

Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose/Layered Double Hydroxide Bionanocomposites

Mehdi Yadollahi* and Sana Farhoudian

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz,

P.O. Box: 51666-16471, Tabriz,

Received: 3 January 2015, accepted: 19 May 2015

ABSTRACT

Co-precipitation method was employed for the intercalation of carboxymethyl cellulose (CMC) into layered double hydroxide (LDHs) sheets and preparation of CMC-LDH nanocomposites. CMC-LDH nanocomposites were synthesized by a reaction of basic solution of CMC with the mixed aqueous metallic salt solutions of M^{2+} ($M^{2+} = \text{Mg}$ and Ni)/ Al^{3+} ratio of 2. The structure and morphology of the synthesized CMC-LDH nanocomposites were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), transition electron microscope (TEM) and thermal gravimetric analysis (TGA). Furthermore, the swelling behavior of the nanocomposites was studied in aqueous solutions of various pH. The intercalation of carboxymethyl cellulose polymeric chains into the LDH sheets was confirmed by FTIR spectroscopy and XRD analysis. The interlayer distance of Mg-Al-CMC-LDH and Ni-Al-CMC-LDH nanocomposites was found to be 1.73 and 2.23 nm, respectively. The XRD patterns confirmed a multilayer arrangement of CMC polymeric chains between the LDH sheets. TEM analysis revealed a highly intercalated morphology for the nanocomposites, which was agreed with XRD data. Thermal gravimetric analysis showed a better thermal resistance of carboxymethyl cellulose in the presence of LDH sheets, especially for Mg-Al-CMC-LDH. Thermal stability of CMC in the nanocomposites increased for about 50 °C and 133 °C for Ni-Al-CMC-LDH and Mg-Al-CMC-LDH, respectively. The obtained nanocomposites revealed a pH-dependent swelling behavior. The swelling of the prepared nanocomposites increased slowly with increasing the pH from 2 to 10. However, their swelling ratio increased sharply in pH values above 10.

Keywords:

bionanocomposite,
carboxymethyl cellulose,
layered double hydroxide,
anionic clays,
layered structures

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yadollahi_mehdi@yahoo.com

سنتز و شناسایی زیست نانوکامپوزیت های کربوکسی متیل سلولوز- هیدروکسیدهای لایه ای دوگانه

مهدی یداللهی مقصودلو*، ثنا فرهودیان

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی، کد پستی ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶

دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۲۹

چکیده

در این مطالعه، روش هم‌رسوبی برای وارد کردن کربوکسی متیل سلولوز (CMC) به داخل هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه (LDH) و تهیه نانوکامپوزیت‌های میان‌لایه‌ای CMC-LDH استفاده شد. نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH از واکنش محلول‌های آبی مخلوط نمک‌های فلزات با نسبت Mg^{2+} یا Ni به Al^{3+} برابر ۲، با محلول بازی حاوی CMC سنتز شدند. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (SEM) و تجزیه گرمائزنی (TGA) بررسی شدند. همچنین، رفتار تورمی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در محلول‌های آبی با pH های مختلف بررسی شد. وارد شدن زنجیرهای پلیمری کربوکسی متیل سلولوز میان ورقه‌های هیدروکسیدهای لایه‌ای دوتایی با طیف‌سنجی FTIR و آزمون XRD تأیید شد. فاصله میان صفحه‌ها برای Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH به ترتیب مقادیر ۱/۷۳ و ۲/۲۳ nm به دست آمد که آرایش چندلایه‌ای CMC را درون فضاهای میان‌لایه‌ای هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه تأیید کرد. آزمون TEM شکل‌شناسی میان‌لایه‌ای شده را برای نانوکامپوزیت‌ها نشان داد که با نتایج حاصل از XRD تطابق کامل داشت. بررسی تخریب گرمایی کربوکسی متیل سلولوز و نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH با آزمون تجزیه گرمائزنی، مقاومت گرمایی بهتر را برای CMC با وجود ورقه‌های LDH نشان داد. پایداری گرمایی CMC در نانوکامپوزیت‌ها در حدود ۵۰ و ۱۳۳°C برای Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH افزایش یافت. نانوکامپوزیت‌های به دست آمده رفتار تورمی وابسته به pH را نشان دادند. مقدار تورم نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با ازدیاد pH از ۲ تا ۱۰ به آرامی افزایش یافت و در pH های بیش از ۱۰ افزایش شدیدی نشان داد.

واژه‌های کلیدی

زیست نانوکامپوزیت،
کربوکسی متیل سلولوز،
هیدروکسید لایه‌ای دوگانه،
خاک رس آنبونی،
ساختارهای لایه‌ای

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
yadollahi_mehdi@yahoo.com

مقدمه

نانوکامپوزیت‌های بر پایه زیست‌پلیمرها (زیست‌نانوکامپوزیت‌ها) دسته‌ای از کامپوزیت‌های در حال رشد و ظهور هستند که از ترکیب پلیمر طبیعی و نانوذرات آلی یا معدنی ایجاد می‌شوند. این نانوکامپوزیت‌ها توجه بسیاری را در پزشکی و به‌عنوان مواد دوستدار طبیعت به خود جلب کرده‌اند که به دلیل خواص شایان توجه این ترکیبات مانند زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری است [۱]. در میان مواد معدنی خاک‌های رس کاتیونی مانند اسمکتیت‌ها توجه بسیاری را به خود معطوف داشته‌اند که دلیل آن را می‌توان در خواص منحصر به فردی مانند استحکام، سفتی و پایداری ابعادی موجود در آنها جست‌وجو کرد. این نانوکامپوزیت‌ها خواص منحصر به فردی دارند که معمولاً با میکروسکوپ‌های معمولی قابل مشاهده نیست. خواص مزبور به توزیع خاک‌رس در ابعاد نانومتر در ماتریس پلیمری مربوط است [۲]. در حال حاضر، اکثر کارهای پژوهشی روی خاک‌های رس کاتیونی مانند سامانه‌های مونت‌موریلونیت پایه‌گذاری شده‌اند و سامانه‌های هیدروکسیدهای لایه‌ای دوتایی (LDH) در مقالات کمتر گزارش شده است.

در سال‌های اخیر LDHها که خاک‌های آنیونی نیز نامیده می‌شوند و محصولات میان‌لایه‌ای شده آنها به‌عنوان کاتالیزور، تبادلگرهای یونی، میزبان‌های نوری، پیش‌ماده‌های سرامیکی و در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳]. برخلاف خاک‌های رس کاتیونی، ساختار LDHها از ورقه‌های شبه‌بروسیت $[M(OH)_2]$ که هم حاوی کاتیون‌های دوظرفیتی و هم سه‌ظرفیتی بوده تشکیل شده است که به ایجاد ورقه‌های با بار مثبت منجر می‌شود و با آنیون‌هایی خنثی می‌شود که در فضاها میان‌لایه‌ای پر شده‌اند. فرمول عمومی LDH به شکل $M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot YH_2O$ نوشته می‌شود که M^{II} یک یون فلزی دوظرفیتی مانند Ca^{2+} ، Mg^{2+} یا Zn^{2+} است، M^{III} نیز یون فلزی سه‌ظرفیتی مانند Fe^{3+} ، Cr^{3+} یا Al^{3+} یا Co^{3+} بوده و A^{n-} آنیونی مانند Cl^- ، CO_3^{2-} یا NO_3^- است [۴]. سنتز آسان، تنوع و انعطاف‌پذیری در ترکیب، زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری، LDHها را در زمره مواد قابل توجه برای تهیه نانوکامپوزیت‌های زیستی و سایر انواع هیبریدها و مواد زیستی قرار می‌دهد [۱، ۵]. به‌تازگی تعداد زیادی از پلیمرهای زیستی مانند کازئین [۶]، نشاسته [۷، ۸]، آلژینات [۹] و پکتین [۱۰] به‌طور موفقیت‌آمیزی به روش‌هایی مانند تبادل یون، هم‌رسوبی، ورقه‌ای کردن و تجمع دوباره و بازسازی به داخل فاز LDH میان‌لایه‌ای شده‌اند. روش هم‌رسوبی باعث تولید نانوکامپوزیت‌های تک‌فازی می‌شود که پلیمرهایی با وزن‌های مولکولی زیاد را می‌توان در میان لایه‌ها قرار داد [۱۱].

کربوکسی متیل سلولوز (CMC) نوع آنیونی محلول در آب از سلولوز است که با وارد کردن گروه‌های CH_2COOH به داخل زنجیر مولکولی سلولوز به دست می‌آید. این ماده به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد مانند گرانروی زیاد، شفافیت، آبدوستی، سمی نبودن، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و قابلیت زیاد تشکیل فیلم، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. CMC به‌طور گسترده برای کاربردهایی مانند انتقال دارو، چاپ پارچه، صنعت کاغذ، شوینده‌ها و مواد خوراکی استفاده می‌شود [۱۲، ۱۳]. هم‌اکنون توجه بسیاری نسبت به تهیه نانوکامپوزیت‌های هیبریدی بر پایه CMC ایجاد شده است. نانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولوز با نانوذرات مختلف مانند کمپلکس‌های مس [۱۴]، نانوذرات نقره [۱۵]، نانوبلور سلولوز [۱۶]، هیدروکسی آپاتیت [۱۷] و اکسید آهن [۱۸] تهیه و بررسی شدند.

تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری از خاک‌های رس نیازمند اصلاح سطح و خاک‌های رس با مولکول‌های کوچک آلی و افزایش فاصله میان صفحه‌های آنها و استفاده از دستگاه‌هایی با نیروی برشی زیاد و امواج فراصوت برای پراکنش مناسب نانوذرات در زمینه پلیمری است. با توجه به مطالب گفته شده، در این مطالعه سعی شد تا زیست‌نانوکامپوزیت‌های کربوکسی متیل سلولوز با استفاده از روشی آسان و بدون نیاز به مراحل اصلاح سطحی نانوذرات تهیه شوند. بدین منظور، زنجیرهای پلیمری CMC به روش هم‌رسوبی به داخل ورق‌های $Mg-Al-LDH$ و $Ni-Al-LDH$ میان‌لایه‌ای وارد شدند. محصولات به روش‌های XRD، FITR، TGA و شناسایی شدند. افزون بر این، رفتار ترمی آنها هم در pHهای مختلف بررسی شده است.

تجربی

مواد

سدیم کربوکسی متیل سلولوز با درجه استخلاف ۰/۵۵-۱/۰ و گرانروی ۱۵۰۰۰ mPa.s (۱٪ در آب ۲۵°C) از شرکت Nippon Paper ژاپن تهیه شد. منیزیم نیترات، آلومینیم نیترات، نیکل نیترات و سدیم هیدروکسید از Merck آلمان استفاده شد. تمام مواد شیمیایی همان‌طور که خریداری شدند، بدون هیچ خالص‌سازی استفاده شدند. از آب مقطر دوبار تقطیر در این مطالعه استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه LDHها

تمام LDHها ($Mg-Al-LDH$ و $Ni-Al-LDH$) به روش هم‌رسوبی

تهیه شدند. ابتدا، ۵۰ mL محلول آبی حاوی ۳۳/۵ mmol از نمک

نیترات فلز دوظرفیتی Mg یا Ni و ۱۶/۵ mmol آلومینیم نیترات تهیه شد. سپس، ۵۰ mL محلول سدیم هیدروکسید ۲ مولار قطره قطره و با سرعت هم خوردن ثابت، تحت گاز نیتروژن به محلول نمک فلزات اضافه شد که به تشکیل رسوب سفید منجر شد. سپس، محلول حاصل به مدت ۲۴ h در ۹۵°C نگه داری شد در شرایطی که pH محلول با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید ۲ مولار بین ۹-۱۰ تثبیت شده بود. پس از آن، مواد رسوب کرده در دستگاه مرکزگریز قرار گرفت و چند مرتبه با آب مقطر دوبار تقطیر شسته شد. در نهایت، در دمای ۵۰°C تحت خلأ برای ۲۴ h خشک شد.

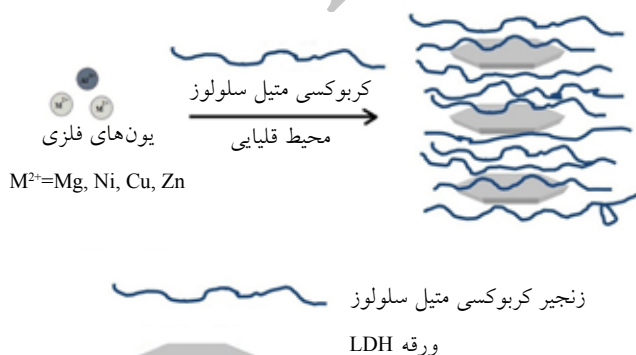
$$\text{درصد تورم} = \frac{(W_2 - W_1) \times 100}{W_1} \quad (1)$$

W_1 و W_2 به ترتیب وزن اولیه نمونه و وزن آن پس از جذب آب به مدت ۵۰۰ min است.

نتایج و بحث

تشکیل نانوکامپوزیت های CMC-LDH

هم رسوبی روشی مفید برای میان لایه ای کردن پلیمرهای آنیونی با وزن مولکولی زیاد در میان لایه های LDH است. شکل ۱ تشکیل نانوکامپوزیت های CMC-LDH را با روش هم رسوبی نشان می دهد. هنگامی که محلول آبی مخلوط نمک های فلزی M^{2+}/Al^{3+} یا Ni درون محلول بازی CMC قرار می گیرد، صفحه های LDH به سرعت تشکیل می شوند. زنجیرهای پلیمری CMC در میان صفحه های LDH میان لایه ای شده و نانوکامپوزیت های CMC-LDH تشکیل می شوند. تشکیل نانوکامپوزیت های CMC-LDH به دلیل برهم کنش های الکتروستاتیکی میان زنجیرهای با بار منفی CMC با صفحه ها با بار مثبت LDH است. در نتیجه، صفحه های LDH به عنوان اتصال دهنده های عرضی معدنی عمل کرده، به تبدیل CMC



شکل ۱- تشکیل نانوکامپوزیت های CMC-LDH به روش هم رسوبی.

تهیه شدند. ابتدا، ۵۰ mL محلول آبی حاوی ۳۳/۵ mmol از نمک نیترات فلز دوظرفیتی Mg یا Ni و ۱۶/۵ mmol آلومینیم نیترات تهیه شد. سپس، ۵۰ mL محلول سدیم هیدروکسید ۲ مولار قطره قطره و با سرعت هم خوردن ثابت، تحت گاز نیتروژن به محلول نمک فلزات اضافه شد که به تشکیل رسوب سفید منجر شد. سپس، محلول حاصل به مدت ۲۴ h در ۹۵°C نگه داری شد در شرایطی که pH محلول با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید ۲ مولار بین ۹-۱۰ تثبیت شده بود. پس از آن، مواد رسوب کرده در دستگاه مرکزگریز قرار گرفت و چند مرتبه با آب مقطر دوبار تقطیر شسته شد. در نهایت، در دمای ۵۰°C تحت خلأ برای ۲۴ h خشک شد.

تهیه نانوکامپوزیت های CMC-LDH

نانوکامپوزیت های CMC-LDH با واکنش محلول های آبی مخلوط نمک های فلزات با محلول بازی پلیمر حل شده سنتز شدند. تمام نانوکامپوزیت ها با نسبت M^{2+}/Mg یا Ni به Al^{3+} برابر ۲ تهیه شدند. ابتدا در بالنی سه دهانه g ۱/۵ از CMC در ۳۰۰ mL آب مقطر دوبار تقطیر حل شد. سپس، pH محلول CMC تهیه شده با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید ۲ مولار بین ۹-۱۰ تثبیت شد. در ظرفی جداگانه ۱۰ mmol نمک نیترات فلز دوظرفیتی Mg یا Ni و ۵ mmol آلومینیم نیترات در ۱۵۰ mL آب دوبار تقطیر شده حل شد. این محلول قطره قطره به محلول CMC با شدت همزدن ثابت و تحت جریان گاز نیتروژن اضافه شد. pH محلول نهایی حدود ۹-۱۰ نگه داری و کنترل شد. محلول آبی به دست آمده به مدت ۲۴ h در مایع مادر در ۹۵°C همزده شد. سپس، مواد رسوب کرده درون دستگاه مرکزگریز قرار گرفت و چند مرتبه با آب مقطر دوبار تقطیر شسته شده و در نهایت در دمای ۵۰°C تحت خلأ به مدت ۲۴ h خشک شد.

آزمون های شناسایی

طیف زیرقرمز با طیف سنج FTIR مدل Agvinox 55 ساخت شرکت Bruker آلمان در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ به شکل قرص KBr گرفته شد. الگوی پراش پرتو X نمونه ها به کمک پراش سنج Siemens با تابش Cu-ka در ولتاژ ۳۵ kV و محدوده پویش ۲θ برابر ۷۰-۲ ثبت شد. همه نمونه های بررسی شده به حالت پودر بودند. فاصله میان صفحه ها از معادله Bragg با در نظر گرفتن λ برابر با ۰/۱۵۴ nm محاسبه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با دستگاه TEM مدل LEO 906E در ولتاژ ۸۰ kV تهیه شد. تجزیه گرمای (TGA) با تجزیه گرمایی مدل TGA-PL و زیر جو نیتروژن از دمای محیط تا ۸۰۰°C با سرعت گرمادهی

محلول در آب به ژل نامحلول منجر می شوند.

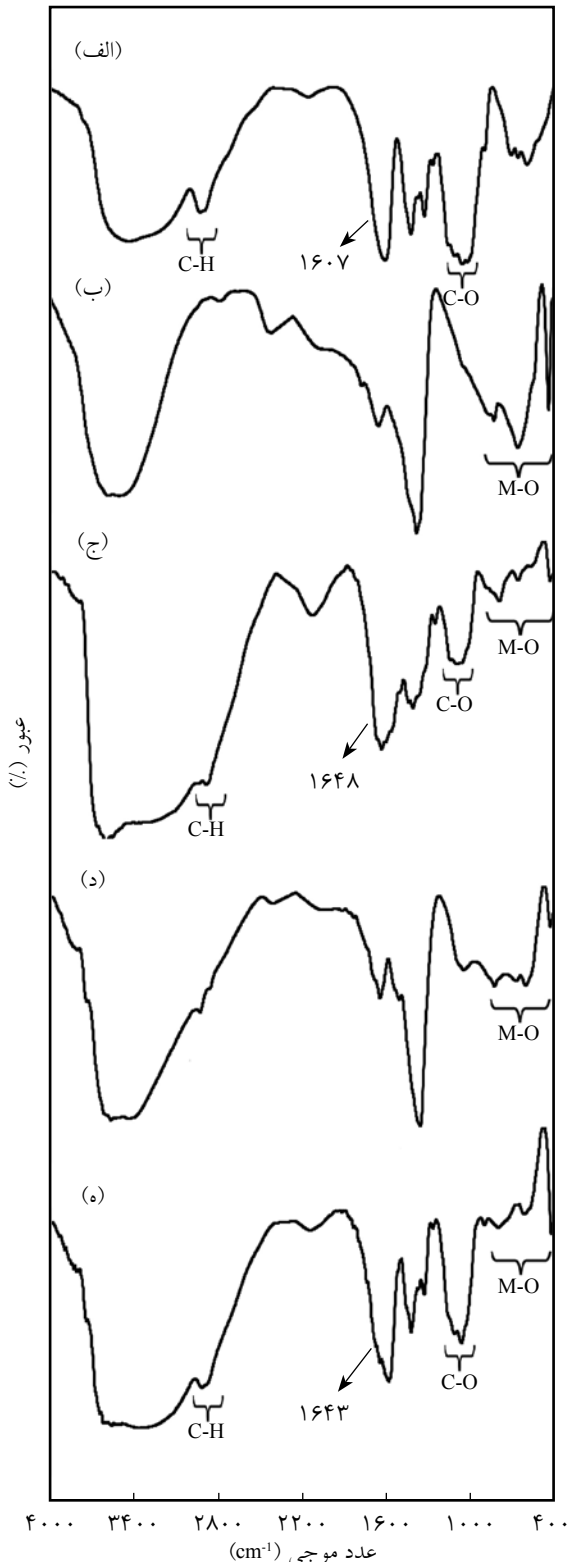
طیف سنجی FTIR

شکل ۲ طیف FTIR برای Na-CMC خالص، LDH واکنش نداده و نانوکامپوزیت های CMC-LDH مربوط را نشان می دهد. طیف FTIR نانوکامپوزیت CMC-LDH دو نوع پیک جذب را نشان می دهد. یکی مربوط به CMC میان لایه ای شده و دیگری مربوط به ورقه های LDH میزبان است. طیف FTIR سدیم کربوکسی متیل سلولوز پیک پهنی را در 3420 cm^{-1} نشان می دهد، که مربوط به ارتعاش های کششی گروه های -OH و پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی است. پیک مربوط به ارتعاش های کششی پیوند C-H در 2913 cm^{-1} ظاهر شده است. پیک های موجود در حدود 1422 و 1607 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های کششی متقارن و نامتقارن گروه های کربوکسیلات است. پیک های جذبی میان 1000 و 1300 cm^{-1} به ارتعاش های کششی پیوند C-O روی پیکره پیوندی نسبت داده می شود [۷]. این پیک های ارتعاشی در طیف نانوکامپوزیت CMC-LDH هم مشاهده شده اند، اما پیک های مربوط به ارتعاش های کششی نامتقارن گروه های کربوکسیلات به سمت عدد موجی بزرگ تر تغییر مکان داده اند که دلیل آن را می توان به تداخل های قوی با یون های فلزی نسبت داد [۲۰]. در مقایسه با طیف زیرقرمز Na-CMC، پیک های جدیدی در طیف CMC-LDH در ناحیه $800-400 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است که می توان آنها را به ارتعاش های پیوندی ورقه های LDH نسبت داد که ناشی از پیوندهای M-O و $(O-M-OM = \text{Mg, Ni, Al})$ است [۲۱].

الگوی XRD

مقایسه الگوی XRD مربوط به LDH های خالص (Ni-Al-LDH، Mg-Al-LDH) و LDH های با CMC میان لایه ای شده Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH در محدوده 2θ برابر $7.0-2.0^\circ$ در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک پراش اصلی Ni-Al-LDH و Mg-Al-LDH که ترتیب در 2θ برابر با $10/26^\circ$ و $10/84^\circ$ به دست می آید، به صفحه d_{003} نسبت داده می شود. این پیک ها تشکیل ساختار لایه ای LDH ها را تأیید می کند [۱۱].

فاصله صفحه ها برای Ni-Al-LDH و Mg-Al-LDH با استفاده از معادله براگ به ترتیب 0.872 nm و 0.816 nm محاسبه شد. پیک های پراش اصلی برای نانوکامپوزیت های Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH در مقادیر 2θ برابر با $5/10^\circ$ و $3/96^\circ$ ظاهر شد. فاصله صفحه d_{003} برای Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH



شکل ۲- طیف FTIR: (الف) Na-CMC خالص، (ب) Mg-Al-LDH، (ج) Mg-Al-CMC-LDH، (د) Ni-Al-LDH و (ه) Ni-Al-CMC-LDH

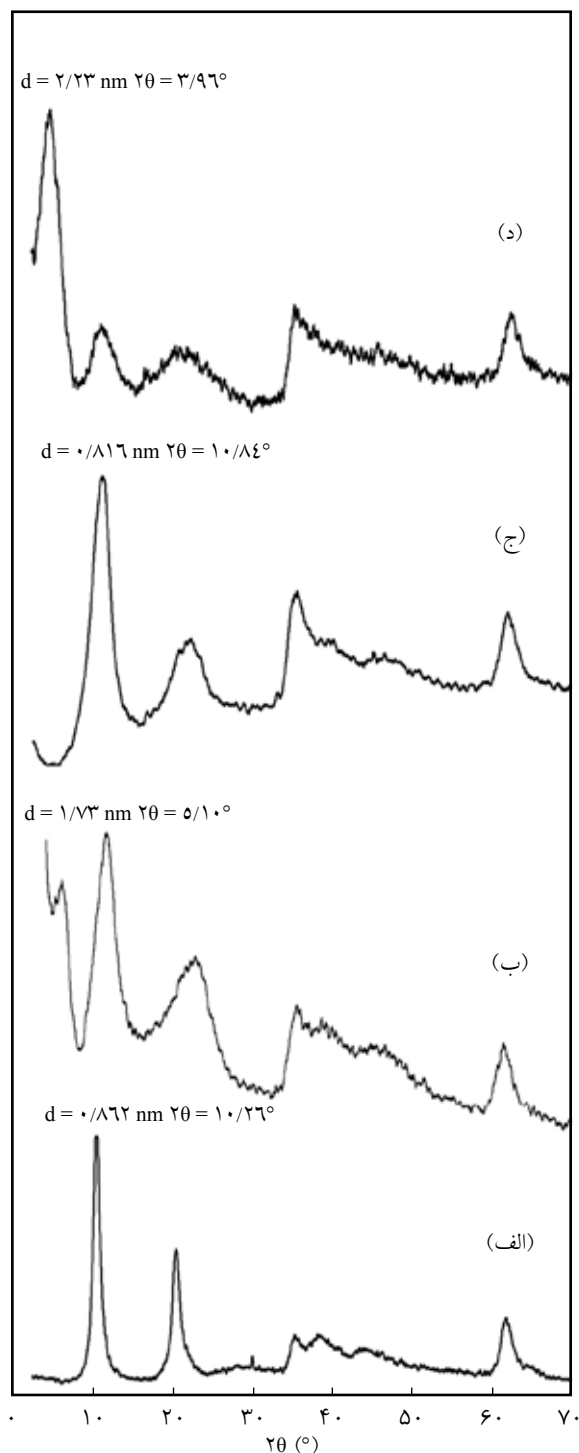
نانوکامپوزیت‌های $Mg-Al-CMC-LDH$ و $Ni-Al-CMC-LDH$ به ترتیب $1/25$ و $1/75$ تخمین زده می‌شود. با در نظر گرفتن $0/40$ nm برای اندازه حلقه گلوکوز در مولکول سلولوز [۲۳]، شکل میان‌لایه‌ای می‌تواند آرایشی چندلایه‌ای از CMC در میان ورقه‌های LDH باشد. فاصله میان‌لایه‌ای $Ni-Al-CMC-LDH$ از فاصله میان‌لایه‌ای موجود در $Mg-Al-CMC-LDH$ بیشتر است که نشان‌دهنده وارد شدن زنجیرهای CMC بیشتر در $Ni-Al-CMC-LDH$ نسبت به $Mg-Al-CMC-LDH$ است.

میکروسکوپی TEM

اگر چه XRD روشی قدرتمند و ضروری برای بررسی میکروساختار در نانوکامپوزیت‌هاست، TEM نیز به‌عنوان بهترین وسیله برای بررسی شکل‌شناسی و نشان‌دادن مقدار میان‌لایه‌ای شدن یا ورقه‌ای شدن پرکننده در نانوکامپوزیت‌ها به‌شمار می‌آید. شکل ۴ ریزنگارهای زمینه روشن برای LDH‌های میان‌لایه‌ای شده با کربوکسی متیل سلولوز ($Mg-Al-CMC-LDH$ و $Ni-Al-CMC-LDH$) را در بزرگ‌نمایی کم (سمت چپ) و بزرگ‌نمایی زیاد (سمت راست) نشان می‌دهد. مناطق تیره LDH‌ها و مناطق طوسی رنگ ماتریس CMC را نشان می‌دهد. بررسی TEM نانوکامپوزیت‌های $CMC-LDH$ شکل‌شناسی پیچیده را برای ذرات پخش شده LDH نشان می‌دهد. ماهیت میان‌لایه‌ای شده نانوکامپوزیت‌ها از تصاویر TEM مشخص است. چنین ذراتی همیشه تقارن ضعیفی را در منظر بلورشناسی نشان می‌دهند که تأییدکننده و توضیح‌دهنده ضعیف و پهن شدن پیک‌های با مرتبه بیشتر در طیف XRD است. نتایج TEM با XRD در توافق بوده و علت تغییر مکان پیک در الگوی XRD را برای نانوکامپوزیت‌های $CMC-LDH$ شرح می‌دهد. افزون بر ساختار میان‌لایه‌ای شده بعضی لایه‌های ورقه‌ای شده LDH هم در شکل دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، بعضی نقاط سیاه که مربوط به تجمع لایه‌های LDH است، وجود ساختارهای غیرمیان‌لایه‌ای را نیز تأیید می‌کنند. شکل فقط منطقه‌ای کوچک از تجمع لایه‌های LDH را برای $Ni-Al-CMC-LDH$ نشان می‌دهد، در حالی که مناطق بزرگ‌تری از بخش‌های تجمع یافته در نانوکامپوزیت $Mg-Al-CMC-LDH$ دیده می‌شود. به‌طور خلاصه می‌توان گفت، شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های $CMC-LDH$ از مناطق میان‌لایه‌ای شده با درجه زیاد در کنار ناحیه‌هایی با لایه‌های ورقه‌ای شده و ناحیه‌های تجمع یافته تشکیل شده است.

تجزیه گرمائوزنی (TGA)

دمانگاشت‌های مربوط به $Na-CMC$ خالص، $Mg-Al-CMC-LDH$ و



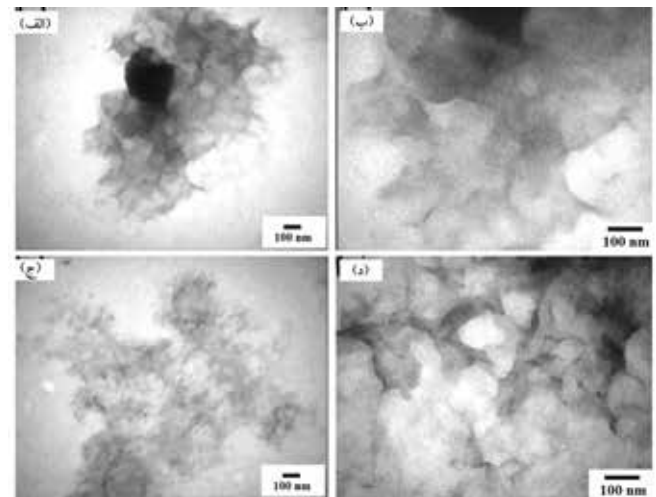
شکل ۳- الگوی XRD: (الف) $Mg-Al-LDH$ ، (ب) $Mg-Al-CMC-LDH$ ، (ج) $Ni-Al-LDH$ و (د) $Ni-Al-CMC-LDH$.

به ترتیب $1/73$ و $2/23$ محاسبه شد. افزایش فاصله صفحه‌ها، وارد شدن کربوکسی متیل سلولوز را میان ورقه‌های LDH تأیید می‌کند. با توجه به اینکه در منابع علمی ضخامت هر ورقه LDH حدود $0/48$ nm گزارش شده است [۲۲]، فاصله میان‌لایه‌ای (Δd) برای

می شود. برای هر دو نانوکامپوزیت CMC-LDH کاهش وزن در حدود ۵٪ در دمای ۲۰۰°C (مرحله اول) دیده می شود که مربوط به آبی است که به طور فیزیکی جذب شده است. مرحله کاهش وزن دوم ۲۱٪ برای نانوکامپوزیت Mg-Al-CMC-LDH و ۱۳٪ برای Ni-Al-CMC-LDH به ترتیب حدود ۲۰۰°C تا ۳۰۰°C و ۲۰۰°C تا ۳۶۰°C برای Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH مشاهده شد. این مرحله به هیدروکسیل زدایی از ورقه های LDH و نیز تخریب نسبی CMC نسبت داده شد. مرحله تخریب بعدی ۳۰٪ برای Mg-Al-CMC-LDH و ۴۶٪ برای Ni-Al-CMC-LDH تا ۶۰۰°C با پیک های پیشینه تخریب در ۳۴۲°C برای Ni-Al-CMC-LDH و ۴۲۵°C برای Mg-Al-CMC-LDH به احتراق CMC های میان لایه ای شده مربوط می شود. با مقایسه پیشینه دمای تخریب CMC (۲۹۲°C) با نانوکامپوزیت های CMC-LDH، ۳۴۲°C برای Ni-Al-CMC-LDH و ۴۲۵°C برای Mg-Al-CMC-LDH به وضوح مشخص می شود که پایداری گرمایی CMC در نانوکامپوزیت ها در حدود ۵۰°C و ۱۳۳°C برای Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH افزایش یافته است. چنین بهبودهایی برای پایداری گرمایی CMC در نانوکامپوزیت ها می تواند به خواص عایق کنندگی و اثر سدگری یا ممانعتی لایه های LDH نسبت داده شود [۲۵]. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، Mg-Al-CMC-LDH پایداری گرمایی بیشتری نسبت به Ni-Al-CMC-LDH نشان می دهد. این موضوع را می توان به پایداری گرمایی بیشتر Mg-Al-LDH در مقایسه با Ni-Al-CMC-LDH نسبت داد [۲۶]. مقادیر زغال باقی مانده نهایی در دمای ۸۰۰°C برای Mg-Al-CMC-LDH، Na-CMC، Ni-Al-CMC-LDH و ۳۴، ۹ و ۳۲٪ به دست آمد. با در نظر گرفتن مقدار حدود ۵٪ رطوبت جذب شده برای نانوکامپوزیت ها، درصد وزنی کربوکسی متیل سلولوز میان لایه ای شده برای Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH به ترتیب مقادیر ۶۱ و ۳۲٪ محاسبه شد.

خواص تورمی

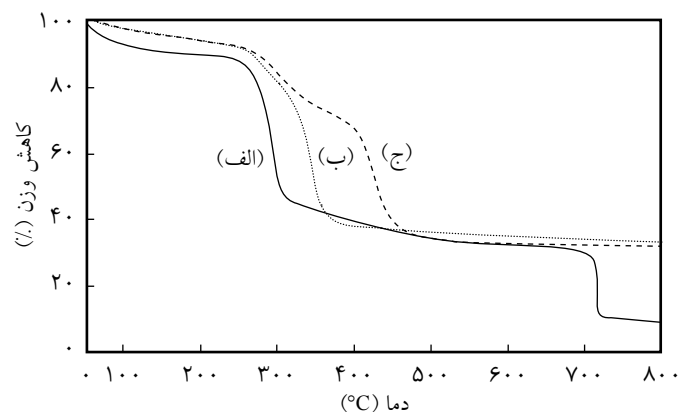
نانوکامپوزیت های CMC-LDH به دلیل وجود برهم کنش های قوی الکتروستاتیکی میان لایه های با بار مثبت LDH و بار منفی گروه های CO_2^- روی زنجیرهای پلیمری CMC میان لایه ای شده محلول در آب نیستند. بنابراین، LDH ها به عنوان اتصال دهنده های عرضی معدنی در نانوکامپوزیت های CMC-LDH عمل می کنند. رفتار تورمی نانوکامپوزیت های CMC-LDH در مقادیر pH های ۱۲-۲ در دمای محیط مطالعه شد (شکل ۶). همان طور که در شکل ۶ هم نشان داده شده است، تورم نانوکامپوزیت ها به آهستگی با افزایش pH از



شکل ۴- تصاویر TEM (الف) و (ب) Mg-Al-CMC-LDH و (ج) و (د) Ni-Al-CMC-LDH در بزرگنمایی کم ($\times 20000$) تصاویر سمت چپ و زیاد ($\times 60000$) تصاویر سمت راست.

Ni-Al-CMC-LDH در شکل ۵ نشان داده شده اند. تخریب چهار مرحله ای برای Na-CMC مشاهده می شود. کاهش وزن در مقادیر دمای کمتر از ۲۰۰°C (مرحله اول، در حدود ۱۰٪) به تبخیر شدن رطوبت جذب شده مربوط است. کاهش وزن از دمای حدود ۲۰۰°C تا ۶۰۰°C، با پیشینه پیک تخریب در ۲۹۲°C (مرحله دوم، حدود ۴۴٪)، که با تخریبی ملایم ادامه می یابد (مرحله سوم، حدود ۱۱٪) مربوط به کربوکسیل زدایی و تخریب ساختار CMC و تشکیل زغال کربنی است. کاهش وزن نهایی (حدود ۲۳٪) را می توان به فرار بودن و اکسایش زغال و ایجاد Na_2CO_3 نسبت داد [۲۴].

همان طور که در شکل ۵ هم مشخص است، رفتار دمایی Na-CMC به طور واضح در نانوکامپوزیت های CMC-LDH تغییر می کند. تخریب سه مرحله ای برای نانوکامپوزیت های CMC-LDH مشاهده

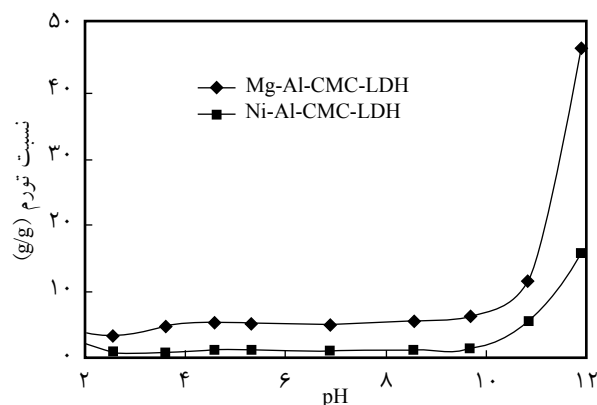


شکل ۵- دمانگاشت های: (الف) Na-CMC خالص، (ب) Mg-Al-CMC-LDH و (ج) Ni-Al-CMC-LDH.

LDH دارای بار منفی با گروه های آنیونی کربوکسیلات زنجیرهای پلیمری و در پی آن افزایش مقدار تورم است.

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت های کربوکسی متیل سلولوز-هیدروکسید لایه ای دوگانه (CMC-LDH) با میان لایه ای کردن CMC درون لایه های با بار مثبت Mg-Al-LDH و Ni-Al-LDH به روش هم رسوبی تهیه شدند. جزئیات ساختاری به روش های TEM، XRD، FTIR و TGA بررسی شد. همچنین، رفتار تورمی آنها در pH های مختلف مطالعه شد. XRD و FTIR میان لایه ای شدن زنجیرهای پلیمری CMC به داخل ورقه های LDH و تشکیل ساختارهای نانوکامپوزیتی را تأیید کرد. مقدار فاصله صفحه d_{003} برای Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH حدود $1/73$ و $2/23$ nm اندازه گیری شد. الگوهای XRD آرایش چندلایه ای از زنجیرهای پلیمری CMC را میان ورقه های LDH تأیید کرد. بررسی TEM شکل شناسی میان لایه ای شده را برای نانوکامپوزیت ها نشان داد که با نتایج حاصل از XRD تطابق کامل داشت. نتایج TGA مقاومت گرمایی بهتر را برای CMC با وجود ورقه های LDH نشان داد. پایداری گرمایی در نانوکامپوزیت ها حدود 50 و 133°C برای Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH افزایش یافت. نانوکامپوزیت های به دست آمده رفتار تورمی وابسته به pH نشان دادند. تورم نانوکامپوزیت ها با افزایش pH به آرامی افزایش یافت. با این وجود، تورم نانوکامپوزیت های تهیه شده به شدت در pH های بیش از 10 افزایش یافت.



شکل ۶- رفتار تورمی نانوکامپوزیت های CMC-LDH در مقادیر pH های ۲-۱۲.

۲-۱۰ زیاد می شود. افزایش pH محلول به پروتون زدایی گروه های کربوکسیلیک اسید در زنجیرهای پلیمری منجر می شود. این موضوع دافعه الکتروستاتیک میان این گروه های باردار را نیز افزایش می دهد. افزایش دافعه الکتروستاتیک به فشار اسمزی و آبپوشی نانوکامپوزیت منجر می شود [۲۷]. با وجود این، تداخل های قوی الکتروستاتیک میان لایه های با بار مثبت LDH و گروه های CO_2^- مربوط به CMC مقداری از دافعه الکتروستاتیک میان گروه های CO_2^- را خنثی می کند که حاصل آن افزایش تورم نانوکامپوزیت ها با شیب ملایم هم زمان با افزایش مقادیر pH از ۲-۱۰ است. به نحوه جالبی در مقادیر pH بیش از 10 ، مقدار تورم نانوکامپوزیت ها به شدت افزایش می یابد که دلیل آن را می توان به اثر محیط بازی روی سطوح صفحه های LDH نسبت داد. در مقادیر pH بیش از 10 ، سطح LDH ها دارای بار منفی می شود [۲۸]. حاصل این موضوع ایجاد دافعه الکتروستاتیکی شدید میان صفحه های

مراجع

- Darder M., Aranda P., and Ruiz-Hitzky E., Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials, *Adv. Mater.*, **19**, 1309-1319, 2007.
- Pavlidou S. and Papaspyrides CD., A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119-1198, 2008.
- Kuang Y., Zhao L., Zhang S., Zhang F., Dong M., and Xu S., Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-Nanostructures, *Materials*, **3**, 5220-5235, 2010.
- Wang Q. and O'Hare D., Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets, *Chem. Rev.*, **112**, 4124-4155, 2012.
- Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P., and Ariga K., Advances in Biomimetic and Nanostructured Biohybrid Materials, *Adv. Mater.*, **22**, 323-336, 2010.
- Yu B., Bian H., and Plank J., Self-assembly and Characterization of Ca-Al-LDH Nanohybrids Containing Casein Proteins as

- Guest Anions, *J. Phys. Chem. Solid.*, **71**, 468-472, 2010.
7. Wu D., Chang P.R., and Ma X., Preparation and Properties of Layered Double Hydroxide-Carboxymethylcellulose Sodium-Glycerol Plasticized Starch Nanocomposites, *Carbohydr. Polym.*, **86**, 877-882, 2011.
 8. Chung Y. L. and Lai H.M., Preparation and Properties of Biodegradable Starch-Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *Carbohydr. Polym.*, **80**, 525-532, 2010.
 9. Mandal S., Patil V.S. and Mayadevi S., Alginate and Hydrotalcite-Like Anionic Clay Composite Systems: Synthesis, Characterization and Application Studies, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **158**, 241-246, 2012.
 10. Gorrasi G., Bugatti V., and Vittoria V., Pectins Filled with LDH-Antimicrobial Molecules- Preparation, Characterization and Physical Properties, *Carbohydr. Polym.*, **89**, 132-137, 2012.
 11. Oriakhi C.O., Farr I.V., and Lerner M.M., Incorporation of Poly(acrylic acid), Poly(vinylsulfonate) and Poly(styrenesulfonate) within Layered Double Hydroxides, *J. Mater. Chem.*, **6**, 103-107, 1996.
 12. Yang X.H. and Zhu W.L., Viscosity Properties of Sodium Carboxymethylcellulose Solutions, *Cellulose*, **14**, 409-417, 2007.
 13. Stigsson V., Kloow G., and Germgard Ulf., The Influence of the Solvent System Used During Manufacturing of CMC, *Cellulose*, **13**, 705-712, 2006.
 14. Basta A.H. and El-Saied H., New Approach for Utilization of Cellulose Derivatives Metal Complexes in Preparation of Durable and Permanent Colored Papers, *Carbohydr. Polym.*, **74**, 301-308, 2008.
 15. Song J., Birbach N.L., and Hinestroza J.P., Deposition of Silver Nanoparticles on Cellulosic Fibers via Stabilization of Carboxymethyl Groups, *Cellulose*, **19**, 411-424, 2012.
 16. Choi Y.J. and Simonsen J., Cellulose Nanocrystal-Filled Carboxymethyl Cellulose Nanocomposites, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 633-639, 2006.
 17. Zakharov N.A., Ezhova Zh.A., Koval E.M., Kalinnikov V.T., and Chalykh A.E., Hydroxyapatite-Carboxymethyl Cellulose Nanocomposite Biomaterial, *Inorg. Mater.*, **41**, 509-515, 2005.
 18. Chang P.R., Yu J., Xiaofei M.X., and Anderson D.P., Polysaccharides as Stabilizers for the Synthesis of Magnetic Nanoparticles, *Carbohydr. Polym.*, **83**, 640-644, 2011.
 19. Mohamadnia Z., Zohuriaan-Mehr M.J., Kabiri K., and Razaavi-Nouri M., Tragacanth Gum-Graft-Polyacrylonitrile: Synthesis, Characterization and Hydrolysis, *J. Polym. Res.*, **15**, 173-180, 2008.
 20. Luna-Martinez J.F., Hernandez-Uresti D.B., Reyes-Melo M.E., Guerrero-Salazar C.A., Gonzalez-Gonzalez V.A., and Sepulveda-Guzman S., Synthesis and Optical Characterization of ZnS-Sodium Carboxymethyl Cellulose Nanocomposite Films, *Carbohydr. Polym.*, **84**, 566-570, 2011.
 21. Leroux F., Gachon J., and Besse J.P., Biopolymer Immobilization During the Crystalline Growth of Layered Double Hydroxide, *J. Solid. State. Chem.*, **177**, 245-250, 2004.
 22. Goh K.H., Lim T.T., and Dong Z., Application of Layered Double Hydroxides for Removal of Oxyanions: A Review, *Water Res.*, **42**, 1343-1368, 2008.
 23. Kang H., Huang G., Ma S., Bai Y., Ma H., Li Y., and Yang X., Coassembly of Inorganic Macromolecule of Exfoliated LDH Nanosheets with Cellulose, *J. Phys. Chem. C.*, **113**, 9157-9163, 2009.
 24. Basta A.H. and EL-Saied H., Characterization of Polymer Complexes by Thermal and IR Spectral Analyses, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **39**, 887-904, 2000.
 25. Peng D., Wei C., and Baojun Q., Recent Progress in Polymer Layered Double Hydroxide Nanocomposites, *Prog. Nat. Sci.*, **16**, 573-579, 2006.
 26. Valente J.S., Figueras F., Gravelle M., Kumbhar P., Lopez J., and Besse J.P., Basic Properties of The Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions., *J. Catal.*, **189**, 370-381, 2000.
 27. Kim B. and Peppas N.A., Complexation Phenomena in pH-Responsive Copolymer Networks with Pendent Saccharides, *Macromolecules*, **35**, 9545-9550, 2002.
 28. Xu Z.P., Jin Y., Liu S., Hao Z.P., and Lu GQM., Surface Charging of Layered Double Hydroxides During Dynamic Interactions of Anions at the Interfaces, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **326**, 522-529, 2008.