افزوده شد و در فاصله‌های زمانی پنج دقیقه میزان تورم آن، به‌مدت یک ساعت در دمای محیط اندازه گرفته شد. شایان ذکر است نتایج حاصله نشان از بهتر بودن شرایط جذب و تورم در محیط قلیایی(pH=۹) به اندازه ۰٫۹۲۱ در هر گرم برای نمونه A۲ با انحراف استاندارد ۰٫۷۹۵۲ داشت.



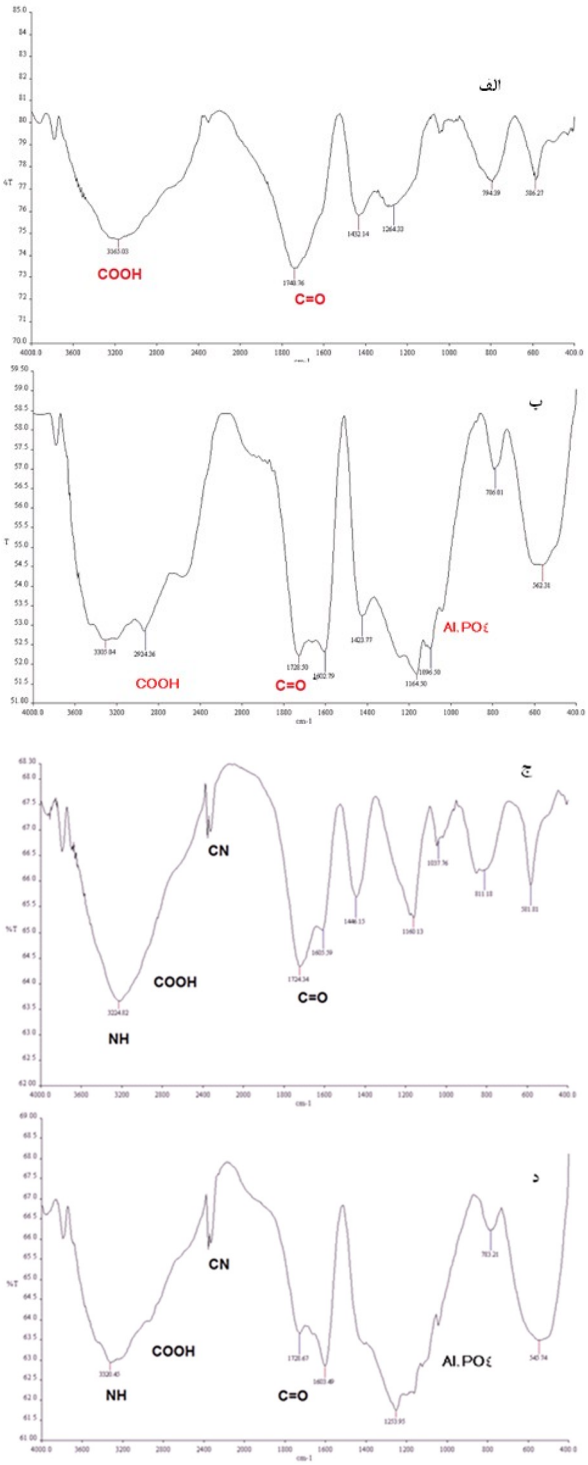
شکل ۱. میزان جذب نمونه‌های اصلی در محلول بافر pH=۴.



شکل۲. نمودار میزان جذب نمونه‌های اصلی در محلول بافرpH=۴.

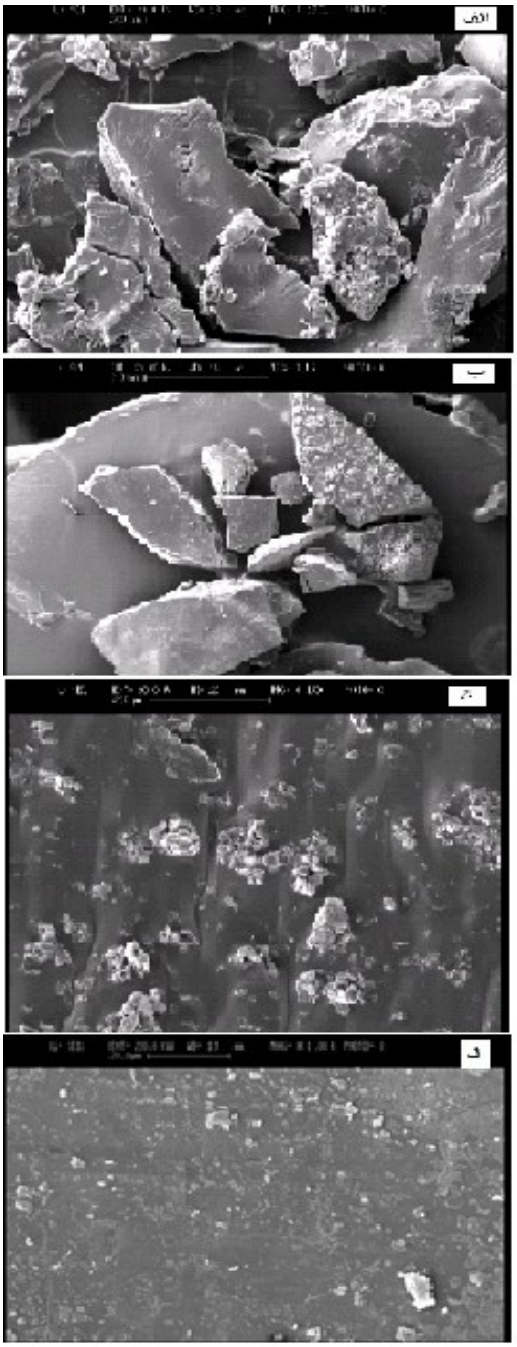
۳-۳ طیف‌سنجی مادون‌قرمز(FT-IR)

ساختار نمونه‌ها با طیف‌سنجی مادون‌قرمز برای چهار نمونه هیدروژل مطالعه شد. در شکل (۳) الف طیف موجود مربوط به هیدروژل تک مونومر آکریلیک اسید بدون اضافه کردن تقویت‌کننده رسانایی (نیترات آلومینیوم و فسفات سدیم) است که پیک موجود در نواحی ۱۷۴۰ و cm^{-1} ۲۴۰۰ –۳۶۰۰ به‌ترتیب برای گروه‌های C=O و COOH می‌باشد.



شکل ۳. طیف FT-IR نمونه‌های الف: A۱ ب: A۲ ج: B ۱ د:B۲.

در شکل۳ ب طیف موجود مربوط به تک مونومر تقویت‌کننده رسانایی نیترات آلومینیوم و فسفات سدیم می باشد در ناحیه cm^{-1} ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ پیک مربوط حضور Al و ۴ PO می‌باشد..در شکل۳ ج طیف مربوط به هیدروژل نانو کامپوزیت با سه مونومر(آکریلیک اسید+آکریلیک آمید +آکریل نیتریل) بدون تقویت‌کننده رسانایی نشان می‌دهد که حضور دو پیک در نواحی cm^{-1} ۲۳۰۰ و ۳۳۲۰ مربوط به گروه CN و NH_2 می‌باشد. شکل۳ د مربوط به طیف سه مونومر با اضافه کردن تقویت‌کننده‌ها رسانایی می‌باشد.



شکل ۴. تصویر SEM نمونه‌های نانوکامپوزیت هیدروژل الف)A۲ ب)A۱ج)B۲ د)B۱.

۳-۴ مورفولوژی هیدروژل‌های سنتز شده

مورفولوژی چهار نمونه هیدروژل تهیه شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت که به‌قرار ذیل است. اندازه ذرات(بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر) در شکل‌های زیر می‌باشد در شکل الف و ج به علت افزایش نیترات آلومینیوم و فسفات سدیم ، مورفولوژی سطح نسبت به حالت بدون افزدونی رسانایی دارای بافت توسعه یافته‌ای است که به علت افزایش فاصله لایه‌های پلیمری می باشد.

۴-نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، واکنش کوپلیمریزاسیون تک‌پاره‌های اسید آکریلیک بر روی SWCNTs در حضور آغازگر رادیکالی آمونیوم پرسولفات و عامل شبکه‌ساز متیلن برپایه آکریلیک آمید صورت گرفت. سرعت جذب آب بالای هیدروژل سنتز شده، سینتیک تورم قابل‌قبولی را تایید می‌کند. هم‌چنین با روش‌های نتایج تصویربرداری و آزمون‌ها ساختار شبکه‌ای هیدروژل تایید و مشخص شد، وجود نیترات آلومینیوم رسانایی هیدروژل نانو کامپوزیت/ نانولوله کربنی را افزایش می‌دهد. میزان جذب آب هیدروژل نانوکامپوزیت در محیط قلیایی ۰٫۹۲۱ در هر گرم و میزان رسانایی آن S/m ۱۹٫۶۰ می‌باشد که نسبت با هیدروژل نانوکامپوزیت/ نانولوله کربنی بدون تقویت‌کننده رسانایی(S/m ۱۴٫۲۸) افزایش قابل‌ملاحظه‌ای داشت.

مراجع

1. Maitra, J., Shukla, V.K., Cross-linking in Hydrogels - A Review, *American Journal of Polymer Science,* 4 (2014) 25-31.
2. Didehban, K., Abdi, M., Sharif, F., Synthesis and Electrochemical Evaluation of Conductive polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels, *Advances in Polymer Technology*, 16 (2016) 369-377.
3. Zhao, F., Yao, D., Guo, R., Deng, L., Dong, A., Zhan,g J., Composites of Polymer Hydrogels and Nanoparticulate Systems for Biomedical and Pharmaceutical Applications, *Nanomaterials,* 5 (2015) 2054-2130.
4. Issam, K.L., Hilal, M.A., Saleem, M.H., Magnetic Conductive Hydrogel Nanocomposites as Drug Carrier, *Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (2016) 48-58.
5. Elsaeed, S.M., Farag, R.K., Nassar, I.M., Optimization of Hydrogel Conductive Nanocomposite as Solar Cell, *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 2 (2015) 12.

6. Ahmada, H., Rahmana, M.M., Alia, M.A., Minamib, H.,Tauerc, K., Gafurd, M.A., Rahman, M.M., A simple route to synthesize conductive stimuli-responsive polypyrrole nanocomposite hydrogel particles with strong magnetic properties and theirPerformance for removal of hexavalent chromium ions from aqueous solution, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* 412 (2016) 15-22.
7. Navaei, A., Moore, N., Sullivan, R.T., Truong, D., Migrinobc, R.Q., Nikkhah, M., Electrically conductive hydrogel-based microtopographies for the development of organized cardiac tissues, *RSC Advances,* 7 (2017) 3302.
8. Pedrosa, V.A., Yan, J., Simonian, A.L., Revzin, A., Micropatterned Nanocomposite Hydrogels for Biosensing applications, *Electroanalysis,* 22 (2010) 1 – 8.
9. Li, Y., Abdul Samad, Y., Polychronopoulou, K., Alhassan, S.M., Liao, K., Highly Electrically Conductive Nanocomposites Based on Polymer-Infused Graphene Sponges, *Scientific Reports*, 4 (2014) 4652.
10. Gaharwar, A.K., Peppas, N.A., Khademhosseini, A., Nanocomposite hydrogels for biomedical application, *Biotechnology and Bioengineering,* 111 (2014) 441–453.
11. Biondi, M., Borzacchiello, A., Mayol, L., Ambrosio, L., Nanoparticle-Integrated Hydrogels as Multifunctional Composite Materials for Biomedical Applications, *Gels,* 1 (2015) 162-178.
12. Chen, S., Wu, G., Liu, Y., Long, D., Preparation of Poly(acrylic acid) Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes by a Two-Step Irradiation Technique, *Macromolecules*, 39 (2006) 330–334.
13. Grunlan, J.C., Liu, L., Kim, Y.S., Tunable Single-Walled Carbon Nanotube Microstructure in the Liquid and Solid States Using Poly (acrylic acid), *Nano Letters,* 6 (2006) 911–915.