

Rheological Properties of Nanocomposite Aqueous Dispersions Based on Poly(acrylamide-*co*-acrylic acid) and Carbon Nanotube

Mohammad Reza Manafi^{1*}, Pedram Manafi¹, and Gholamreza Pircheraghi²

1. Department of Applied Chemistry, Faculty of Sciences, South Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 17776-13651, Tehran, Iran,
2. Polymeric Materials Research Group, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, P.O. Box: 11365-9466, Tehran, Iran

Received: 23 August 2016, accepted: 25 December 2016

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) are a new class of nanomaterials that have gained special attention due to their unique properties such as excellent electrical and mechanical properties. Nanocomposite hydrogels, a novel category of hydrogels, have received great attention both in industry and scientific research because of their exceptional structural and mechanical properties. A nanocomposite aqueous dispersion based on poly(acrylamide-*co*-acrylic acid) and modified carbon nanotube was synthesized through in situ radical polymerization. Water can be a good candidate instead of toxic organic solvents for preparation of poly(AA-*co*-AM)/CNT nanocomposite aqueous dispersions. The rheological properties of the nanocomposites were significantly improved compared to those of pure copolymer samples. Modification of carbon nanotubes by acid was conducted to introduce hydroxyl and carboxyl groups on their surface in order to achieve a better dispersion behavior and suitable interactions between the nanoparticles and polymer matrix. Once the oxidation step was finished, amide functional groups were inserted into the CNT particles through amidation reaction. The surface modification reactions of CNT were tracked by FTIR and Raman spectroscopy techniques. FTIR and Raman spectra were utilized in order to investigate the dispersion behavior of nanoparticles and to confirm the formation of linkages between the nanoparticles and polymer matrix, respectively. In addition, the rheological features including viscoelastic behavior of samples, the sol-gel transition phenomenon, dynamic oscillatory frequency sweep and steady shear measurements were studied. Finally, the relationship between the improved rheological properties (modulus and viscosity) and the dispersion microstructures caused by dispersion of nanoparticles, formation of networks and interfacial interactions between Poly(AA-*co*-AM) macromolecular chains and CNT nanoparticles were determined.

Keywords:

poly(acrylamide -*co*-acrylic acid),
functionalized carbon nanotube,
radical in situ polymerization,
rheology,
water

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mr_manafi@azad.ac.ir

Please cite this article using:

Manafi M.R., Manafi P., and Pircheraghi Gh., Rheological Properties of Nanocomposite Aqueous Dispersions Based on Poly(acrylamide-*co*-acrylic acid) and Carbon Nanotube, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 207-219, 2017.

خواص رئولوژی پراکنه آبی نانوکامپوزیت برپایه پلی(آکریل آمید-کو-آکرلیک اسید) و نانولوله کربن

محمد رضا منافی^{۱*}، پدرام منافی^۱، غلام رضا پیرچراغی^۲

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی کاربردی، صندوق پستی ۱۳۶۵۱-۱۷۷۷۶
۲- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، گروه تحقیقاتی مواد پلیمری، صندوق پستی ۹۴۶۶-۱۱۳۶۵

دریافت: ۱۳۹۵/۶/۲، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۵

چکیده

نانولوله‌های کربن (CNT) دسته جدیدی از نانومواد هستند که به دلیل خواص منحصربه‌فرد آنها مثل خواص الکتریکی و مکانیکی در کاربردهای مختلف اساسی مورد توجه واقع شده‌اند. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، دسته نوینی از هیدروژل‌ها هستند که ساختار منحصربه‌فرد و استحکام مکانیکی زیادی دارند. همچنین در صنعت و پژوهش‌های علمی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این دسته شامل پلیمر و نانوذرات غیرآلی مثل نانوخاکرس، نانولوله کربن، ذرات آهن و پراکسیدهای گرافن هستند که باید به شکل همگن در ماتریس پلیمری پراکنده شوند. پراکنه آبی نانوکامپوزیتی برپایه پلی(آکریل آمید-کو-آکرلیک اسید) و نانولوله کربن اصلاح شده، به روش پلیمر شدن در جای رادیکالی سنتز شد. آب جایگزین مناسبی به جای حلال‌های آلی سمی فرمایدی برای ساخت پراکنه‌های آبی نانوکامپوزیتی poly(AA-co-AMM)/CNT هستند. خواص رئولوژی نانوکامپوزیت‌ها، افزایش چشمگیری نسبت به کوپلیمر خالص نشان داد. برای پراکنش بهتر و برهم‌کنش مناسب نانوذرات با پایه پلیمری، نانولوله‌های کربن با اسید اصلاح شدند و گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل روی آنها نشانده شد. پس از مرحله اکسایش، از واکنش آمین‌دار کردن برای نشان دادن گروه‌های آمیدی روی ذرات CNT استفاده شد. واکنش اصلاح سطح ذرات نانولوله کربن با روش‌های طیف‌سنجی‌های زیرقرمز تبدیل فوریه و رامان بررسی شد. برای بررسی پراکنش نانوذرات از طیف‌سنجی رامان و نیز برای تأیید پیوند نانوذرات به پلیمر از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه استفاده شد. سپس، بررسی رئولوژی شامل رفتار گراندروکشسانی نمونه‌ها، انتقال سل به ژل، روبش بسامد نوسانی دینامیکی و برش پایا انجام شد. در نهایت، سازوکار افزایش خواص رئولوژی (مدول و گراندروی) براساس ریزساختار پراکنش نانوذرات، تشکیل شبکه و نیز برهم‌کنش‌های سطحی بین زنجیرهای پلی‌آکریل آمید و نانوذرات CNT مشخص شد.

واژه‌های کلیدی

پلی(آکریل آمید-کو-آکرلیک اسید)،
نانولوله کربن عامل دار شده،
پلیمر شدن رادیکالی درجا،
رئولوژی،
آب

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mr_manafi@azad.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای درباره دسته‌ای از مواد پلیمری با نام مواد نرم انجام شده که هیدروژل‌های پلیمری زیرمجموعه آن‌ها هستند. زنجیرهای هیدروژل پلیمری ساختار متخلخل سه‌بعدی شبکه‌ای شده دارند. ساختار نرم و تر هیدروژل‌ها باعث جذب و حفظ آب و رطوبت بدون ایجاد مشکل در آن شده است. همین ویژگی سبب کاربرد گسترده این ترکیبات در ازدیاد برداشت نفت، مهندسی بافت، تصفیه فاضلاب، سامانه‌های ره‌ایش دارو، مواد حافظه شکلی، حسگرها و بسیاری دیگر شده است. هیدروژل‌ها با پیوند شیمیایی (پیوندهای کووالانسی)، پیوند فیزیکی (واکنش‌های یونی، میکروبلورها یا پیوندهای هیدروژنی) یا هر دو آن‌ها (شبکه دوتایی) شبکه‌ای شوند. اما، به دلیل وجود نقاط ناهمگن در شبکه و تشکیل توزیع پهن طول زنجیرها که به روش‌های شبکه‌ای کردن مرسوم کووالانسی انجام می‌شود، هیدروژل‌های معمولی سازوکار مناسبی برای اتلاف انرژی ندارند. این موضوع باعث شکنندگی، خواص کششی و استحکام مکانیکی ضعیف می‌شود و استفاده از آن‌ها را در کاربردهای گفته شده محدود می‌کند [۱-۴].

هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، دسته جدیدی از هیدروژل‌ها هستند که به سبب ساختار منحصربه‌فرد و استحکام مکانیکی زیاد آن‌ها در صنعت و پژوهش‌های علمی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در اینجا، بدون استفاده از عوامل شبکه‌ای‌کننده آلی، نانوپرکننده‌ها به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده درشت، موجب ایجاد آسودگی در تنش اعمالی به ماده می‌شوند و تشکیل ترک‌ها را با اتصال زنجیرهای انعطاف‌پذیر پلیمری با پیکربندی‌های تصادفی به تأخیر می‌اندازند. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی رفتارهای رئولوژی ویژه‌ای مثل افزایش گرانیروی و مدول دارند. همچنین، در غلظت‌های کم نانوذرات انتقال از حالت محلول به ژل را نشان می‌دهند. این رفتارها می‌تواند به دلیل سطح ویژه مؤثر بسیار زیاد و تشکیل درشت مولکول‌ها یا ساختارهایی باشد که با واکنش‌های بین‌سطحی پلیمر- ذره ایجاد می‌شوند [۵-۸]. کوپلیمرهای برپایه پلی‌آکریل‌آمید، poly(AA-co-AM) و مشتقات آن، در آب محلول هستند که در کاربردهای صنعتی مهمی استفاده می‌شوند. رفتار رئولوژی محلول‌های آبی این ترکیبات معمولاً نقش مهمی در صنایع مختلف ایفا می‌کند [۹]. برای مثال، در فناوری ازدیاد برداشت نفت (EOR)، افزایش گرانیروی اهمیت فراوانی در جریان‌پذیری پلیمر دارد [۱۰-۱۲]. روش‌های مرسوم برای تهیه این پلیمر شامل سنتز poly(AA-co-AM) با وزن مولکولی زیاد یا خیلی زیاد و کوپلیمرهای غیرآب‌دوست مرتبط است [۱۳، ۱۴]. با وجود این، روش‌های مزبور معایب زیادی دارند که برای استفاده در مخزن‌های

نفتی با نفوذپذیری کم و متوسط (نفوذپذیری $0.5-1.0 \mu\text{m}^2$)، نسبت بازداری (retention ratio) در گرانیروی‌های کم (۳۰-۲۰٪)، انحلال کم و آبکافت در دمای زیاد مناسب نیستند [۱۴، ۱۵].

نانولوله‌های کربن (CNT) دسته جدیدی از نانومواد هستند که به دلیل خواص منحصربه‌فرد نظیر خواص الکتریکی و مکانیکی در کاربردهای مختلف بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانولوله‌های کربن در بهبود خواص پلیمرهای کامپوزیتی به‌خوبی عمل کرده‌اند، از جمله می‌توان به بهبود رفتارهای رئولوژی و خواص مکانیکی اشاره کرد. اما، بزرگ‌ترین مشکلی که استفاده از این مواد را محدود می‌کند، پراکنش ضعیف این نانوذرات در محلول‌ها یا ماتریس است که در بیشتر محیط‌های مورد استفاده امتزاج‌ناپذیرند. نانولوله‌های کربن به دلیل تمایل زیاد به برقراری واکنش‌های واندروالسی و $\pi-\pi$ ، پیوندهای سختی را تشکیل می‌دهند. با وجود این، اصلاح نانولوله‌های کربن روش مناسبی برای افزایش پراکنش آن‌ها در ماتریس پلیمری است. بنابراین، روش‌های زیادی برای اصلاح نانولوله‌های کربن به منظور افزایش امتزاج‌پذیری توسعه یافته است [۱۶-۱۹].

هیدروژل‌های برپایه نانولوله‌های کربن به‌عنوان مواد نوینی که خواص و عوامل ویژه دوجزء را به هم مرتبط می‌سازد، در کاربردهای بااهمیتی مانند باتری‌های یونی لیتیومی، الکتروکاتالیزورها، جداسازی‌ها و مهندسی بافت راه یافته‌اند. پژوهش‌های متنوعی درباره افزودن نانولوله‌های کربن اصلاح‌شده پراکنده در آب به هیدروژل‌های پلیمری برای بهبود خواص مختلف انجام شده است [۲۰-۲۲]. Grunlan و همکاران دریافته‌اند، افزودن نانولوله‌های کربن اصلاح‌شده به محلول پلیمری باعث افزایش گرانیروی می‌شود [۲۳، ۲۴].

طبق نتایج پژوهش‌های پیشین، افزودن نانوذرات غیرآلی پراکنده، روی گرانیروی و رفتار رئولوژی مذاب [۲۵، ۲۶] و محلول پلیمری [۲۷، ۲۸] بسیار اثرگذار است. با افزایش مقدار CNT در ماتریس پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)، گرانیروی زیاد شده و پدیده انتقال از شبه‌مایع به شبه‌جامد مشاهده شد [۲۵]. نانوخاک‌رس در مقدار کم ۱٪ wt روی رفتار رئولوژی مذاب پلی‌آمید ۶ به دلیل ورقه‌ای شدن و برهم‌کنش سطحی پلیمر-نانوذره بسیار اثرگذار بود [۲۶]. Okay و Oppermann گزارش کردند، مدول کشسانی (G') در هیدروژل برپایه poly(AA-co-AMM)/CNT در مقادیر ۷-۰/۲ wt٪ نانوخاک‌رس سه برابر افزایش داشته است [۲۷]. پژوهش حاضر با توجه به رویکرد پژوهش‌های بیان شده در زمینه رفتار رئولوژی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی انجام شد. در این مطالعه، پس از اصلاح CNT نانوکامپوزیت poly(AA-co-AMM)/CNT با روش پلیمر شدن درجا تهیه و رفتار رئولوژی و ارتباط ریزساختار با خواص

مخلوط به مدت ۲ h در دمای 60°C تحت بسامد ۳۷ kHz و توان ۶۰ W قرار گرفت. پس از پایان واکنش، نمونه با ۱/۶ L آب مقطر به وسیله صافی پلی کربناتی $0/45\ \mu\text{m}$ شسته شد و برای انجام آزمون‌های بعدی به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه خلأ در دمای 80°C قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. این نمونه‌ها با اختصار oCNT نام‌گذاری شدند. برای آمین‌دار کردن رسوب سیاه‌رنگ، مقدار ۵۰ mL تری‌اتیلن تترآمین (TETA) به نمونه اضافه شد. واکنش به مدت چهار روز در دمای 60°C و تحت سامانه بازروانی انجام شد. پس از گذشت چهار روز از شروع واکنش، نمونه با ۲ L اتانول به وسیله صافی پلی کربناتی $0/45\ \mu\text{m}$ شسته شد تا آمین‌های اضافی از سامانه جدا شود. رسوب سیاه‌رنگ به مدت ۴۸ h در دمای محیط درون خشکانه قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. این نمونه‌ها با اختصار fCNT نام‌گذاری شدند.

تهیه پراکنه‌های آبی نانوکامپوزیتی و پلیمر خالص

سازوکار تهیه نانوکامپوزیت poly(AA-co-AMM)/CNT هیدروژل PCNT در شکل ۱ نشان داده شده است. نانوکامپوزیت poly(AA-co-AMM)/CNT به روش پلیمر شدن در جای رادیکالی مونومر آکریل آمید و AA به عنوان ماتریس پلیمری و fCNT به عنوان عامل پخت و تقویت‌کننده، تهیه شد. ابتدا تعلیق آبی fCNT تا غلظت مناسب رقیق شد. تعلیق رقیق برای حذف اکسیژن به مدت ۴ h تحت گاز نیتروژن قرار گرفت. سپس، مقادیر مونومرهای AA، AM و محلول آبی آغازگر KPS حین همزدن به تعلیق اضافه شدند (جدول ۱). به کمک صافی پلی کربناتی نمونه‌ها جداسازی شدند. برای تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیتی poly(AA-co-AMM)/CNT پلیمر شدن به مدت ۴ h در دمای 60°C و با وجود نانوذرات انجام شد. سپس، نمونه‌ها درون گرم‌خانه خلأ با دمای 80°C به مدت ۲۴ h خشک شدند. هیدروژل‌های دارای fCNT به عنوان عامل پخت با اختصار PCNTx کدگذاری شدند ($x = 0, 1, 3, 5, 10$).

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی نانوذرات اصلاح‌شده استفاده شد. روش نمونه‌سازی برای این دستگاه بدین ترتیب بود که مقداری از نانوذرات روی قرص KBr پخش شده و سپس قرص داخل دستگاه قرار گرفت و طیف مربوط ثبت شد.

طیف‌سنجی رامان

طیف‌سنجی رامان نیز برای تأیید واکنش‌های عامل‌دار شدن نانولوله‌های

بررسی شد. واکنش اصلاح سطحی ذرات نانولوله کربن با استفاده از روش‌های زیرقرمز تبدیل فوریه، تجزیه عنصری، گراموزن‌سنجی و طیف‌سنجی رامان بررسی شد. هدف بعدی تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی poly(AA-co-AMM)/CNT با استفاده از حلال‌های دوست‌دار محیط‌زیست مثل آب دوبار تقطیرشده بود که رفتار رئولوژی آن‌ها بررسی شد. برای این کار، تعلیق نانولوله کربن اصلاح‌شده (fCNT) در آب تهیه و هیدروژل نانوکامپوزیتی poly(AA-co-AMM)/CNT با فرایند پلیمر شدن رادیکال آزاد درجا حاصل شد. پراکنش نانولوله‌های کربن در نانوکامپوزیت بررسی شد. در ادامه، برای نخستین بار، رفتارهای رئولوژی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی آبی به‌طور مفصل بحث و سازوکار و ارتباط ریزساختار با رفتارهای رئولوژی مطالعه شد.

تجربیه

مواد

نانولوله کربن چنددیواره (NC 7000) از شرکت Nanosile باژیک تهیه شد. سطح میانگین CNT، $25-300\ \text{m}^2/\text{g}$ و میانگین قطر و طول آن به ترتیب $9/5\ \text{nm}$ و $1/5\ \mu\text{m}$ بود. مونومرهای آکرلیک اسید (AA)، آکریل آمید (AM)، پتاسیم پروکسی دی‌سولفات (KPS) و تری‌اتیلن تترآمین (TETA) با خلوص $> 97\%$ از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شد. مواد شیمیایی برای اصلاح نانولوله کربن چنددیواره شامل سولفوریک اسید (H_2SO_4)، نیتریک اسید (HNO_3) و اتانول از شرکت Merck آلمان و آب مقطر و آب دوبار تقطیرشده از بازار داخلی تهیه شد.

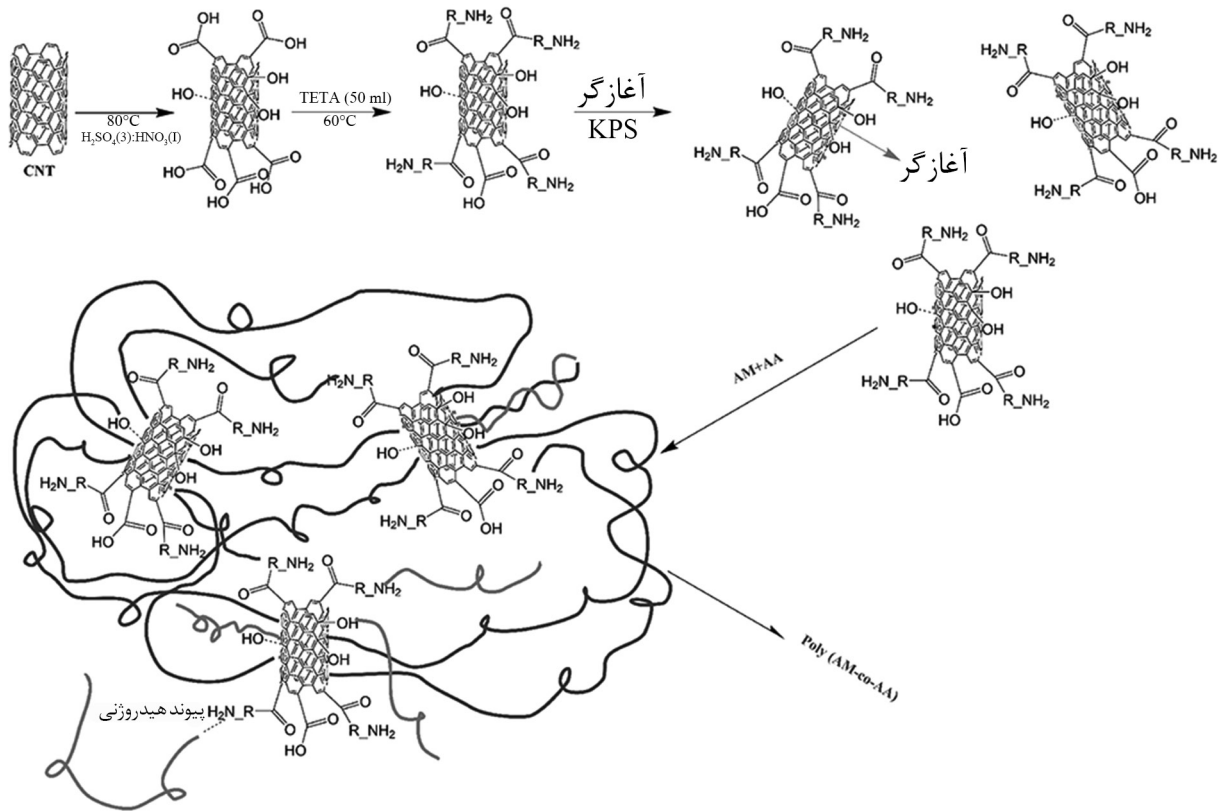
دستگاه‌ها

در این پژوهش، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه FTIR-Bruker مدل EQUINOX 55، طیف‌سنجی رامان RENISHAW مدل inVia Qontor ساخت انگلستان و رئومتر Physica Anton Paar مدل MCR 301 ساخت اتریش به کار گرفته شد.

روش‌ها

اصلاح نانولوله کربن

ابتدا $0/2\ \text{g}$ نانولوله کربن چنددیواره درون گرم‌خانه خلأ به مدت ۲۴ h در دمای 80°C قرار داده شد. سپس، مقدار ۶ mL سولفوریک اسید 99% و ۲ mL نیتریک اسید 65% برای اکسایش به CNT اضافه شد.



شکل ۱- طرح کلی واکنش و اکشن با نانولوله‌های کربن اصلاح شده.

استفاده شد. نمونه‌ها بسیار آرام و با دقت جابه‌جا شدند تا حباب ایجاد نشود. اندازه‌گیری‌های رویش بسامد پویا در کرنش ۱٪ با سرعت برش 10^{-1} rad/s انجام شد. آزمون‌های برش پایا در سرعت برش 10^{-2} - 10^{-1} s⁻¹ انجام شد. برای قرارگرفتن پاسخ مواد در ناحیه گرانروکشنان خطی در تمام آزمون‌ها از مقدار کرنش ۰/۰۵٪ استفاده شد.

کربن انجام شد. در این آزمون نسبت کربن‌هایی که هبیرید آن‌ها تغییر کرده با استفاده از طیف رامان بررسی شد. طیف‌سنج رامان در محدوده طیف $1100-2000$ cm⁻¹، منبع نوری دستگاه لیزر نبودیم و توان لیزر ۱۰۰ mW به‌کار گرفته شد. از دیود لیزری در طول موج ۶۳۳ nm برای ایجاد حالت برانگیختگی استفاده شد که بدین ترتیب نمونه تحت برخورد معمولی زیر میکروسکوپ روشن می‌شود.

نتایج و بحث

بررسی FTIR نانوذرات اصلاح شده

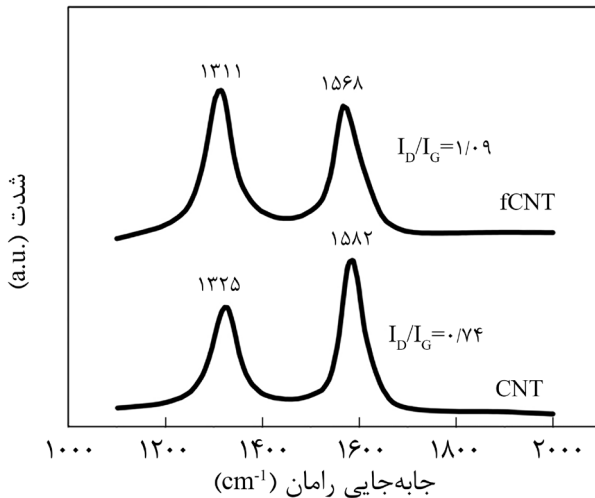
برای بررسی واکنش اصلاح CNT، از آزمون FTIR استفاده شد.

بررسی رئولوژی

محاسبات رئولوژی با رئومتر در جو گاز خنثی نیتروژن در ۲۵°C برای جلوگیری از تخریب اکسایشی و اثرهای جانبی انجام شد. از رئومتر با صفحه‌های موازی، اندازه شکاف ۷۰۰ mm و قطر ۴۰ mm

جدول ۱- فرمول‌بندی پلیمر خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی.

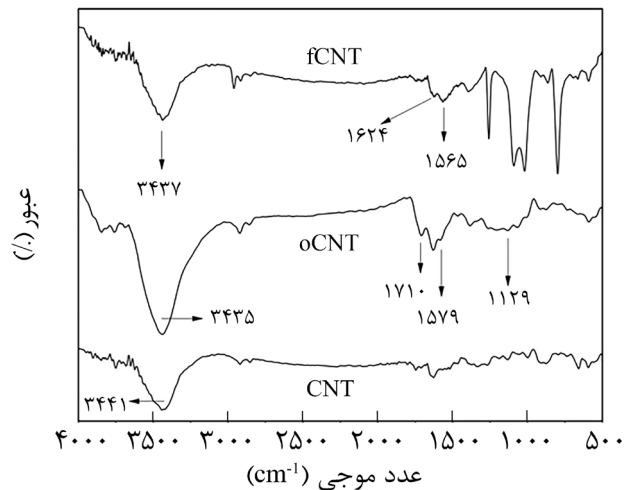
H ₂ O (mL)	fCNT (%)	KPS (g)	AA (g)	AM (g)	نمونه
۱۰	۰	۰/۰۰۰۳۹	۰/۵۲	۲/۰۸	poly(AA-co-AM)
۱۰	۰/۱	۰/۰۰۰۳۹	۰/۵۲	۲/۰۸	PCNT 0.1
۱۰	۰/۳	۰/۰۰۰۳۹	۰/۵۲	۲/۰۸	PCNT 0.3
۱۰	۰/۵	۰/۰۰۰۳۹	۰/۵۲	۲/۰۸	PCNT 0.5
۱۰	۱	۰/۰۰۰۳۹	۰/۵۲	۲/۰۸	PCNT 1



شکل ۳- طیف رامان CNT و fCNT.

شناسایی واکنش اصلاح CNT است. طیف رامان CNT و fCNT در شکل ۳ نشان داده شده است. مطابق معمول دو پیک واضح در طیف دگرشکل کربن دیده می‌شود که به پیوندهای D و G معروف‌اند. پیوند D در بازه $1360-1310 \text{ cm}^{-1}$ ، به اتم‌های کربنی مربوط است که دچار بی‌نظمی شده‌اند و هیبرید آن‌ها به sp^3 تغییر کرده است. به عبارت دیگر، این پیک مؤید بخشی از مواد است که از شکل هیبرید در شبکه کربنی، خارج شده‌اند. این در حالی است که پیک G به اتم‌های کربنی از نانولوله‌های کربن مربوط است که هیبرید آن‌ها در همان حالت sp^2 باقی‌مانده، دچار بی‌نظمی نشده‌اند و در عدد موجی 1582 cm^{-1} دیده می‌شود. نسبت شدت این دو پیک (I_D/I_G) برای نمونه‌های خالص و اصلاح شده می‌تواند به عنوان معیاری برای ارزیابی کربن‌هایی که دچار نقص شده‌اند، به کار رود. با توجه به اینکه کربن بی‌شکل هیبرید sp^3 دارد، بنابراین وجود آن بر شدت پیوند D اثرگذار است. اما، در نبود آن می‌توان افزایش پیوند D را فقط به ایجاد موقعیت‌های نقص ناشی از اتصال گروه‌های عاملی روی سطح نانوذرات نسبت داد. نسبت شدت پیک‌های D به G نمونه خالص تقریباً 0.74 است. این نسبت برای نمونه اصلاح شده معادل $1/0.9$ به دست آمد. این افزایش نشان‌دهنده اصلاح سطح CNT است [۳۱، ۳۲].

poly(AA-co-AMM) نیز پنج پیک اصلی بین 1100 و 1700 cm^{-1} نشان می‌دهد که حاکی از وجود کوپلیمر در مجموعه است. همچنین، می‌تواند تأییدی بر واکنش پیوند خوردن کوپلیمر به نانوذرات باشد (شکل ۴). با وجود 1% وزنی از نانولوله کربن اصلاح شده، طیف رامان نانوکامپوزیت PCNT1 فقط دو پیک در 1314 و 1586 cm^{-1} نشان می‌دهد (شکل ۵). این نتیجه حاکی از ضعیف‌تر بودن پیک‌های کوپلیمر نسبت به پیک‌های نانوذرات است. برای بررسی پراکنش



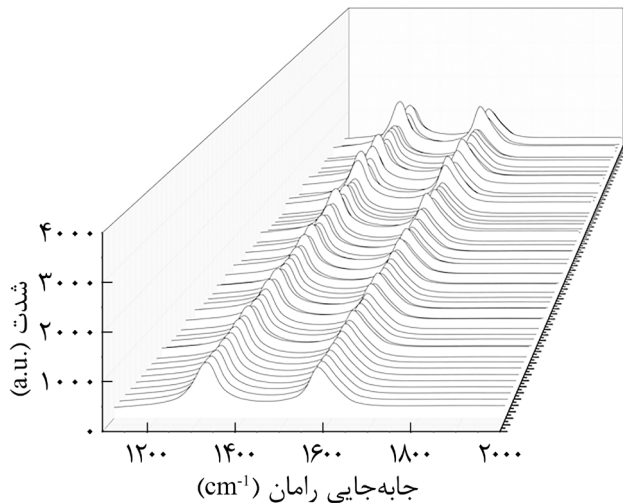
شکل ۲- طیف FTIR نانولوله کربن خالص، نانولوله کربن اکسید شده و نانولوله کربن آمینی.

شکل ۲ طیف FTIR نانولوله کربن خالص، نانولوله کربن اکسید شده و نانولوله کربن آمینی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، طیف مربوط به نانولوله کربن خالص پیک مشخصه‌ای را نشان نمی‌دهد و فقط یک پیک پهن ضعیف در ناحیه 3441 cm^{-1} قرار دارد که می‌تواند ناشی از جذب رطوبت محیط و ارتعاش کششی پیوند OH- باشد. این در حالی است که برای CNT اکسید شده با اسید، پیک‌هایی در 1710 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربوکسیلی، در 1579 و 1129 cm^{-1} مربوط به پیوند COOH- نامتقارن و ارتعاش کششی پیوند C-O و در 3435 cm^{-1} به دلیل ایجاد گروه هیدروکسیل در CNT ظاهر می‌شوند و شدت این پیک بسیار افزایش می‌یابد. وجود این پیک‌ها می‌تواند دلیلی بر ایجاد گروه‌های دارای اکسیژن (هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسید) باشد و بیانگر این است که اصلاح اسیدی نقص‌هایی را در ساختار کربنی نانوذرات ایجاد کرده است.

سایر پژوهشگران نیز در این باره نتایج مشابهی را گزارش کردند [۲۹، ۳۰]. برای بررسی و اطمینان از وجود گروه‌های آمین روی سطح نانولوله کربن اصلاح شده از نمونه طیف FTIR گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، پیک در 1710 cm^{-1} مربوط به گروه‌های C=O بوده که به 1624 cm^{-1} جابه‌جا شده است. پیک در 1565 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی NH و در 3438 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی NH است [۳۱].

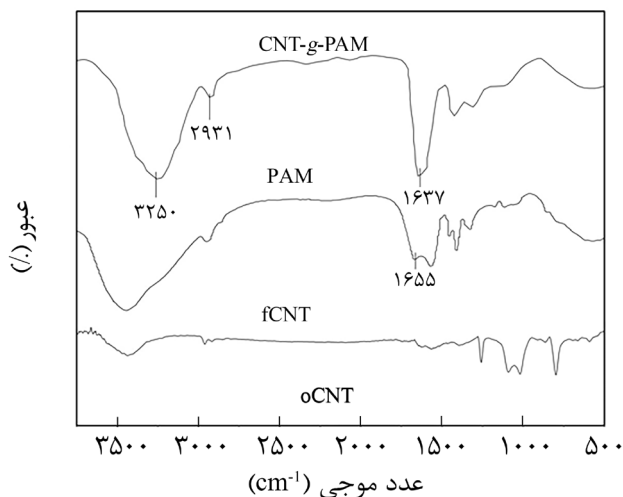
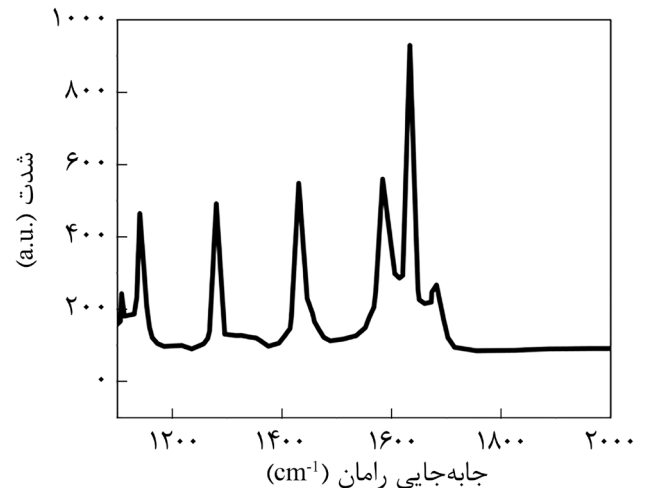
طیف‌سنجی رامان

طیف‌سنجی رامان روش کیفی مناسب و بسیار کارآمدی برای



شکل ۵- نمودار سه بعدی نانوکامپوزیت PCNT1.

طیف FTIR، $\text{Poly}(\text{AA-co-AMM})\text{-g-CNT}$ پیک جذبی در 3250 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی OH و 1637 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل در fCNT نشان داد. از طرف دیگر، در طیف $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})$ عدد موجی 1655 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی کربونیل در گروه CO-NH_2 است، به 1637 cm^{-1} در طیف $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})\text{-g-CNT}$ منتقل شده است. همچنین، طیف FTIR، $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})\text{-g-CNT}$ پیک جذبی در 2931 cm^{-1} نشان داد که مربوط به ارتعاش کششی غیرمقارن گروه C-H از $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})$ است. بنابراین، طیف FTIR، $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})\text{-g-CNT}$ ترکیب طیف‌های fCNT و $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})$ و نمایانگر پیوند $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})$ روی

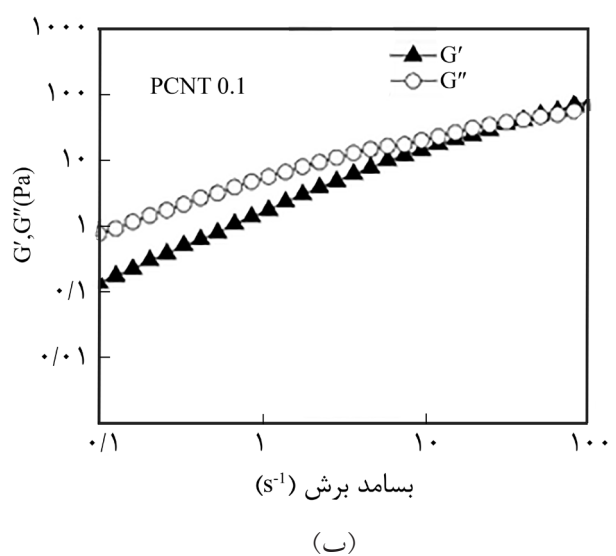
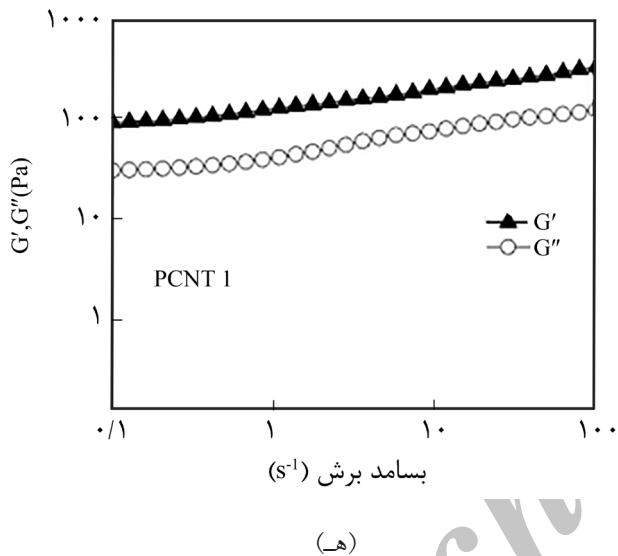
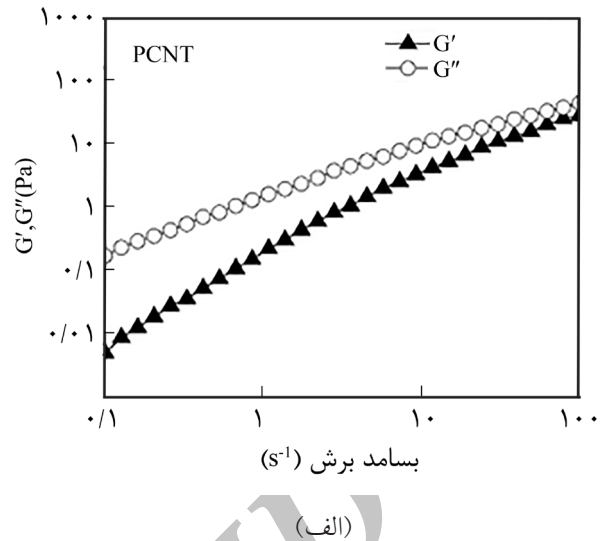
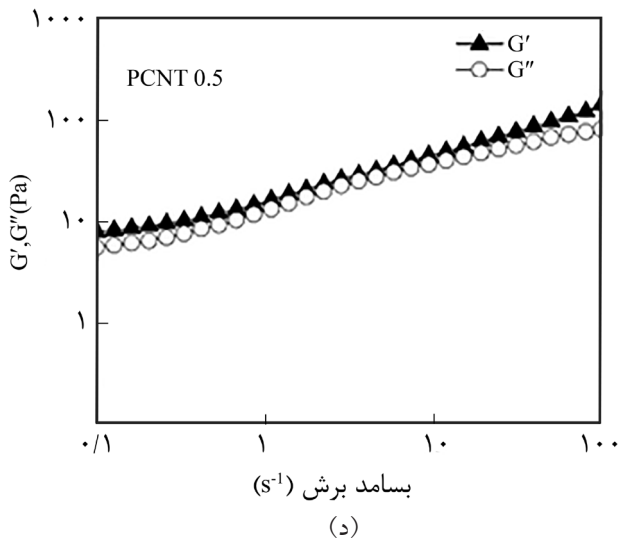
شکل ۶- طیف FTIR نمونه‌های fCNT ، $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})$ و $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})\text{-g-CNT}$.شکل ۴- طیف رامان $\text{poly}(\text{AA-co-AM})$.

CNT در ماتریس پلیمری از روش رامان استفاده شد. بدین ترتیب که در ۶۰ نقطه از سطح نمونه PCNT 1 ($30 \times 54\text{ mm}$)، طیف رامان گرفته شد که نتایج به صورت سه بعدی در شکل ۵ نشان داده شدند. شدت پیک در 1586 cm^{-1} تقریباً در تمام ۶۰ نقطه ثابت ماند که حاکی از پراکنش خوب نانوذرات در ماتریس پلیمری است.

بررسی طیف FTIR کوپلیمر پیوندخورده به CNT

نانوکامپوزیت‌های PCNT به روش پلیمر شدن درجا در مجاورت نانوذرات CNT تهیه شدند. نانوذرات دارای گروه‌های عاملی هیدروکسی، اپوکسی و کربوکسیل هستند و این گروه‌ها ممکن است، در واکنش‌های انتقال زنجیر هنگام پلیمر شدن شرکت کنند [۳۳]. برای تأیید امکان واکنش انتقال زنجیری رادیکالی، محصولات واکنش به روش شیمیایی بررسی شدند. حلال n-پنتان به هیدروژل اضافه شد و نمونه درون دستگاه مرکزگیز قرار گرفت تا fCNT ‌های واکنش نداده در پلیمر شدن پیوندی از انتهای ظرف برداشته شوند. ماده شناور سیاه‌رنگ با غشای PTFE (با خلل و فرج $0.45\text{ }\mu\text{m}$) جدا شد و به‌طور مکرر در آب دوبار تقطیر برای حذف کوپلیمر $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})$ واکنش نداده غوطه‌ور شد. ماده باقی‌مانده خاکستری تیره‌رنگ $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})\text{-g-CNT}$ پس از قرار گرفتن درون گرم‌خانه خلأ با دمای 40°C به مدت ۷۲ h، با روش FTIR شناسایی شد.

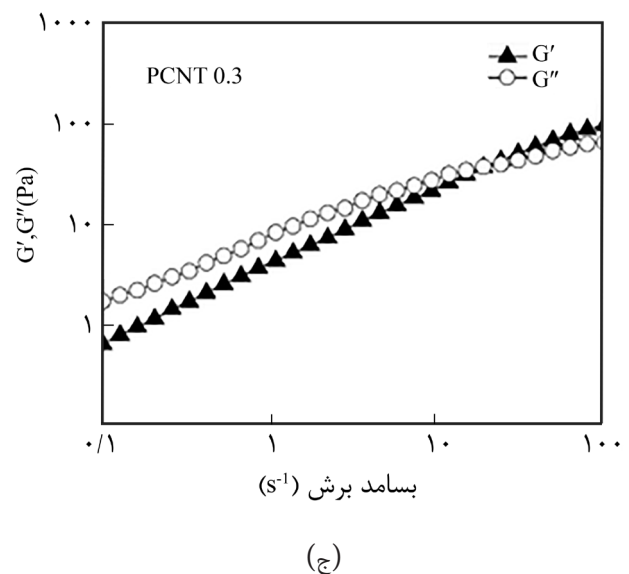
همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، به دلیل اینکه، پیک قوی 890 cm^{-1} که مربوط به وجود $\text{CH}_2=\text{C}$ در مونومر AM است، در طیف $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})\text{-g-CNT}$ و $\text{poly}(\text{AA-co-AMM})$ دیده نشد، می‌توان نتیجه گرفت که مونومر AM به‌طور کامل پلیمر شده است [۳۴].



شکل ۷- داده‌های رئولوژی پلیمر خالص و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی PCNT آبی.

fCNT برای تشکیل poly(AA-co-AMM)-g-CNT است.

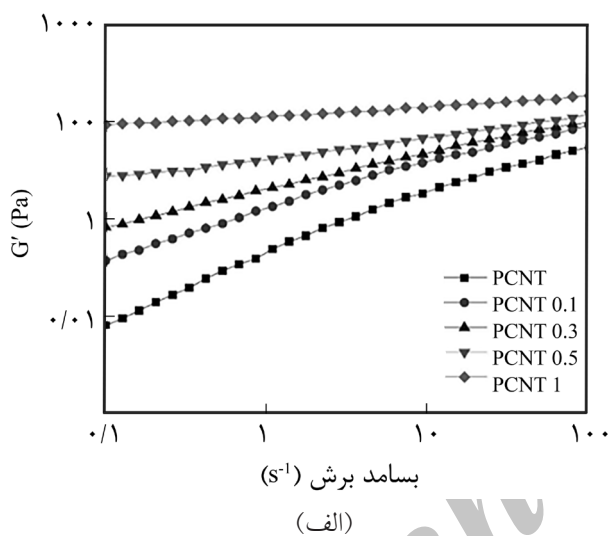
بررسی خواص گرانروکشسانی نمونه‌های پراکنه آبی نانوکامپوزیتی
 برای بررسی کمی فرایند انتقال سل به ژل، اندازه‌گیری‌های رئولوژی به شیوه برشی نوسانی دینامیکی انجام شد. شکل ۷ داده‌های رئولوژی پلیمر خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی PCNT آبی ساخته شده را با روش پلیمر شدن درجا نشان می‌دهد. پلیمر خالص (شکل ۷-الف) رفتار متداول شبه‌مایع را در محلول نیمه‌رقیق نشان می‌دهد. به عبارتی، مدول اتلاف (G'') بزرگ‌تر از مدول کشسانی (G') را بدون هیچ‌گونه نقطه برخورد در تمام بازه بسامد از 0.1 rad/s



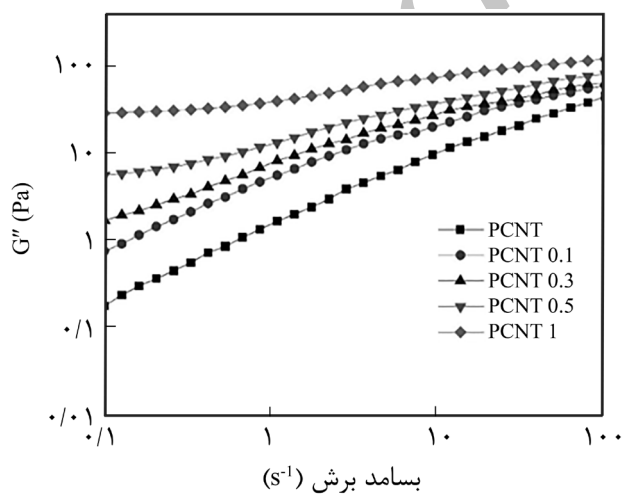
می‌توان نتیجه گرفت، ژل در نمونه‌های نانوکامپوزیتی PCNT0.5 و PCNT1 حاصل شده و در نهایت هیدروژل نانوکامپوزیتی تشکیل شده است.

رئولوژی برشی نوسانی دینامیکی

شکل ۹ وابستگی مدول‌های G' و G'' به بسامد را در محاسبات برشی نوسانی دینامیکی برای پلیمر خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد. در مقایسه بین پراکنه آبی poly(AA-co-AMM) با نمونه‌های نانوکامپوزیتی، وابستگی مدول G' و G'' به بسامد در بسامدهای کم در نمونه‌های دارای نانوذرات کاهش می‌یابد. نتیجه مزبور نشان‌دهنده این است که نانوکامپوزیت‌ها رفتار انتقال از حالت



(الف)

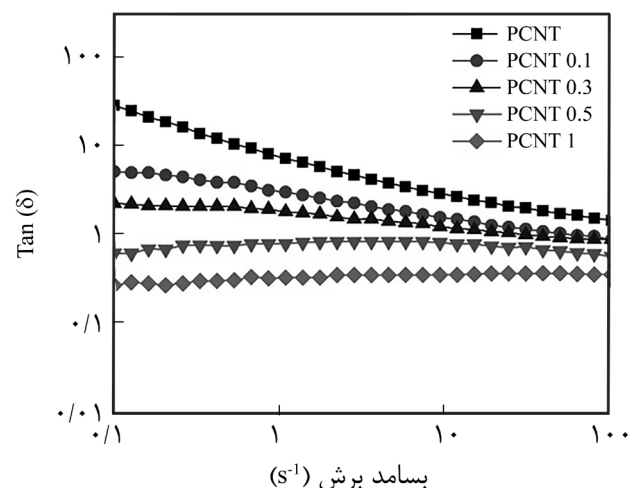


(ب)

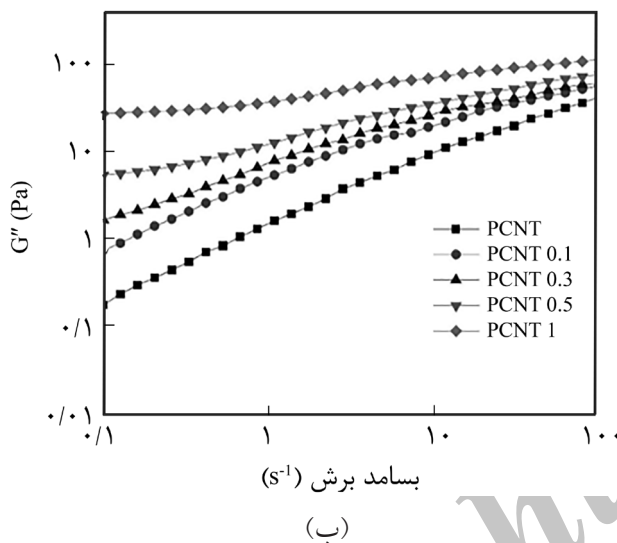
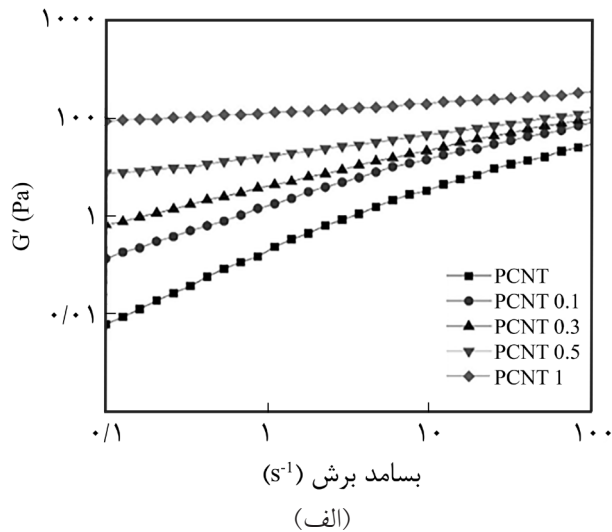
شکل ۹- وابستگی مدول‌های G' و G'' به بسامد در شیوه برشی نوسانی دینامیکی پلیمر خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی.

تا 100 rad/s نشان می‌دهد. با افزودن نانوذرات G'' و نیز G' پراکنه‌های آبی نانوکامپوزیتی باهم به شدت افزایش می‌یابند که G' از G'' سریع‌تر افزایش پیدا می‌کند. افزون بر این، در مقادیر کمتر از $0.1\% \text{ wt}$ نانوذرات (شکل ۷-ب) و $0.3\% \text{ wt}$ (شکل ۷-ج) پراکنه‌های آبی نانوکامپوزیتی، نقطه برخورد دو منحنی پدید می‌آید. در PCNT 0/5، در بسامدهای یکسان، مقادیر G' از G'' کمی بیشتر می‌شود (شکل ۷-د). این رفتار نشان‌دهنده اتفاق افتادن حالت گذار به ژل گرانیروکشسان است. با افزایش مقدار نانوذرات به $1\% \text{ wt}$ ، فاصله بین منحنی‌های G' و G'' بیشتر افزایش می‌یابد و نمایانگر تشکیل ژل تثبیت شده است و هیدروژل در این ترکیب درصد حاصل می‌شود.

شکل ۸ نتایج ضریب اتلاف ($\tan\delta = G''/G'$) وابسته به بسامد را برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی PCNT و پلیمر خالص نشان می‌دهد. بدیهی است که ضریب اتلاف به‌طور کمی، نسبت انرژی تلف‌شده به انرژی ذخیره‌شده در طول چرخه تغییر شکل است. مشخص است، نمونه‌های نانوکامپوزیتی روند کاهشی از $\tan\delta$ را با افزایش نانوذرات نشان می‌دهد. این نتایج بیانگر این است که افزودن fCNT به poly(AA-co-AMM) باعث افزایش مؤثرتر خواص کشسانی از خواص گرانیرو می‌شود. از طرف دیگر، در نمونه دارای $0.5\% \text{ wt}$ نانولوله کربن، $\tan\delta$ در بسامدهای $1-10 \text{ rad/s}$ به شکل خط صاف می‌شود و تقریباً مستقل از بسامد عمل می‌کند، این مطلب بیان‌کننده وقوع حالت انتقال از سل به ژل است. در PCNT1 مقدار $\tan\delta$ به حدود 0.27 کاهش می‌یابد و مستقل از بسامد برش می‌شود که نشانگر تشکیل ژل است. به‌طور کلی، $\tan\delta$ بزرگ‌تر از 0.1 همراه وابستگی کم به بسامد، به مفهوم تشکیل ژل ضعیف است [۳۵،۳۶]. بنابراین



شکل ۸- نتایج $\tan\delta$ وابسته به بسامد برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی و poly(AA-co-AM)



شکل ۱۰- گرانروی مختلط (η^*) برحسب بسامد برای پراکنه‌های آبی پلیمر خالص و نانوکامپوزیت‌ها.

رئولوژی برشی پایا

رفتار رئولوژی برشی پایای نمونه‌های پلیمر خالص و نانوکامپوزیت‌ها در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، محلول پلیمری خالص در سرعت‌های برش کم رفتار نیوتنی، مشابه η^* در آزمون نوسانی دینامیکی نشان می‌دهد و در سرعت‌های برش زیاد رفتار روان‌شوندگی اندک در آزمون برشی پایا رخ می‌دهد. در نمونه PCNT0.1، ناحیه مسطح نیوتنی کاهش و η افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر مقدار نانوذرات در بسامدهای کم، پدیده روان‌شوندگی شدیدتر اتفاق می‌افتد. به عبارت بهتر، در بسامدهای کم، گرانروی برشی با افزایش نانوذرات بسیار افزایش می‌یابد. زیرا، برهم‌کنش‌های قوی بین سطحی بین نانوذرات و زنجیرهای پلیمری به وجود می‌آید.

شبه‌مایع به شبه جامد گرانروکشسان یا به عبارت بهتر، رفتار شبه‌مسطح دارند. در این حالت نانوذرات، آسایش زنجیرها را محدود می‌کنند و روی دینامیک کوتاه‌برد (short-range) زنجیرها یا تحرک‌های موضعی اثرگذارند. همچنین، با افزایش مقادیر fCNT، اثر محدودکنندگی واضح‌تر می‌شود. در واقع، G' و G'' در PCNT1 با افزایش بسامد برش به آهستگی افزایش می‌یابند. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی پاسخ گرانروکشسان همراه با کاهش وابستگی شدید به بسامد را نشان می‌دهند، که می‌تواند به دلیل تشکیل شبکه‌ای از نانولوله‌های کربن در مقادیر زیاد به کار رفته باشد و باعث محدود شدن تحرک‌های بلندمدت زنجیرهای (chain long-term motions) درشت مولکول‌های پلیمری شود. به دلیل ساختار فضایی متصل شبکه، نانوذرات قابلیت چرخش و حرکت آزادانه را ندارند. از این‌رو، آسایش ساختار به شدت در بسامدهای کم تحت تأثیر قرار می‌گیرد. رفتار گذار گرانروکشسان مشابهی در سایر پژوهش‌ها در نانوکامپوزیت‌های پلیمر-نانوآکارس گزارش شده است [۳۶-۳۸].

افزون بر این، مقادیر G' و G'' به شدت با افزایش نانوذرات، به ویژه در بسامدهای کم، افزایش می‌یابد. Das و همکاران در بررسی رفتارهای رئولوژی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی برپایه پلی‌آکریل‌آمید و گرافن اصلاح‌نشده به این نتیجه رسیدند که نانوذرات گرافن می‌تواند به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده عمل کند. اما، افزودن عامل شبکه‌ای‌کننده آلی همراه گرافن باعث افزایش بسیار بیشتر مدول ذخیره در بسامدهای کمتر می‌شود [۳۹].

گرانروی مختلط (η^*) برحسب بسامد پلیمر خالص و نانوکامپوزیت‌های آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. در بسامدهای کم، η^* پلیمر خالص تقریباً به بسامد غیروابسته است، به عبارت بهتر مسطح نیوتنی نشان می‌دهد. در بسامدهای زیاد، نمونه رفتاری مثل روان‌شوندگی را نشان می‌دهد. در نمونه‌های دارای ۰/۱wt% نانولوله کربنی نیز یک مسطح نیوتنی در بسامدهای کم مشاهده می‌شود. بازه مسطح نیوتنی در ۱-۰/۱ rad/s کاهش می‌یابد و رفتار روان‌شوندگی در بسامدهای زیاد اتفاق می‌افتد. وقتی که مقدار نانوذرات به ۰/۳wt% افزایش می‌یابد، ناحیه مسطح از بین می‌رود و رفتار روان‌شوندگی در همه بسامدها دیده می‌شود. به معنای ساده‌تر، η^* کاملاً به مقدار نانوذرات در تمام بسامدها وابسته می‌شود. در نمونه دارای مقادیر زیاد نانوذرات (۱wt%)، پدیده روان‌شوندگی شدیدی اتفاق می‌افتد و منحنی η^* دارای شیب زیادی می‌شود. همچنین باید توجه داشت، η^* با افزایش مقدار نانوذرات در بسامدهای کم بسیار افزایش می‌یابد.

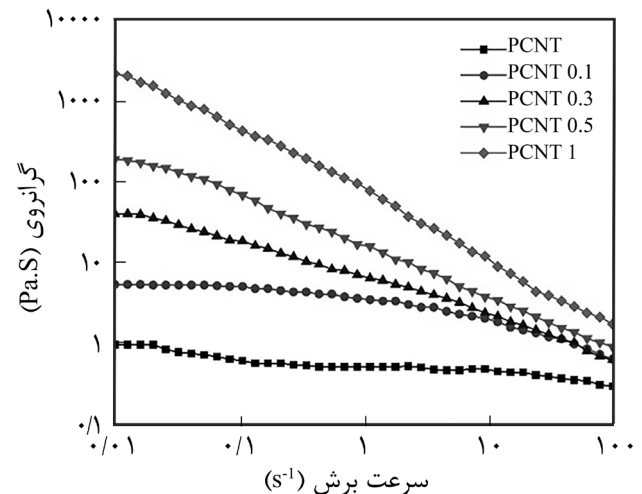
به شبه جامد تبدیل می شوند. سپس، با پراکنش یکنواخت CNT، سطح مؤثر ویژه به شدت افزایش می یابد. بنابراین، برهم کنش های بین سطحی بین CNT و زنجیرهای درشت مولکول های poly(AA-co-AMM) افزایش می یابد. برهم کنش های بین مولکولی قوی، تحرک مولکول های poly(AA-co-AMM) را به ویژه در تحرک های بلندمدت در بسامدهای برش کم، محدود می کند. در نتیجه، گرانروی های η^* و η به شدت نسبت به پلیمر خالص افزایش یافت.

نتیجه گیری

پراکنه های آبی نانوکامپوزیت های بر پایه پلی (آکریل آمید-کو-آکریلیک اسید)- نانولوله کربن اصلاح شده با روش پلیمر شدن در جای رادیکالی تهیه و خواص رئولوژی آن بررسی شد. گروه های عاملی اکسیژن دار روی سطح CNT با عمل آوری اسیدی القا و سپس گروه های آمیدی روی آن گذاشته شدند. این گروه های عاملی با طیف سنجی FTIR و رامن شناسایی شدند. نتایج نشان داد، اصلاح با موفقیت انجام شده و گروه های دارای اکسیژن، مانند هیدروکسیل و کربوکسیل و نیز گروه های آمیدی روی سطح CNT ایجاد شده است. طیف FTIR، $\text{poly(AA-co-AMM)-g-CNT}$ ترکیب طیف های fCNT و poly(AA-co-AMM) بوده که نمایانگر پیوند poly(AA-co-AMM) روی fCNT است. نانوکامپوزیت ها در مقایسه با پلیمر خالص خواص رئولوژی بهتری نشان دادند. مقادیر G' ، G'' و η^* نانوکامپوزیت ها در محاسبات برش نوسانی دینامیکی به طور واضح از پلیمر خالص بیشتر بود. همچنین، داده های رفتار رئولوژی برشی پایا به دلیل پخش شدن نانولوله های کربنی کاملاً از محلول های poly(AA-co-AMM) بیشتر بودند. با افزودن مقادیر بیشتر از CNT، ساختار شبکه ای به وسیله نانوذرات پخش شده تشکیل شده که در نهایت باعث تکمیل فرایند محلول به ژل می شود. برهم کنش های بین مولکولی قوی، تحرک مولکول های poly(AA-co-AMM) را به ویژه در تحرک های بلندمدت در بسامدهای برشی کم، محدود می کند. در نتیجه، گرانروی های η^* و η به شدت نسبت به پلیمر خالص افزایش یافتند.

قدردانی

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، برای حمایت مالی از این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می شود.



شکل ۱۱- رفتار رئولوژی برشی پایای نمونه های پلیمر خالص و نانوکامپوزیت ها با مقادیر مختلف نانوذرات.

در مقابل، در بسامدهای بیش از 100 s^{-1} ، نمونه های نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلف از نانوذرات، اختلاف η چندانی ندارند، زیرا η در بسامدهای زیاد تحت تأثیر زنجیرهای پلیمر است و نانوذرات اثر چندانی ندارند.

سازوکار رفتار رئولوژی داده ها

طبق نتیجه های پیشین، به طور خلاصه سازوکار افزایش خواص رئولوژی بحث می شوند. از یک سو، نانوکامپوزیت ها در مقایسه با پلیمر خالص دارای خواص رئولوژی بهتری بودند. مقادیر G' ، G'' و η^* نانوکامپوزیت ها در محاسبات برش نوسانی دینامیکی به طور واضح از پلیمر خالص بیشتر بود. همچنین، داده های رفتار رئولوژی برشی پایا کاملاً از محلول های poly(AA-co-AMM) بیشتر بودند. این رفتار می تواند به دلیل پراکنش نانولوله های کربنی باشد. به عبارتی، می تواند در اثر تشکیل شبکه های پراکنده نانوذرات و نیز برهم کنش های بین مولکولی قوی بین نانوذرات و درشت مولکول های poly(AA-co-AMM) باشد. همان طور که پیش تر گفته شد، نانولوله های کربن سخت با قابلیت تغییر شکل پذیری کم به شدت در مقیاس نانو به طور همگن در پراکنه آبی poly(AA-co-AMM) پخش شدند. خواص کشسانی، به ویژه در بازه بسامدهای کم، تحت تأثیر ساختار پراکنده نانولوله های کربن قرار گرفت. در مقادیر کم از نانوذرات، مدول های G' و G'' با اضافه کردن CNT افزایش یافتند. با افزودن مقادیر بیشتری از CNT، ساختار شبکه ای دارای نانوذرات پراکنده تشکیل می شود که در نهایت باعث تکمیل فرایند محلول به ژل می شود. به عبارت دیگر، نانوکامپوزیت ها از حالت شبه مایع

مراجع

- Dai H., Chen Q., Qin H., Guan Y., Shen D., Hua Y., Tang Y., and Xu J., A Temperature-Responsive Copolymer Hydrogel in Controlled Drug Delivery, *Macromolecules*, **39**, 6584-6589, 2006.
- Li A., Benetti E.M., Tranchida D., Clasohm J.N., Schönherr H., and Spencer N.D., Surface-Grafted, Covalently Cross-Linked Hydrogel Brushes with Tunable Interfacial and Bulk Properties, *Macromolecules*, **44**, 5344-5351, 2011.
- Li Z., Zheng Z., Su S., Yu L., and Wang X., Preparation of a High-Strength Hydrogel with Slidable and Tunable Potential Functionalization Sites, *Macromolecules*, **49**, 373-386, 2016.
- Aburto J. and Le Borgne S., Selective Adsorption of Dibenzothiophene Sulfone by an Imprinted and Stimuli-Responsive Chitosan Hydrogel, *Macromolecules*, **37**, 2938-2943, 2004.
- Jain R., Mahto T.K., and Mahto V., Rheological Investigations of Water Based Drilling Fluid System Developed Using Synthesized Nanocomposite, *Korea-Australia Rheol. J.*, **28**, 55-65, 2016.
- Jaiswal M.K., Xavier J.R., Carrow J.K., Desai P., Alge D., and Gaharwar A.K., Mechanically Stiff Nanocomposite Hydrogels at Ultralow Nanoparticle Content, *ACS Nano*, **10**, 246-256, 2016.
- Li C., Mu C., Lin W., and Ngai T., Gelatin Effects on the Physicochemical and Hemocompatible Properties of Gelatin/PAAM/Laponite Nanocomposite Hydrogels, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 18732-18741, 2015.
- Liu P., Jiang L., Zhu L., and Wang A., Attapulgit/Poly(acrylic acid) Nanocomposite (ATP/PAA) Hydrogels with Multifunctionalized Attapulgit (org-ATP) Nanorods as Unique Cross-linker: Preparation Optimization and Selective Adsorption of Pb(II) Ion, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 643-651, 2014.
- Manafi M., Manafi P., and Kehtari K.S., Prevent Soil Loss by Copolymer Based on Polyacrylamide, *J. Adv. Mater. Technol. (Persian)*, **4**, 63-69, 2016.
- Taylor K.C. and Nasr-El-Din H.A., Water-soluble Hydrophobically Associating Polymers for Improved Oil Recovery: A Literature Review, *J. Petroleum Sci. Eng.*, **19**, 265-280, 1998.
- Morgan S.E. and McCormick C.L., Water-soluble Polymers in Enhanced Oil Recovery, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 103-145, 1990.
- Wever D., Picchioni F., and Broekhuis A., Polymers for Enhanced Oil Recovery: A Paradigm for Structure-Property Relationship in Aqueous Solution, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1558-1628, 2011.
- Zhong C., Luo P., Ye Z., and Chen H., Characterization and Solution Properties of a Novel Water-Soluble Terpolymer for Enhanced Oil Recovery, *Polym. Bull.*, **62**, 79-89, 2009.
- Gao B., Jiang L., and Kong D., Studies on Rheological Behaviour of Hydrophobically Associating Polyacrylamide with Strong Positive Salinity Sensitivity, *Colloid Polym. Sci.*, **285**, 839-846, 2007.
- Busse K., Kressler J., Van Eck D., and Höring S., Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers Based on Tert-Butyl Methacrylate and 2-(N-methylperfluorobutanesulfonamido) Ethyl Methacrylate and Its Behavior in Water, *Macromolecules*, **35**, 178-184, 2002.
- Pircheraghi G., Powell T., Solouki Bonab V., and Manas-Zloczower I., Effect of Carbon Nanotube Dispersion and Network Formation on Thermal Conductivity of Thermoplastic Polyurethane/Carbon Nanotube Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **56**, 394-407, 2016.
- Yue L., Pircheraghi G., Monemian S.A., and Manas-Zloczower I., Epoxy Composites with Carbon Nanotubes and Graphene Nanoplatelets-Dispersion and Synergy Effects, *Carbon*, **78**, 268-278, 2014.
- Pircheraghi G., Foudazi R., and Manas-Zloczower I., Characterization of Carbon Nanotube Dispersion and Filler Network Formation in Melted Polyol for Nanocomposite Materials, *Powder Technol.*, **276**, 222-231, 2015.
- Arras M.M.L., Jana R., Mühlstädt M., Maenz S., Andrews J., Su Z., Grasl C., and Jandt K. D., In Situ Formation of Nanohybrid Shish-Kebabs during Electrospinning for the Creation of Hierarchical Shish-Kebab Structures, *Macromolecules*, **49**, 3550-3558, 2016.
- Tasis D., Papagelis K., Prato M., Kallitsis I., and Galiotis C., Water-Soluble Carbon Nanotubes by Redox Radical Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1553-1558, 2007.
- Pei X., Hu L., Liu W., and Hao J., Synthesis of Water-Soluble

- Carbon Nanotubes via Surface Initiated Redox Polymerization and Their Tribological Properties as Water-Based Lubricant Additive, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2458-2464, 2008.
22. Soares M.C.F., Licinio P., Caliman V., Viana M.M., and Silva G.G., Rheological Studies of Semidilute Polyacrylamide/Carbon Nanotube Nanofluids, *J. Polym. Res.*, **20**, 1-7, 2013.
 23. Etika K.C., Cox M.A., and Grunlan J.C., Tailored Dispersion of Carbon Nanotubes in Water with pH-responsive Polymers, *Polymer*, **51**, 1761-1770, 2010.
 24. Grunlan J.C., Liu L., and Kim Y.S., Tunable Single-Walled Carbon Nanotube Microstructure in the Liquid and Solid States Using Poly(acrylic acid), *Nano letters*, **6**, 911-915, 2006.
 25. Hu G., Zhao C., Zhang S., Yang M., and Wang Z., Low Percolation Thresholds of Electrical Conductivity and Rheology in Poly(ethylene terephthalate) Through the Networks of Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Polymer*, **47**, 480-488, 2006.
 26. Xu G., Chen G., Ma Y., Ke Y., and Han M., Rheology of a Low-Filled Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 1501-1505, 2008.
 27. Okay O. and Oppermann W., Polyacrylamide-clay Nanocomposite Hydrogels: Rheological and Light Scattering Characterization, *Macromolecules*, **40**, 3378-3387, 2007.
 28. Saito Y., Ogura H., and Otsubo Y., Rheological Behavior of Silica Suspensions in Aqueous Solutions of Associating Polymer, *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 1537-1544, 2008.
 29. Kim S.D., Kim J.W., Im J.S., Kim Y.H., and Lee Y.S., A Comparative Study on Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) Modified with Acids and Oxyfluorination, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 60-64, 2007.
 30. Schierz A. and Zänker H., Aqueous Suspensions of Carbon Nanotubes: Surface Oxidation, Colloidal Stability and Uranium Sorption, *Environ. Pollution*, **157**, 1088-1094, 2009.
 31. Shen J., Huang W., Wu L., Hu Y., and Ye M., Study on Amino-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A*, **464**, 151-156, 2007.
 32. Gao C., Jin Y.Z., Kong H., Whitby R.L., Acquah S.F., Chen G., Qian H., Hartschuh A., Silva S., and Henley S., Polyurea-functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes: Synthesis, Morphology, and Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem., B*, **109**, 11925-11932, 2005.
 33. Kan L., Xu Z., and Gao C., General Avenue to Individually Dispersed Graphene Oxide-Based Two-Dimensional Molecular Brushes by Free Radical Polymerization, *Macromolecules*, **44**, 444-452, 2010.
 34. Zhu J.F., Zhu Y.J., Ma M.G., Yang L.X., and Gao L., Simultaneous and Rapid Microwave Synthesis of Polyacrylamide-Metal Sulfide (Ag_2S , Cu_2S , HgS) Nanocomposites, *J. Phys. Chem., C*, **111**, 3920-3926, 2007.
 35. Ross-Murphy S.B., Structure-Property Relationships in Food Biopolymer Gels and Solutions, *J. Rheol.*, **39**, 1451-1463, 1995.
 36. Lepoittevin B., Devalckenaere M., Pantoustier N., Alexandre M., Kubies D., Calberg C., Jérôme R., and Dubois P., Poly(ϵ -caprolactone)/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation: Mechanical, Thermal and Rheological Properties, *Polymer*, **43**, 4017-4023, 2002.
 37. Hoffmann B., Dietrich C., Thomann R., Friedrich C., and Mülhaupt R., Morphology and Rheology of Polystyrene Nanocomposites Based upon Organoclay, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 57-61, 2000.
 38. Krishnamoorti R. and Giannelis E. P., Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecules*, **30**, 4097-4102, 1997.
 39. Das S, Irin F, Ma L, Bhattacharia S.K., Hedden R.C., and Green M.J. Rheology and Morphology of Pristine Graphene/ Polyacrylamide Gels, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **17**, 8633-8640, 2013.