

## بررسی ویژگی‌های گرمایی هیدروژل نانوکامپوزیتی پایه کارائینان حساس به محیط‌های یونی

معصومه دارابی<sup>۱\*</sup>، محمد صادقی<sup>۲</sup> و زهرا علی مردان<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد شیمی آلی، دبیر آموزش و پرورش کمیجان، اراک، استان مرکزی، ایران

۲- دانشیار شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، استان مرکزی، ایران

۳- کارشناس ارشد شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، استان مرکزی، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۲، بازنگری: مهر ۱۳۹۲، پذیرش: آبان ۱۳۹۲

**چکیده:** هیدروژل نانوکامپوزیتی با همبستار آکریلیک اسید و پلی اتیلن گلیکول بر روی کارائینان با استفاده از آمونیم پرسولفات به عنوان آغازگر رادیکالی، متیلن بیس آکریل آمید به عنوان شبکه‌ساز و مونت موریلونیت به عنوان نانو خاک‌رس سنتز شد. ساختار هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده با طیف FT-IR و پراش پرتو X تأیید شد. سپس مقدار تورم هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی در آب مقطر و محلول‌های نمکی متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. مقاومت گرمایی کارائینان، هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده با روش‌های TGA و DSC بررسی و مشاهده شد که هیدروژل نانوکامپوزیتی مقاومت گرمایی بالایی نسبت به کارائینان و هیدروژل دارد.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروژل نانوکامپوزیتی، آغازگر، شبکه‌ساز، همبستار، تجزیه گرمایی

### مقدمه

سایت‌های فعال پلیمرهای طبیعی و مونومرها، نانوکامپوزیت‌های ابرجاذب به دست می‌آید. کارائینان، پلی‌ساکاریدی خطی و دارای گروه‌های سولفات است که از گونه‌های متفاوت جلبک‌های قرمز دریایی استخراج می‌شود. به دلیل حضور گروه‌های عاملی سولفات و گروه‌های هیدروکسیلی در ساختار کارائینان، این پلی‌ساکارید ویژگی آب دوستی قابل توجهی دارد. ویژگی دیگر کارائینان ویژگی پلی‌الکترولیتی آن به دلیل حضور گروه‌های سولفات بر روی پیکره کارائینان است. وجود گروه‌های سولفات، ویژگی منحصر به فرد دیگری را هم برای این پلی‌ساکارید به ارمغان آورده است، که در این مورد می‌توان به خصلت جذب آب بالا و حساسیت به نمک هیدروژل‌های به دست آمده از آن اشاره کرد [۱ و ۲]. هیدروژل‌ها و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی به

پلی‌ساکاریدها به دلیل ویژگی‌های بی‌مانند زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری و غیرسمی بودن، بخش اصلی هیدروژل‌های ابرجاذب طبیعی را تشکیل می‌دهند. با وجود این، هزینه بالا و استحکام کم ژل، مانع از کاربرد زیاد این دسته از ابرجاذب‌ها شده است. برای رفع این محدودیت‌ها، ترکیب‌های معدنی با هزینه پایین می‌توانند استفاده شوند. وارد کردن پرکننده‌های معدنی به بستره یک پلیمر باعث افزایش ویژگی‌های مکانیکی آن‌ها می‌شود. خاک‌های معدنی به خاطر اندازه ذرات ریز و ویژگی‌های مجتمع‌کنندگی در تولید نانوکامپوزیت‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. پودرهای معدنی، آلومینوسیلیکات‌های آبیوشی شده با گروه‌های OH فعال در سطح هستند. از برهم‌کنش پودرهای معدنی با

مقدار معینی از کاراژینان (۱/۴ گرم) به بشر افزوده و در دمای ثابت با همزن مکانیکی هم زده شد تا به صورت کامل حل شود. در دو بشر جداگانه مقدارهای مشخصی از متیلن بیس آکریل آمید (MBA) (۰/۰۶ گرم) و آمونیم پرسولفات (APS) (۰/۳ گرم) را در ۵ میلی لیتر آب مقطر ریخته و هم زده شد تا به طور کامل حل شوند. پس از حل شدن کاراژینان محلول متیلن بیس آکریل آمید (MBA) را به بشر افزوده و سپس مقدارهای مشخصی از مونومر آکرلیک اسید (۲/۲ میلی لیتر) و پلی اتیلن گلیکول (۵ میلی لیتر) به بشر افزوده شد. پس از یک دقیقه برای شروع واکنش همسپارش رادیکالی محلول آمونیم پرسولفات افزوده شد. در همان دما (۷۰ °C) و همراه با همزدن (دور همزن ۶۰۰ دور در دقیقه) واکنش همسپارش انجام و ژل تشکیل شد. سپس بشر حاوی هیدروژل از حمام آب خارج و تا دمای محیط سرد شد. ژل تشکیل شده و مقدار مشخصی از سدیم هیدروکسید را در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و داخل ظرف واکنش ریخته و با همزن مکانیکی به مدت ۵ دقیقه هم زده شد تا گروه‌های اسیدی (آکرلیک اسید) خنثی شوند. ژل به مدت ۱ ساعت ثابت باقی ماند تا واکنش خنثی شدن کامل شود. به منظور آب‌گیری هیدروژل سنتز شده در یک بشر حاوی ۲۰۰ میلی لیتر اتانول مقطر ریخته شد تا هیدروژل با اتانول خشک شود. بعد از ۳ ساعت ژل خشک شده از اتانول خارج و به مدت دو روز در آن با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا به طور کامل خشک شود. سپس هیدروژل به دست آمده برای بررسی مقدار تورم آن در محلول‌های نمکی متفاوت و ویژگی‌های گرمایی، دور از نور و رطوبت نگه‌داری شد [۵].

#### سنتز هیدروژل نانوکامپوزیتی

واکنش همسپارش پیوندی مونومرهای آکرلیک اسید و پلی اتیلن گلیکول بر روی کاراژینان با آمونیم پرسولفات (APS) به عنوان آغازگر رادیکالی، متیلن بیس آکریل آمید (MBA) به عنوان عامل شبکه‌ساز و مونت موریلونیت (MMT) به عنوان نانو خاک رس به صورت زیر انجام گرفت: مقدار ۲۰ میلی لیتر آب در یک بشر مجهز به همزن مکانیکی که در یک حمام با دمای ثابت

دلیل قدرت جذب و نگهداری بالای محلول‌های آبی و نمکی، فواید ارزشمندی را برای کشاورزان به ارمغان آورده‌اند. مهم ترین مزایای گزارش شده هیدروژل‌ها و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی در بخش کشاورزی عبارتند از [۳ و ۴]:

- استفاده بهینه از آب و محلول‌های آبی تا مرز ۷۰ درصد و کاهش هزینه‌های آبیاری به دلیل کاهش مراحل آبیاری و افزایش فاصله زمانی بین مراحل آبیاری
- بهبود ساختار خاک، به دلیل افزایش چسبندگی بین دانه‌های خاک
- جلوگیری از نوسانات شدید رطوبتی
- جلوگیری از شور شدن سطحی خاک، به دلیل کاهش هدر رفتن و تخییر آب‌های سطحی
- تبادل کاتیونی در خاک، به دلیل بالا بودن ظرفیت تبادل هیدروژل‌ها
- امکان کشت در مناطق بیابانی و سطوح شیب دار
- استفاده بهینه از کود و سموم شیمیایی

در این پژوهش، هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی حساس به محیط یونی با پایداری گرمایی به نسبت بالا جهت استفاده در صنایع کشاورزی سنتز شد.

#### بخش تجربی

مواد

ترکیب‌هایی که در این پروژه مورد استفاده شدند عبارت‌اند از: کاراژینان به همان شکل و بدون تغییر مورد استفاده قرار گرفت، آکرلیک اسید (AA) و پلی اتیلن گلیکول (PEG)، متیلن بیس آکریل آمید (MBA)، آمونیم پرسولفات (APS) بدون خالص‌سازی و به همان صورت از شرکت مرک و نانورس از نوع  $\text{Na}^+$  منت موریلونیت (Na-MMT) از شرکت Southern Clay(USA).

#### سنتز هیدروژل

مقدار ۲۰ میلی لیتر آب در یک بشر مجهز به همزن مکانیکی که در یک حمام با دمای ثابت شده قرار داشت، ریخته شد. سپس

آب اضافی نمونه‌ها پس از گذشت ۱۵ دقیقه خارج شدند. در این حالت، وزن هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی متورم به دست آمد. میزان تورم تعادلی (ES) هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی با فرمول زیر محاسبه می‌شود که  $W_1$  و  $W_2$  به ترتیب، وزن نمونه خشک و متورم است [۶].

$$ES = \frac{W_2 - W_1}{W_1}$$

اندازه‌گیری مقدار تورم هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی در محلول‌های نمکی متفاوت

برای اندازه‌گیری مقدار تورم یا جذب هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتزی در محلول‌های نمکی متفاوت، مانند روش یاد شده در مورد آب مقطر، مقدار ۰٫۱ گرم از هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی به طور جداگانه در محلول‌های نمکی  $\text{LiCl}$ ،  $\text{NaCl}$ ،  $\text{KCl}$ ،  $\text{RaCl}$ ،  $\text{CsCl}$ ،  $\text{MgCl}_2$ ،  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{SrCl}_2$ ،  $\text{BaCl}_2$ ،  $\text{AlCl}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{MgSO}_4$  و  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  با غلظت ۰٫۱ مولار قرار داده شد و مقدار تورم تعادلی به دست آمد. افزون بر این، ظرفیت تورم تعادلی هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی در غلظت‌های ۰٫۰۱، ۰٫۰۲، ۰٫۰۵، ۰٫۱، ۰٫۱۵، ۰٫۲ و ۰٫۲۵ مولار محلول‌های  $\text{NaCl}$ ،  $\text{CaCl}_2$  و  $\text{AlCl}_3$  نیز اندازه‌گیری شد [۷].

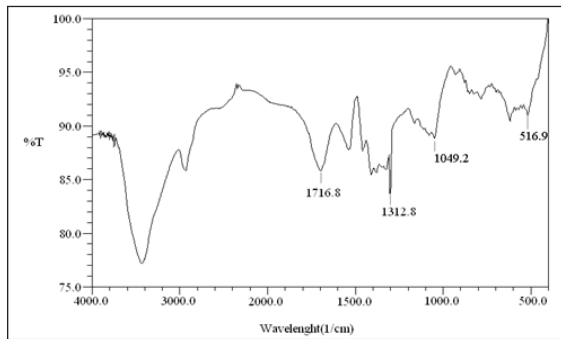
## نتیجه‌ها و بحث

مشخصات طیفی مربوط به هیدروژل نانوکامپوزیتی

به منظور تأیید ساختار شیمیایی هیدروژل از طیف FT-IR استفاده شد. شکل‌های ۱ و ۲ طیف FT-IR مربوط به کارائینان خالص و هیدروژل پایه کارائینان را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به کارائینان، پیک‌های موجود در ناحیه  $3400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های هیدروکسیل کارائینان است. پیک  $1238 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای استر سولفات، پیک‌های مشاهده شده در  $867$ ،  $920$  و  $1053 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوندهای D-گلاکتوز-۴-سولفات، ۳-۶-انیدرو-D-گلاکتوز و پیوندهای گلیکوزیدی موجود در زنجیره کارائینان است. در طیف مربوط به هیدروژل، پیک  $1698 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به کربونیل گروه کربوکسیلیک اسید موجود

شده قرار داشت ریخته شد، سپس مقدار معینی کارائینان به بشر افزوده و در دمای ثابت با همزن مکانیکی هم زده شد تا به صورت کامل حل شود. سپس مقدار معینی از مونت موریلونیت به بشر افزوده شد. در دو بشر جداگانه مقدارهای مشخصی از متیلن بیس آکریل آمید و آمونیم پرسولفات را در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و هم زده شد تا به طور کامل حل شوند. سپس محلول متیلن بیس آکریل آمید به بشر افزوده شد. سپس مقدارهای مشخصی از مونومرهای آکرلیک اسید و پلی‌اتیلن گلیکول به ظرف واکنش افزوده شد. پس از یک دقیقه برای شروع واکنش همسپارش رادیکالی محلول آمونیم پرسولفات افزوده شد. در همان دما ( $70^\circ \text{C}$ ) و همراه با همزدن (دور همزن ۶۰۰ دور در دقیقه) اجازه داده شد که واکنش همسپارش انجام و هیدروژل نانوکامپوزیتی تشکیل شود. سپس ظرف واکنش از حمام آب خارج و تا دمای محیط سرد شد. هیدروژل نانوکامپوزیتی تشکیل شده و مقدار مشخصی از سدیم هیدروکسید در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به داخل ظرف واکنش ریخته شد. سپس با همزن مکانیکی به مدت ۵ دقیقه هم زده شد تا گروه‌های اسیدی (آکرلیک اسید) خنثی شود. هیدروژل نانوکامپوزیتی به مدت ۱ ساعت ثابت باقی ماند تا واکنش خنثی شدن کامل شود. به منظور آب‌گیری، هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده در یک بشر حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر اتانول ریخته شد تا خشک شود. بعد از ۳ ساعت هیدروژل نانوکامپوزیتی خشک شده از اتانول خارج و به مدت دو روز در آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا به طور کامل خشک شود. هیدروژل نانوکامپوزیتی به دست آمده برای بررسی مقدار تورم آن در محلول‌های نمکی متفاوت و ویژگی‌های گرمایی، دور از نور و رطوبت نگهداری شد [۵].

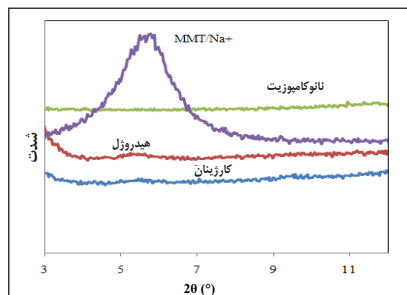
اندازه‌گیری میزان تورم هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی در آب برای اندازه‌گیری میزان تورم هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی مقدار ۰٫۱ گرم از نمونه‌ها به طور جداگانه در داخل یک بشر حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد. پس از ۳ ساعت هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی متورم، سپس نمونه‌ها بیرون آورده شدند.



شکل ۳- طیف FT-IR مربوط به هیدروژل نانوکامپوزیتی

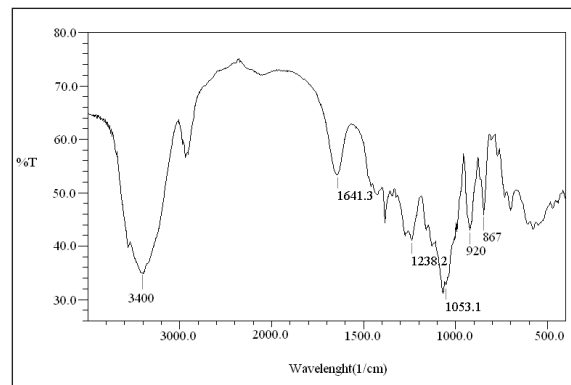
نتیجه‌های بررسی طیف سنجی پراش پرتو X

برای بررسی ساختار هیدروژل نانوکامپوزیتی و تعیین چگونگی توزیع و آرایش سیلیکات‌های لایه‌ای مونت موریلونیت در آن، از آزمون پراش پرتو X (XRD) در ناحیه ۳ تا ۱۲ بر حسب  $2\theta$  استفاده شد. شکل ۴ الگوهای XRD را برای کارازینان، هیدروژل، مونت موریلونیت و هیدروژل نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مونت موریلونیت استفاده شده دارای یک پیک در  $2\theta = 5.76^\circ$  است که بر این اساس فاصله صفحه‌های نانوخاک‌رس معادل  $15.4$  آنگستروم است. الگوی پراش پرتو X نانوکامپوزیت نشان از حذف این پیک و در عین حال گویای پراکنش کامل صفحه‌های نانوخاک‌رس در بستر هیدروژل و شکل‌گیری نانوکامپوزیتی از نوع پراکنش یکنواخت<sup>۱</sup> است. در هیدروژل نانوکامپوزیتی فاصله بین لایه‌ها زیاد، در نتیجه برهم‌کنش بین مونت موریلونیت و هیدروژل بیشتر از نیروهای واندروالسی بین لایه‌های سیلیکاتی می‌شود و به دلیل پخش لایه‌های سیلیکاتی در هیدروژل ساختار پراکنده تشکیل می‌شود [۹].

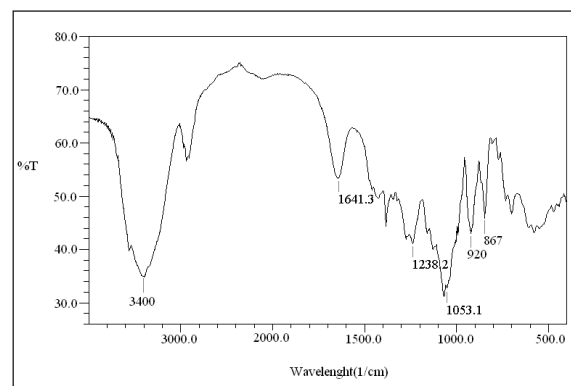


شکل ۴ الگوهای پراش پرتو X کارازینان، هیدروژل، مونت موریلونیت و هیدروژل نانوکامپوزیتی

روی زنجیره پلیمر است. پیک  $1546 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند  $\text{C}=\text{O}$  آنیون کربوکسیلات، پیک  $1450 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند  $\text{C}=\text{O}$  آنیون کربوکسیلات است. پیک مشاهده شده در  $1115 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}-\text{O}$  اتری تشکیل شده بر روی زنجیره پلیمر است. در شکل ۲ طیف هیدروژل نانوکامپوزیتی نشان داده شده است. پیک  $1716 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}=\text{O}$  گروه استر سیلیکات، پیک  $1312 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C}-\text{O}$  استر سیلیکات، پیک  $1049 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی پیوند  $\text{Si}-\text{O}$  استر سیلیکات است [۸].

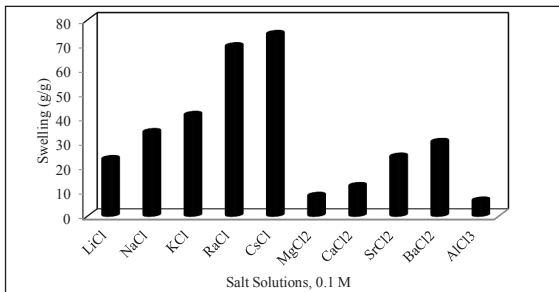


شکل ۱ طیف FT-IR مربوط به کارازینان خالص

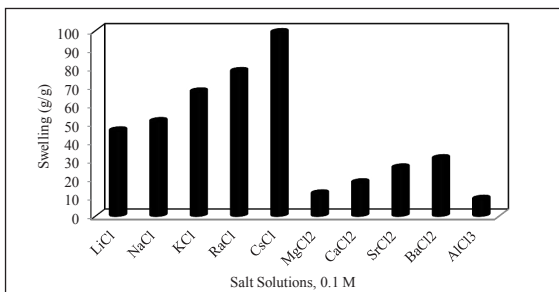


شکل ۲ طیف FT-IR مربوط به هیدروژل سنتز شده بر پایه کارازینان

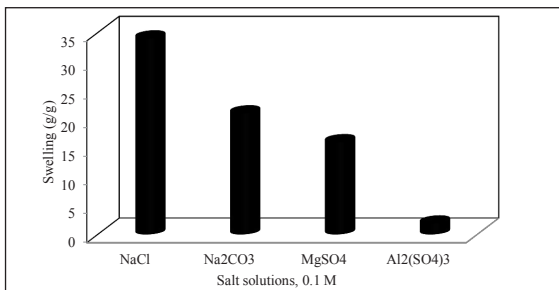
1. Exfoliated Delaminated



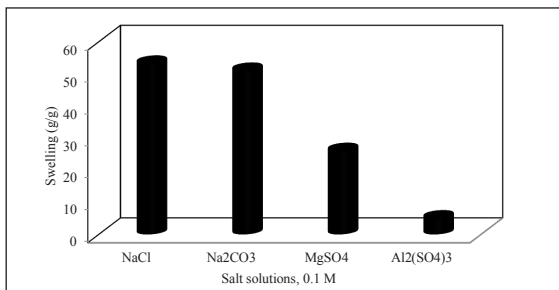
شکل ۷ ظرفیت تورم هیدروژل در محلول‌های نمکی متفاوت کلرید



شکل ۸ ظرفیت تورم هیدروژل نانو کامپوزیتی در محلول‌های نمکی متفاوت کلرید

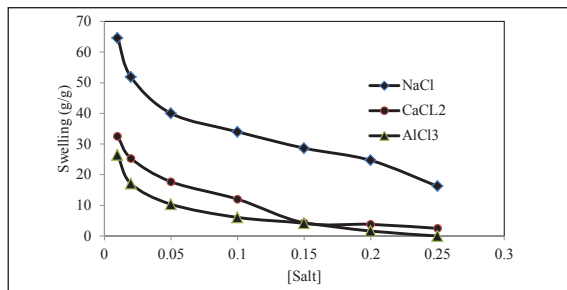


شکل ۹ اثر قدرت یونی محلول‌های نمکی روی ظرفیت تورم هیدروژل

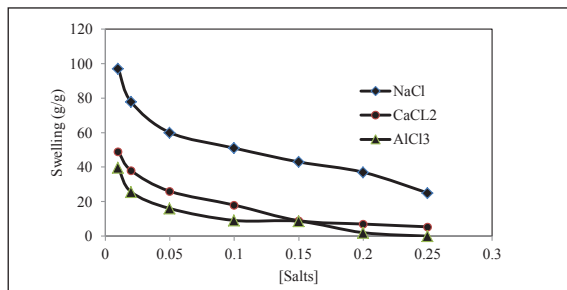


شکل ۱۰ اثر قدرت یونی محلول‌های نمکی روی ظرفیت تورم هیدروژل نانو کامپوزیتی

بررسی اثر حساسیت هیدروژل نانو کامپوزیتی به محلول‌های نمکی همان‌طور که در شکل‌های ۵ تا ۱۰ مشاهده می‌شود میزان تورم هیدروژل و هیدروژل نانو کامپوزیتی آنیونی سنتز شده، در محلول‌های نمکی متفاوت در قیاس با مقدار بیشینه اندازه‌گیری شده آن‌ها در آب مقطر به شدت کاهش می‌یابد. دلیل اصلی افت تورم در هیدروژل و هیدروژل نانو کامپوزیتی، به اثر هم‌پوشانی بار کاتیون‌ها نسبت داده می‌شود که سبب عدم برتری دافعه الکتروستاتیکی آنیون- آنیون می‌شود و در نتیجه، اختلاف فشار اسمزی به دست آمده از تفاوت غلظتی یون متحرک بین فاز ژلی و فاز آبی، کاهش می‌یابد. افزون بر این در مورد کاتیون‌های چند ظرفیتی، اثر بار کاتیون بر میزان تورم، مربوط به شبکه‌ای شدن یونی در سطح ذرات است که سبب کاهش فوق‌العاده در میزان جذب می‌شود. افزایش بار یونی محلول خارجی، باعث کاهش اختلاف فشار اسمزی مابین محلول خارجی و داخلی هیدروژل شده و مقدار تورم کاهش می‌یابد.



شکل ۵ اثر غلظت نمک بر میزان جذب آب هیدروژل



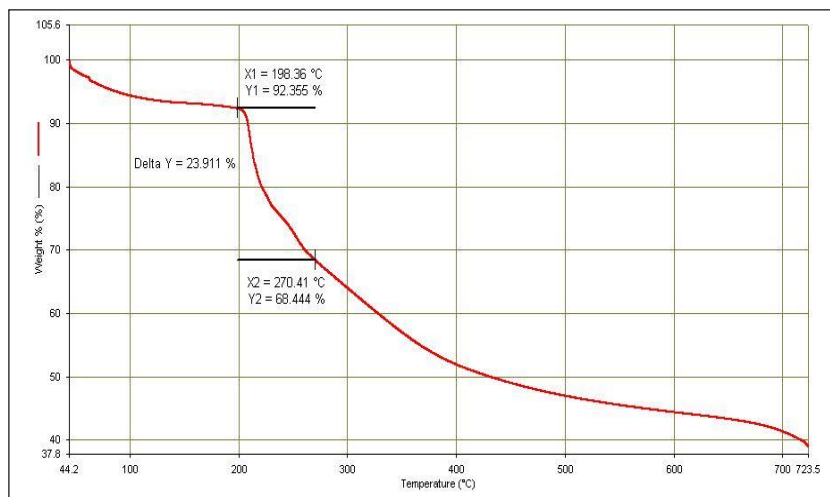
شکل ۶ اثر غلظت نمک بر میزان جذب آب هیدروژل نانو کامپوزیتی

۳۱٫۵٪ وزنی خود را از دست داده است و در دمای ۷۲۳٫۵ درجه سانتی گراد حدود ۳۹٪ وزنی کاراژینان باقی مانده است. برای بررسی مقاومت گرمایی هیدروژل سنتز شده دمای این ترکیب را از ۴۱٫۲ تا ۷۲۳٫۵ درجه سانتی گراد افزایش داده و دمانگاشت هیدروژل نشان می‌دهد که در دمای ۲۰۸٫۰ درجه سانتی گراد حدود ۱۱٪ وزنی، در دمای ۲۶۶٫۰ درجه سانتی گراد ۱۸٪ وزنی، در دمای ۴۰۷٫۹ درجه سانتی گراد حدود ۳۳٪ وزنی و در دمای ۵۰۱٫۰ درجه سانتی گراد حدود ۵۴٪ وزنی آن کاهش یافته است. در دمای ۷۲۳٫۵ درجه سانتی گراد حدود ۴۲٫۲٪ وزنی باقی مانده است. همچنین برای بررسی مقاومت گرمایی هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده دما را از ۲۵ تا ۷۲۲٫۹ درجه سانتی گراد افزایش داده شد. در اثر افزایش دما، در دمای ۲۳۴٫۳ درجه سانتی گراد حدود ۱۳٫۵٪ وزنی، در دمای ۲۸۲٫۴ درجه سانتی گراد حدود ۱۸٪ وزنی، در دمای ۴۰۶٫۹ درجه سانتی گراد حدود ۲۸٪ وزنی، در دمای ۴۱۵٫۳ درجه سانتی گراد حدود ۵۰٪ وزنی و در دمای ۴۹۹٫۰ درجه سانتی گراد حدود ۵۰٪ وزنی کاهش یافته است. در دمای ۷۲۲٫۹ درجه سانتی گراد حدود ۴۵٫۵٪ وزنی هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده باقی مانده است. همان طور که مشاهده می‌شود هیدروژل سنتز شده نسبت به کاراژینان خالص و هیدروژل نانوکامپوزیتی نسبت به هیدروژل از مقاومت گرمایی بالاتری در مقابل تجزیه گرمایی برخوردار است [۱۰].

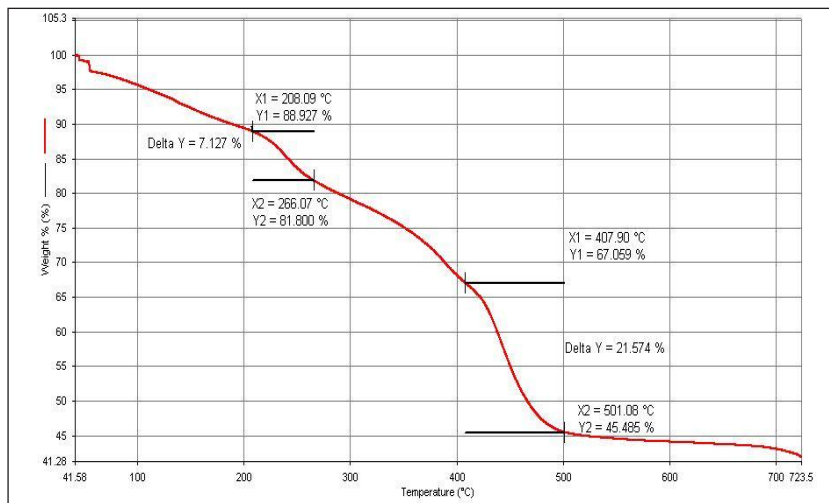
اما از طرفی بررسی‌های متفاوت نشان می‌دهد که مقدار تورم هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی، به شدت تحت اثر قدرت یونی محیط نیز قرار می‌گیرد به این ترتیب که با افزایش قدرت یونی محیط، مقدار جذب آب به شدت افت پیدا می‌کند نظریه‌های گوناگونی در این ارتباط بیان شده‌اند که این نظریه‌ها، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک را به تفاوت فشار اسمزی بین فاز ژلی و محیط اطراف ارتباط می‌دهند. فشار اسمزی، نیروی محرکه‌ای برای جذب آب در هیدروژل‌هاست. افزایش غلظت یون‌ها بین فاز ژلی و محیط آبی اطراف سبب کاهش حجم ژل می‌شود و در نتیجه ژل حالت چروکیده پیدا می‌کند و مقدار تورم کاهش می‌یابد. این اثر در واقع همان اثر هم‌پوشانی بار است [۷].

#### نتیجه‌های بررسی تجزیه گرمایی

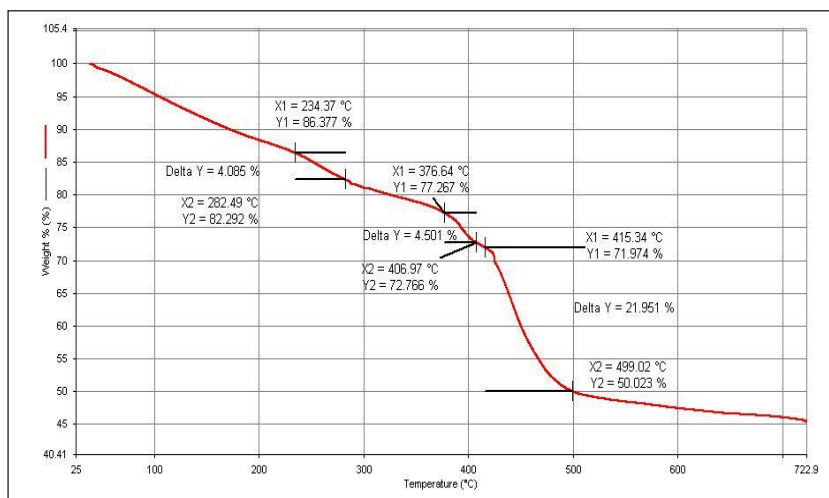
تجزیه گرمایی کاراژینان، هیدروژل و نانوکامپوزیت با استفاده از روش TGA مورد بررسی قرار گرفت که در شکل‌های ۱۱ تا ۱۳ آورده شده است. برای بررسی پایداری گرمایی کاراژینان دمای این ترکیب را از ۴۴٫۲ تا ۷۲۳٫۵ درجه سانتی گراد افزایش داده شد. با افزایش دما و انرژی، ساختار کاراژینان، هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی دچار شکستگی در طول زنجیره پلیمری می‌شود. نتیجه‌ها نشان داد که کاراژینان در دمای ۱۹۸٫۳ درجه سانتی گراد حدود ۸٪ وزنی و در دمای ۲۷۰٫۴ سانتی گراد حدود



شکل ۱۱ دمانگاشت TGA کاراژینان



شکل ۱۲ دمانگاشت TGA هیدروژل



شکل ۱۳ دمانگاشت TGA هیدروژل نانوکامپوزیتی

از دست دادن مواد فرار است و دارای تغییرات آنتالپی برابر با ۲۹۱ J/g است، دومین پیک مربوط به ذوب شدن هیدروژل است که دمای ذوب هیدروژل حدود ۱۹۳/۴ درجه سانتی‌گراد و دارای تغییرات آنتالپی برابر با ۱۷/۵ J/g است. سومین پیک گرم‌گیر مربوط به تجزیه شدن هیدروژل است که در دمای ۲۳۵ درجه سانتی‌گراد این اتفاق می‌افتد و دارای تغییرات آنتالپی برابر با ۲۱/۷ J/g است. در دمانگاشت هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده یک پیک گرم‌گیر در گستره دمایی ۵۰ تا ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که مربوط

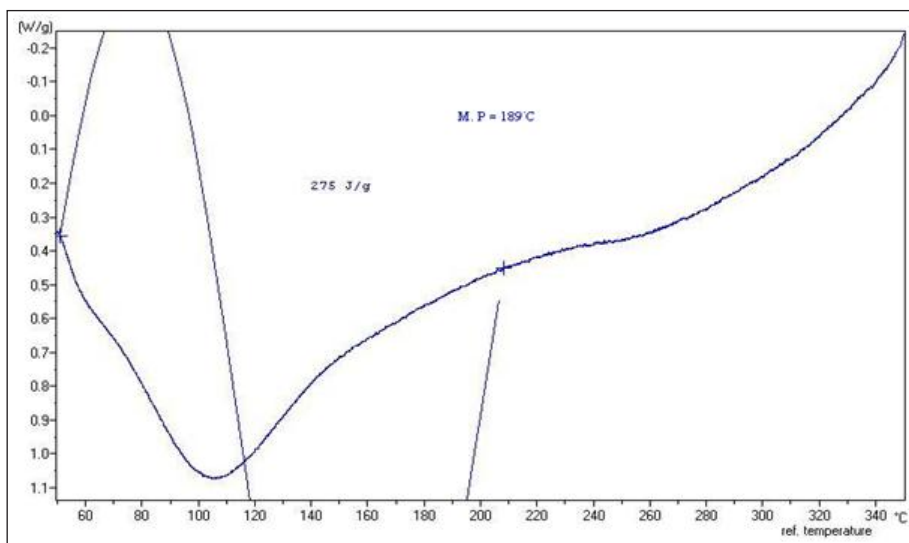
نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه گرمایی به روش DSC در شکل ۱۴ تا ۱۶ آورده شده است. در دمانگاشت کاراژینان فقط یک پیک گرم‌گیر در گستره دمایی بین ۵۰ تا ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که مربوط به از دست دادن مواد فرار مانند آب است. این پیک گرم‌گیر بوده و دارای تغییرات آنتالپی برابر با ۲۷۵ J/g است. دمای ذوب کاراژینان برابر با ۱۸۹ درجه سانتی‌گراد است. در دمانگاشت هیدروژل سنتز شده سه پیک گرم‌گیر دیده می‌شود که نخستین پیک در گستره دمایی ۵۰ تا ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به



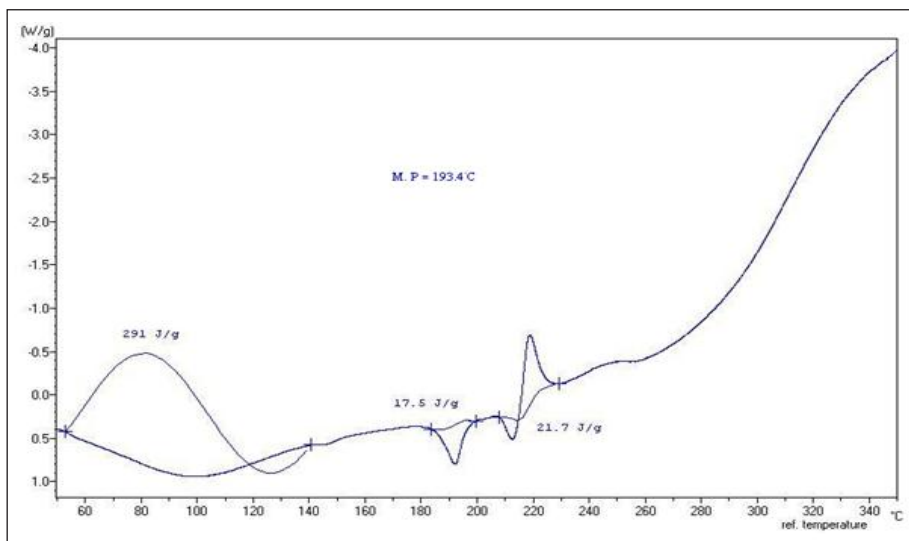
### نتیجه گیری

از همبپارش آکرلیک اسید و پلی اتیلن گلیکول بر روی کارازینان، هیدروژلی با توانایی جذب  $357 \text{ g/g}$  و با افزودن نانو خاکرس به هیدروژل سنتز شده، هیدروژل نانوکامپوزیتی با توانایی جذب آب  $369.2 \text{ g/g}$  به دست آمد. دلیل اصلی جذب آب

به از دست دادن مواد فرار یا به عبارتی تبخیر است و دارای تغییرات آنتالپی برابر با  $185 \text{ J/g}$  است. دمای ذوب هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده برابر با  $242.6$  درجه سانتی گراد است. همان طور که مشاهده می شود افزودن ذرات نانو کلای باعث افزایش نقطه ذوب و مقاومت در برابر تجزیه شدن هیدروژل نانوکامپوزیتی می شود [۱۱ و ۱۲].

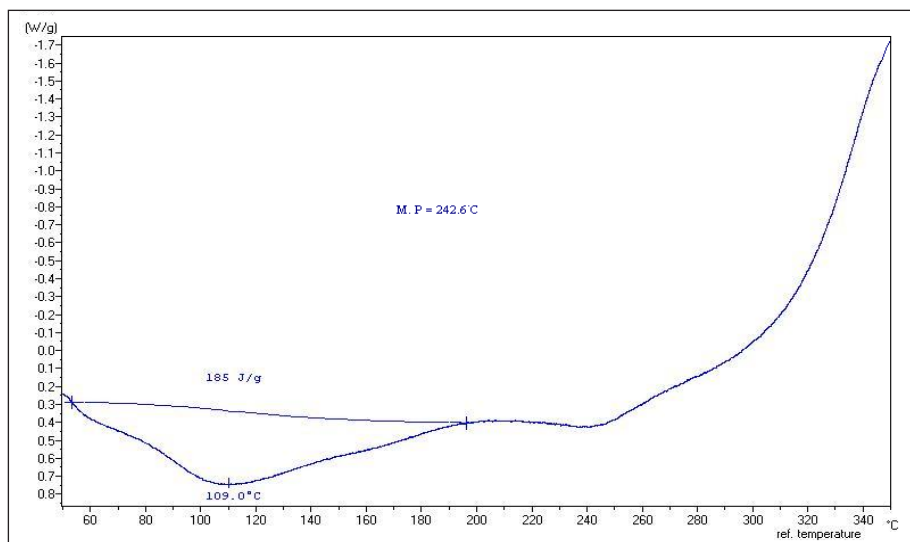


شکل ۱۴ دمانگاشت DSC کارازینان



شکل ۱۵ دمانگاشت DSC هیدروژل





شکل ۱۶ دمانگاشت DSC هیدروژل نانوکامپوزیتی

ارزشمندی در صنایع کشاورزی دارند. این پلیمرها خنثی و بی اثرند که مصرف آن‌ها در کشاورزی و محیط زیست خطری در پی ندارد و چندین سال در خاک دوام می‌آورند. هیدروژل نباید در معرض آفتاب و روی سطح خاک قرار بگیرد زیرا بر اثر تخریب نوری و گسستگی سریع زنجیرهای پلیمری ویژگی‌های جذبی خود را از دست می‌دهد بدین منظور برای افزایش مقاومت در برابر تخریب، تجزیه و حفظ ویژگی‌های تورمی هیدروژل از ذرات معدنی استفاده شد. هم‌چنین هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده قابلیت پاسخ‌گویی به عامل‌های یونی در محیط را داراست و گزینه مناسبی برای ساخت حسگرهای حساس به غلظت، جهت ره‌ایش کنترل شده کودهای شیمیایی در کشاورزی است.

### مراجع

[1] Sjostrom, E.; *Fundamental of Carbohydrate Chemistry and Wood Chemistry*, Academic, San Diego, 1981.

- [۲] ظهوریان مهر، م.ج؛ بسپارهای کربوهیدراتی، مجله شیمی، سال شانزدهم، شماره دوم، ۲۹-۲۱، ۱۳۸۲.
- [۳] مجموعه مقالات سومین دوره آموزشی و سمینار تخصصی کاربرد کشاورزی هیدروژل‌ها، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۶ آبان ۱۳۸۴.

بالای هیدروژل نانوکامپوزیتی نسبت به هیدروژل را می‌توان به آبدوست بودن خاک رس و سازگاری زیاد آن با خود هیدروژل که آبدوست است، ارتباط داد. مقدار جذب هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی در محلول‌های نمکی نسبت به آب به شدت کاهش می‌یابد. در مورد نمک‌هایی با کاتیون‌های یک ظرفیتی، اثر همپوشانی بار و در مورد نمک‌هایی با کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی، افزون بر این عامل، شبکه‌ای شدن یونی، افزایش قدرت یونی و شعاع کاتیون نیز موجب کاهش مقدار تورم هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی در محلول‌های نمکی می‌شود. از این رو می‌توان گفت هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده، هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی حساس نمک به‌شمار می‌آیند. همان‌طور که نتیجه‌های تجزیه گرمایی کاراژینان، هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی سنتز شده مقاومت خوبی در مقابل تجزیه گرمایی از خود نشان می‌دهند، به طوری که در دمایی حدود ۷۰۰ °C درصد به نسبت بالایی از وزن اولیه آن‌ها باقی‌ماند. نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه گرمایی به روش DSC نشان می‌دهد که با افزودن نانو خاک رس به هیدروژل دمای ذوب هیدروژل نانوکامپوزیتی افزایش می‌یابد. این هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی، کاربردهای

- [4] Kazanskii, K.S.; Adv. Polym. Sci., 104, 97-140, 1992.
- [5] Pourjavadi, A.; Hosseinzadeh, H.; Sadeghi, M.; Journal of Composite Materials; 41, 2057-5059, 2007.
- [6] Sadeghi, M.; Hosseinzadeh, H.; Turk. J. Chem., 34, 739-752, 2010.
- [7] Sadeghi, M.; Hosseinzadeh, H.; J. Chill. Chem., Soc., 55, 283, 2010.
- [8] Sadeghi, M.; Mohammadinasab, E.; Shafie, F.; Scientific Research and Essays, 7, 511-521, 2012.
- [9] Moore, D.M.; Reynolds, R.C.; X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford University, p.332, Press 1999.
- [10] Dodd, J.W.; Thermal Methods, John Wiley and Sons, 1987.
- [11] Smykatz, K.W.; Differential Thermal Analysis, Spring- Verlag, 487-493; 1994.
- [12] Brown, M.E.; Chapman, F.; Hall, A.; Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications, 78, 63-80, 1988.

## Thermal property study of carrageenan base nanocomposite hydrogel sensitive to ionic environments

M. Darabi<sup>1,\*</sup>, M. Sadeghi<sup>2</sup> and Z. Ali-Mardan<sup>3</sup>

1. MSc in Organic Chemistry, Secretary of Education Komeijan, Arak, Ostan Markazi, Iran
2. Associate Prof. of Polymer Chemistry, Faculty of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Ostan Markazi, Iran
3. MSc in Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Ostan Markazi, Iran

Received: January 2013, First Revised: March 2013, Second Revised: May 2013, Accepted: June 2013

**Abstract:** Superabsorbent nanocomposite was synthesized via copolymerization of acrylic acid (AA) and polyethylene glycol (PEG) onto carrageenan. The copolymerization reaction was carried out in aqueous medium and in the presence of ammonium persulfate (APS) as initiator, N, N'-methylene bisacrylamid (MBA) as cross linker and montmorillonite (MMT) as nano-clay. The superabsorbent nanocomposite structure was confirmed by FT-IR spectroscopy and X-ray diffraction. The swelling behavior of superabsorbent nanocomposite was also investigated in distilled water and various salt solutions. Thermal properties of synthesized superabsorbent nanocomposite were studied by using thermal gravimetric analysis, differential thermal gravimeter and differential scanning calorimeter. It was observed that the high thermal resistance of nanocomposite hydrogel and hydrogel carrageenan is high.

**Keywords:** Nanocomposite hydrogel, Initiator, Cross linker, Copolymerization, Thermal analysis