

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



PROPOSAL
پروپوزال

مركز آموزش
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی

کارگاه آنلاین
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی



مركز آموزش
روش تحقیق و مقاله نویسی علوم انسانی

کارگاه آنلاین
روش تحقیق و مقاله نویسی علوم انسانی



مركز آموزش
آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترکیه های جستجو

کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترکیه های جستجو

تأثیر PVP و نانوذرات سیلیکا بر میزان تخلخل و رفتار جذب آب نانو کامپوزیت

کربوکسی متیل سلولز سولفات-گرافت-آکریلیک اسید/PVP/سیلیکا

علی اولاد*، حمید ذبحی

آزمایشگاه پژوهشی کامپوزیت‌های پلیمری، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: در کار پژوهشی حاضر، هیدروژل نانو کامپوزیتی کربوکسی متیل سلولز سولفات-گرافت-آکریلیک اسید/PVP/سیلیکا به روش گرافت پلیمریزاسیون رادیکال آزاد آکریلیک اسید روی زنجیرهای پلی ساکارید کربوکسی متیل سلولز سولفات تهیه شد. در ادامه، تأثیر مقدار PVP و نانوذرات سیلیکا بر تخلخل و رفتار جذب آب هیدروژل نانو کامپوزیتی بررسی شد. همچنین خواص ساختاری و ریخت‌شناسی هیدروژل نانو کامپوزیتی تهیه شده به وسیله تکنیک‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی شد. نتایج حاصل از FTIR نشان دادند که PVP و نانوذرات سیلیکا در ساختار هیدروژل شرکت کرده‌اند. به علاوه بررسی ریخت‌شناسی سطحی هیدروژل نانو کامپوزیتی آشکار کرد که شرکت داشتن PVP در ساختار شبکه‌ای هیدروژل موجب ایجاد ساختاری متخلخل در هیدروژل نانو کامپوزیتی حاصل شده است.

واژه‌های کلیدی: هیدروژل نانو کامپوزیتی، کربوکسی متیل سلولز سولفات، نانوذرات سیلیکا

مقدمه

۱]. خواصی مانند سازگاری زیستی، غیر سمی بودن و زیست تخریب‌پذیری موجب استفاده از ابر جاذب‌های طبیعی بر پایه زیست پلیمرهایی مانند پروتئین‌ها، نشاسته، کیتوزان، سلولز، کاراگینان و سدیم آلژینات شده است. سلولز یکی از فراوان-ترین پلی ساکاریدها در طبیعت است که قیمت آن در مقایسه با سایر پلیمرهای زیستی پایین بوده و کاربردهای علمی و صنعتی بسیاری در زمینه هیدروژل‌ها داشته است [۳]. وجود گروه‌های OH در ساختار سلولز باعث تشکیل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی می‌شود که این عامل میزان انحلال-پذیری و واکنش‌پذیری سلولز را کاهش می‌دهد. کربوکسی متیل سلولز (CMC) یکی از مشتقات سلولز است که وجود عامل کربوکسیل در ساختار آن موجب افزایش انحلال‌پذیری و واکنش‌پذیری آن می‌شود. همچنین سولفات کردن گروه‌های OH باقیمانده میزان انحلال‌پذیری و جذب آب هیدروژل تهیه شده را افزایش می‌دهد [۲].

ابر جاذب‌های آب دسته‌ای از هیدروژل‌ها بوده و پلیمرهایی با اتصال عرضی جزئی (شبکه سه بعدی) هستند که به دلیل داشتن گروه‌های عاملی آب دوست در ساختار خود در تماس با محلول‌های آبی بدون حل شدن، آب جذب می‌کنند و حجم آن‌ها چندین برابر حجم اولیه‌شان افزایش می‌یابد. این مواد به دو دسته پایه طبیعی و پایه سنتزی تقسیم می‌شوند. ابر جاذب‌ها به خاطر پاسخ دادن به شرایط محیطی مانند pH، دما و ترکیب حلال در کاربردهای صنعتی گسترده‌ای کاربرد دارند. برای مثال خاصیت نگهداری آب و در نتیجه رهاسازی آهسته آب از ابر جاذب‌های متورم شده، این ابر جاذب‌های با ظرفیت تورم بالا را به عنوان سیستم‌های نگه‌دارنده آب در کشاورزی قابل استفاده ساخته است. این خاصیت زمینه جدیدی نیز در جهت بارگذاری سموم گیاهی در این ابر جاذب‌ها ایجاد نموده است. برای مثال در ابر جاذب‌های بارگذاری شده با سموم گیاهی، همراه با رها شدن آب، سموم گیاهی نیز در محیط عمل رها خواهند شد [۳]-

ساعت آب‌زدایی گشت. ژل سفید رنگ حاصل به قطعات کوچکی بریده شده و به مدت ۲۴ ساعت درون اتانول ۹۶٪ تازه قرار گرفت و نهایتاً هیدروژل آب‌زدایی شده به مدت ۲۴ ساعت درون آون تحت دمای 70°C خشک گردید.

بررسی تورم نمونه‌های هیدروژل تهیه شده

برای بررسی تورم ۰/۰۵ گرم از نمونه‌های هیدروژل درون کیسه‌های چای قرار داده شده و داخل ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق غوطه‌ور شدند. سپس نمونه‌های متورم شده در زمان‌های مشخصی از آب خارج شده و وزن آنها بعد از گرفتن آب سطحی آنها با استفاده از کاغذ صافی اندازه‌گیری شد. نسبت تورم تعادلی هیدروژل‌ها ($S_{eq} (g/g)$) از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$S_{eq} (g/g) = \frac{W_s - W_d}{W_d}$$

$S_{eq} (g/g)$: نسبت تورم تعادلی، W_s : وزن هیدروژل متورم شده بر حسب گرم و W_d : وزن هیدروژل خشک بر حسب گرم

نتایج و بحث

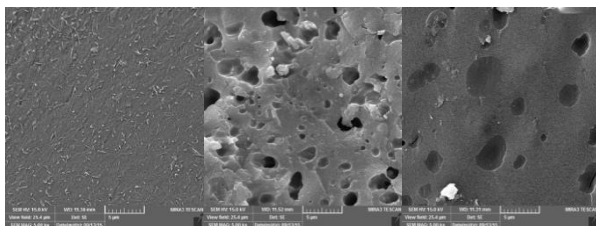
طیف $FT-IR$ نمونه‌های تهیه شده در شکل (۱) آورده شده است. پیک‌های جذبی مشخصه ساختار CMC در طیف نمودار شکل (a) به وضوح قابل مشاهده است. پیک جذبی پهن در ناحیه 3400cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه OH ، پیک در ناحیه 2900cm^{-1} مربوط به گروه متیلن، پیک در ناحیه 1060cm^{-1} مربوط به پیوند $\beta-1$ و 4 -گلیکوسیدی و پیک 1425cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند دوگانه کرین-کرین می‌باشد. به علاوه پیک جذبی در ناحیه 1620cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربوکسیلات موجود در ساختار CMC می‌باشد. در نمودار (b) نیز پیک‌های جذبی $CMCs$ قابل مشاهده است. این طیف پیک جذبی OH در ناحیه 3400cm^{-1} کاملاً ناپدید شده است که نشان دهنده سولفات شدن گروه‌های OH پلی-ساکارید می‌باشد. همچنین پیک‌های جذبی در نواحی 1263cm^{-1}

شایان ذکر است که هزینه تهیه بالا و استحکام پایین ژل‌ها (به خصوص هیدروژل‌های پایه طبیعی) موجب محدود شدن کاربرد وسیع این ابر جاذب‌ها شده است. افزودن ترکیب‌های معدنی ارزان قیمت اثرات هم‌افزایی برای رفع این محدودیت‌ها دارند. برای مثال وارد کردن پرکننده‌های معدنی مانند انواع رس‌ها و سیلیکات‌ها در ماتریکس پلیمری موجب افزایش استحکام و سفتی ابر جاذب‌ها می‌شود. همچنین استفاده از پلیمرهای غیر یونی خطی قابل انحلال در آب و سازگار با CMC نیز موجب ایجاد ساختار متخلخل هیدروژل و افزایش میزان جذب آب هیدروژل تهیه شده می‌شود. پلی وینیل پیرولیدون (PVP) یکی از مناسب‌ترین پلیمرهای زیست تخریب پذیر و زیست سازگار است که بدین منظور استفاده شده است.

بخش تجربی

برای تهیه هیدروژل نانوکامپوزیتی، ابتدا ۱ گرم پودر کربوکسی متیل سلولز سولفات ($CMCs$) درون یک بالون سه دهانه مجهز به همزن مکانیکی، ستون رفلاکس و خط گاز نیتروژن درون ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد و به وسیله هم‌زدن مداوم با سرعت rpm ۳۰۰ تحت دمای 40°C به مدت ۱۰ دقیقه به صورت محلول همگن درآمد. سپس مقدار معینی پودر PVP و نانو ذرات سیلیکا به محتویات بالون اضافه گشت. محلول به مدت نیم ساعت در اتمسفر نیتروژن در دمای 40°C نگه داشته شد تا اکسیژن حل شده درون محلول خارج شود. سپس مقدار مشخصی مونومر آکریلیک اسید (AA) ۶۵٪ خنثی شده به همراه شبکه‌ای کننده متیلن بیس آکریل آمید (MBA) به محتویات درون بالون افزوده گشت. در مرحله بعد مقدار مشخصی آمونیوم پراسولفات به عنوان آغازگر به محلول قبل اضافه شد. سپس دما تا 60°C بالا برده شده و به مدت ۴ ساعت برای کامل شدن پلیمریزاسیون در اتمسفر نیتروژن با سرعت rpm ۶۰۰ هم زده شد. محصول ژلی حاصل شده از ظرف خارج شده و درون اتانول ۹۶٪ به مدت ۲

تهیه شده سطحی متراکم و یکنواخت دارد. ولی با مقایسه تصاویر SEM هیدروژل حاوی PVP با تصویر هیدروژل خالص، به وضوح مشاهده می شود که میزان تخلخل هیدروژل در حضور PVP بسیار بالاست. این امر مؤید آن است که حضور PVP در ساختار هیدروژل، باعث ایجاد ساختار با تخلخل بیشتر در هیدروژل می شود. در واقع PVP منجر به اصلاح ریخت شناسی سطحی هیدروژل می شود. بدین صورت که هر چه تخلخل سطحی هیدروژل افزایش یابد، میزان و سرعت نفوذ آب نیز به درون هیدروژل افزایش خواهد داشت. با توجه به شکل نیز مشاهده می شود که نانو ذرات سیلیکا به طور یکنواخت پخش شده اند و نیز افزودن این نانو ذرات موجب کاهش تخلخل شده است.



شکل ۲- تصاویر SEM هیدروژل کربوکسی متیل سلولز سولفات-

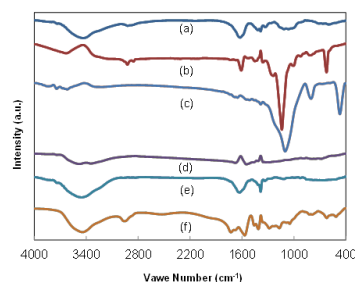
گرافت-آکرلیک اسید، هیدروژل کربوکسی متیل سلولز سولفات-

گرافت-آکرلیک اسید/PVP و هیدروژل کربوکسی متیل سلولز

سولفات- گرافت-آکرلیک اسید/PVP/سیلیکا (از چپ به راست)

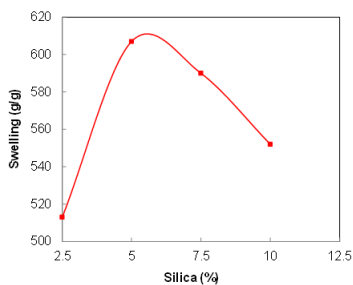
به منظور بررسی اثر PVP در میزان جذب هیدروژل تهیه شده، فرمولاسیون هایی با مقادیر مختلف PVP تهیه شد روند تغییرات میزان جذب بر حسب مقدار PVP در نمودار شکل (۳) آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش مقدار PVP، میزان جذب تعادلی هیدروژل ابتدا افزایش می یابد و پس از آن روند کاهشی از خود نشان می دهد. دلیل افزایش میزان جذب تعادلی در حضور PVP را می توان به سه موضوع ارتباط داد: (۱) مولکول های PVP در طول واکنش پلیمریزاسیون به عنوان پخش کننده عمل می کنند و موجب بهبود ساختار شبکه ای هیدروژل

و 813cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند $S=O$ می باشد. پیک جذب قوی در ناحیه 1010cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن $S=O$ و پیک جذب قوی در ناحیه 1140cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن $C-O-S$ می باشد. پیک جذب ناحیه 623cm^{-1} نیز در طیف FT-IR برخی پلی ساکاریدهای سولفات مشاهده می شود که بحث در مورد آن مشکل است. در طیف (c) پیک های جذب 460 ، 784 و 1085cm^{-1} به ترتیب مربوط به تغییر شکل زاویه ای، کشش ارتعاشی متقارن و نامتقارن $Si-O-Si$ می باشد. در طیف (d) کاهش ظهور پیک جذب ناحیه 3400cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH گروه های COOH آکرلیک اسید مؤید گرفت شدن آکرلیک اسید بر روی CMCs می باشد. در طیف (e) نیز علاوه بر پیک های جذب قبلی در ناحیه 1282cm^{-1} پیک جذب مربوط به $C-N$ مشاهده می شود که نشان دهنده شرکت PVP در ساختار شبکه ای هیدروژل می باشد. در طیف (f) نیز پیک های جذب مشخصه سیلیکا ظهور پیدا کرده اند که مؤید شرکت نانو ذرات سیلیکا در ساختار نانو کامپوزیت تهیه شده می باشند.



شکل ۱- طیف FT-IR، (a) CMC، (b) CMCs، (c) سیلیکا، (d) هیدروژل CMCs گرافت-آکرلیک اسید، (e) هیدروژل CMCs گرافت-آکرلیک اسید/PVP، (f) سیلیکا/PVP/آکرلیک اسید

شکل (۲)، تصاویر SEM هیدروژل CMCs گرافت-آکرلیک اسید، CMCs گرافت-آکرلیک اسید/PVP و هیدروژل نانو کامپوزیت CMCs گرافت-آکرلیک اسید/PVP/سیلیکا را نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود، هیدروژل



شکل ۴- تأثیر مقدار MMT بر روی سینتیک جذب هیدروژل

نتیجه گیری

سنتر هیدروژل نانوکامپوزیتی CMCs-گرافت آکرلیک اسید/PVP/سیلیکا با موفقیت انجام گرفت و بررسی‌ها نشان داد که حضور PVP و نانوذرات سیلیکا در ساختار شبکه‌ای هیدروژل موجب افزایش میزان تخلخل و افزایش میزان جذب آب هیدروژل شده است.

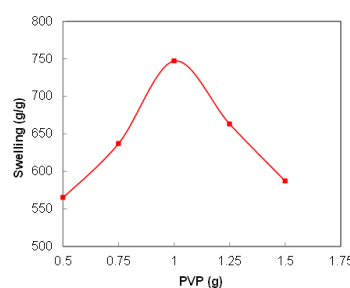
تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز بخاطر حمایت‌های مادی و معنوی کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

منابع

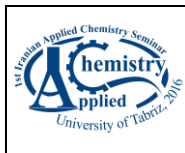
- [1] Yiming Zhou, Shiyu Fu, Liangliang Zhang, Huaiyu Zhan "Superabsorbent nanocomposite hydrogels made of carboxylated cellulose nanofibrils and CMC-g-p(AA-co-AM)" *Carbohydrate Polymers* 97 (2013) 429-435.
- [2] Kasinee Hemvichian, Auraruk Chanthawong, Phiriyatorn Suwanmala "Synthesis and characterization of superabsorbent polymer prepared by radiation-induced graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl cellulose for controlled release of agrochemicals" *Radiation Physics and Chemistry* 103 (2014) 167-171.
- [3] Azam Rashidzadeh & Ali Olad & Dariush Salari & Adel Reyhanitabar "On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on Sodium alginate-g-Poly (acrylic acid-co-acrylamide)/Clinoptilolite and its application as slow release fertilizer" *J Polym Res* (2014) 21:344.

می‌شوند، (۲) مشارکت زنجیرهای غیر یونی PVP باعث افزایش گروه‌های غیر یونی مانند $-C=O(N)$ و $-COOH$ و $-COO^-$ در شبکه پلیمری می‌شود و (۳) انتهای آبتگریز زنجیرهای PVP منجر به ایجاد ناحیه‌های کوچک آبتگریز می‌شوند، که این نواحی باعث ایجاد شبکه پلیمری منظم می‌شود. میزان کاهش جذب آب با افزایش بیشتر از یک گرم PVP، به دلیل شرکت PVP در فرایند شبکه‌ای کردن هیدروژل می‌شود.



شکل ۳- تورم تعادلی هیدروژل‌های تهیه شده در مقابل درصدهای وزنی مختلف PVP

تأثیر مقدار نانوذرات سیلیکا در میزان جذب تعادلی هیدروژل نانوکامپوزیت، با تغییر درصدهای جرمی سیلیکا نسبت به مقدار CMC بررسی شد. همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا، میزان جذب تعادلی افزایش می‌یابد. به طوری که بیشترین میزان جذب آب در ۵٪ جرمی سیلیکا حاصل شده است. ولی بایستی توجه داشت که با افزایش درصد سیلیکا به مقادیر بیشتر از ۵٪، میزان جذب تعادلی هیدروژل کاهش می‌یابد. دلیل ظهور چنین رفتار هیدروژلی، نقش سیلیکا به عنوان عامل شبکه‌ای کننده است. به طوری که در مقادیر بالا میزان شبکه‌ای شدن افزایش می‌یابد و منجر به کاهش میزان جذب آب می‌شود.



Investigation of PVP and silica nanoparticles effect on porosity and water absorption properties of sulfated Carboxymethyl cellulose-g-Acrylic acid/PVP/Silica nanocomposite hydrogels

Ali Olad*, ***Hamid Zebhi***

Polymeric Composite Research Laboratory, Department of applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract:

In recent research, the sulfated Carboxymethyl cellulose-g-Acrylic acid/PVP/Silica nanocomposite hydrogel was synthesized by free radical graft polymerization of acrylic acid on sulfated carboxymethyl cellulose polysaccharide chains. Then, effect of PVP and silica nanoparticles amount on porosity and water absorption properties of hydrogels was investigated. Also, structural and morphological properties of synthesized hydrogel were investigated by FTIR and SEM analysis. Obtained results from FTIR spectroscopy showed the participation of PVP and silica nanoparticles in hydrogel structure. Additionally, morphological studies confirmed that participation of PVP in hydrogel network causes porosity in hydrogel structure.

Keywords: *Nanocomposite hydrogel, sulphated carboxymethyl cellulose, silica nanoparticles*

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



PROPOSAL
پروپوزال

پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی

دکتره تبریزی

کارگاه آنلاین
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی



روش تحقیق و مقاله نویسی علوم انسانی

دکتره تبریزی

کارگاه آنلاین
روش تحقیق و مقاله نویسی علوم انسانی



ISI
Scopus

آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو

دکتره تبریزی

کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو