

# بهبود آب‌گریزی و پایداری گرمایی کامپوزیت‌های پلی‌وینیل‌پیرولیدون با افزودنی‌هایی

## از گیاه شمشاد

حامد نظرپورفرد، کورش راد مقدم\* و فرهاد شیرینی

گروه شیمی دانشگاه گیلان، صندوق پستی ۴۱۳۳۵۱۹۱۴، رشت، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۱۶

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۵/۲۵

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۵/۲۸

### چکیده

سه کامپوزیت از پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) با بودر برگ، کرین برگ و خاکستر برگ گیاه شمشاد به شیوه انحلال و تعلیق ذرات و سپس تبخیر حلال تهیه شدند. از این رو، نخست برگ‌های خشک این گیاه آسیاب شدند و آنگاه برای تهیه کرین و خاکستر به ترتیب در دماهای  $250^{\circ}\text{C}$  و  $700^{\circ}\text{C}$  سوزانده شدند. کامپوزیت‌های حاصل به روش‌های طیف‌سنجی بازتاب نفوذی (DRS)، فروسرخ (IR) و پراش پرتو ایکس (XRD) مشخصه‌یابی شدند. بررسی رفتار گرمایی این کامپوزیت‌ها با استفاده از روش‌های آنالیز گرما وزنی (TGA) و آنالیز گرمایی دیفرانسیلی (DTA) نشان داد که افزودنی‌های تهیه شده از گیاه شمشاد منجر به بهبود پایداری گرمایی PVP می‌شوند. آزمون ساده آب‌دوستی نشان داد که کامپوزیت‌های حاصل نسبت به پلیمر خالص خلصت آب‌دوستی کمتری دارند.

**کلمات کلیدی:** کامپوزیت زیستی، بوکسوس سمپرویرنس، پلی‌وینیل‌پیرولیدون، پایداری گرمایی، بهبود آب‌گریزی.

### ۱- مقدمه

پلی‌وینیل‌پیرولیدون که در آب و مایعات زیستی حل می‌شود پلیمری غیرسمی و غیرقابل هضم است. با داشتن چنین خواص ویژه‌ای این پلیمر کاربردهای گسترده‌ای در تهیه ترکیبات دارویی و در پژوهش‌های پزشکی یافته است. با این همه، استفاده بهینه از این پلیمر در برخی کاربردهای پزشکی نیازمند اصلاح متناسب توان آب‌دوستی آن است. این پلیمر کاربردهای زیادی دارد و برای نمونه در تهیه کامپوزیت‌ها [۱،۲]، نانو کامپوزیت‌ها [۳،۴] و کامپوزیت‌های زیستی بسیاری به کار رفته است [۵].

تهیه کامپوزیت از پلیمرها روش متداولی برای اصلاح خواص پلیمرها و دستیابی به خواص گرمایی، مکانیکی و الکتریکی بهتر و بسیاری از خواص مد نظر دیگر است. برای نمونه، نانوالیاف کامپوزیت C/Si به روش الکتروریسندگی محلول PVP و سوسپانسیون ذرات Si در *N,N*-دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، و سپس کربونیزه کردن مخلوط در  $800^{\circ}\text{C}$  به دست می‌آیند. افزایش PVP به این مخلوط ظرفیت برگشت‌پذیر بالایی را برای کنترل ترکیب درصد C و Si در نانوالیاف و حفظ بهتر این ظرفیت فراهم می‌آورد. این نتایج جالب تا حدی به توزیع مطلوب‌تر نانوذرات Si در PVP نسبت داده می‌شوند [۶].

از این گذشته، کاتالیزگرهایی که نخستین بار توسط سو<sup>۱</sup> و همکارانش از پخش نانوذرات در PVP تهیه شدند در شمار کارآمدترین نانوکاتالیزگرهایی هستند که پایداری و فعالیت‌هایی عالی در طیف وسیعی از واکنش‌ها از خود نشان داده‌اند [۷]. شایان توجه است که نانو کامپوزیت تهیه شده از PVP، کیتوسان، و تیتانیوم دی‌اکسید ( $\text{TiO}_2$ ) اثر ضد میکروبی قابل مقایسه‌ای با باند پانسمان متعارف از خود نشان می‌دهد به طوری که سبب تسریع درمان زخم باز در موش زال<sup>۲</sup> می‌شود [۸].

روش انحلال-تبخیر حلال یکی از رایج‌ترین روش‌های مورد استفاده در تهیه کامپوزیت‌های پلیمری و غیر پلیمری است. در این روش، همه اجزای کامپوزیت در یک حلال مناسب حل یا معلق شده و پس از تبخیر حلال کامپوزیت مورد نظر تشکیل می‌شود. از این روش برای تهیه کامپوزیت پلی‌لاکتیک اسید تقویت شده با سلولز میکرو بلورین حاصل از نخل روغنی<sup>۳</sup> [۹]، کامپوزیت رسانایی متشکل از نانولوله‌های کربنی یک‌دیواره و پلی‌استایرن [۱۰]، مخلوط پلیمری پکتین/پلی‌وینیل‌پیرولیدون [۱۱]، و بسیاری از فیلم‌های کامپوزیت نانولوله‌های کربنی استفاده شده است [۱۲-۱۴].

با مصرف روبه‌افزون منابع غیر قابل تجدید مانند زغال سنگ و نفت، تهیه کامپوزیت‌های پلیمری از مواد زیستی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در راستای تلاش‌های بشر برای دستیابی به آینده‌ای پایدار و با توجه به وفور و تجدید گیاهان در این پژوهش تهیه کامپوزیت از اجزای گیاهان مد نظر قرار گرفته است [۱۵] [۱۶]. از این رو، در پژوهش حاضر تهیه و ویژگی‌های کامپوزیت‌های PVP با خاکستر، کربن و پودر خشک برگ‌های گیاه همیشه سبز شمشاد مورد بررسی قرار گرفتند.

## ۲- بخش تجربی

پلی‌وینیل‌پیرولیدون K30 از شرکت آلدريچ<sup>۴</sup> کشور آمریکا خریداری شد. افزودنی‌های لازم برای تهیه کامپوزیت‌ها از برگ گونه‌ای شمشاد به نام بوک سوس‌هیرکانا<sup>۵</sup> تهیه شدند. این گیاه (تیره‌ای از نژاد جغرافیایی شمشاد<sup>۶</sup> است که در آب و هوای دریایی می‌روید. شمشاد درختچه‌ای همیشه سبز است که برگ‌هایی گرد، کوچک و چرمی دارد. خاستگاه جغرافیایی این گونه

<sup>1</sup> So

<sup>2</sup> Albino

<sup>3</sup> Oil Palm

<sup>4</sup> Aldrich

<sup>5</sup> *Buxus hyrcana*

<sup>6</sup> *Buxus sempervirens L*

شمالگانی<sup>۷</sup> در پهنه‌ای از اروپا تا هیمالایا گسترده است ولی کاربردهای زینتی و مذهبی آن سبب شد که به قاره‌های دیگر نیز گسترش یابد.

برای تیمار گرمایی نمونه‌های برگ گیاه، از کوره‌ای استفاده شد که دمای آن تا  $3000^{\circ}\text{C}$  قابل تنظیم بود. تابش‌های فراصوت در حمام دستگاه فراصوت سونو سوییس<sup>۸</sup> (Sw3H, Nr: 005102) انجام گرفتند. پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از پراش سنج فیلیپس (PW 1840) مجهز به منبع تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  انجام شد. طیف‌سنجی بازتاب نفوذی مرئی (DRS) با استفاده از طیف‌نگار شیمادزو (UV- 2100) و قرص شاهد  $\text{BaSO}_4$  انجام گرفت. طیف‌های فروسرخ نیز با استفاده از طیف‌نگار پرکین المر در قرص‌های KBr تهیه شدند. مطالعات گرما وزنی (TGA) و آنالیز گرمایی دیفرانسیلی (DTA) نمونه‌ها در جو نیتروژن با استفاده از دستگاه پرکین المر در سرعت گرمادهی  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در محدوده دمایی  $40^{\circ}\text{C}$  تا  $800^{\circ}\text{C}$  انجام شد.

### تهیه کامپوزیت‌ها

برگ‌های خشک گیاه شمشاد در فصل پاییز جمع‌آوری و پس از آسیاب شدن با یک آسیاب گلوله‌ای به وسیله‌ی الک دانه‌ریز (مش ۲۰۰) به پودری با اندازه ذرات یکنواخت تبدیل شدند (شکل ۱ الف)). برای تهیه کامپوزیت PVP و پودر برگ، مقدار  $0/002$  گرم پودر برگ به محلول PVP در آب (محلول  $0/1$  گرم از PVP و  $5$  میلی‌لیتر آب مقطر) در حال هم خوردن افزوده شد. مخلوط تهیه شده با استفاده از همزن مغناطیسی ۲۴ ساعت هم‌زده شد. آنگاه دو بار و هر بار به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. در ادامه، مخلوط یکنواخت پودر توزیع شده در محلول آبی PVP بر روی یک صفحه شیشه‌ای تمیز ریخته شد و به مدت ۳ ساعت در گرم‌خانه‌ای با دمای  $70^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت تا آب موجود در مخلوط کاملاً تبخیر شود. لایه‌ی نازک کامپوزیت پودر برگ<sup>۹</sup> (PVP-LP) تشکیل شده از روی صفحه شیشه‌ای برداشته شد و برای آزمون‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفت.

پودر برگ خشک شده به منظور تهیه ذغال به مدت ۱ ساعت در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت (شکل ۱ ب)) و به شیوه بالا برای تهیه کامپوزیت<sup>۱۰</sup> PVP-LC مقدار  $0/002$  گرم از پودر یکنواخت ذغال برگ با محلول PVP در آب مخلوط شد. پس از تبخیر حلال لایه‌ی نازک کامپوزیت PVP-LC بی‌درنگ در ظرف دربسته‌ای نگهداری شد.

برای تهیه خاکستر مقداری از پودر برگ خشک در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت در کوره الکتریکی سوزانده شد، (شکل ۱ ج)). پودر خاکستر حاصل به وسیله‌ی الک ریزی (مش ۲۰۰) دانه‌بندی شد و به روشی مشابه تهیه کامپوزیت‌های PVP-LC و

<sup>7</sup> Palearctic

<sup>8</sup> Sono Swiss

<sup>9</sup> PVP-Leaf powder

<sup>10</sup> PVP-Leaf carbon

PVP-LP برای تهیه کامپوزیت PVP و خاکستر برگ<sup>۱۱</sup> (PVP-LA) به کار رفت. به این منظور ۰/۰۰۲ گرم از پودر خاکستر و ۰/۱ گرم از PVP در ۵ mL آب مقطر به خوبی آمیخته شدند.



شکل ۱- مواد حاصل از برگ (a) پودر برگ خشک شده (b) ذغال پودر برگ و (c) خاکستر پودر برگ، که برای تهیه کامپوزیت با پلی‌وینیل‌پیرولیدون به کار رفتند.

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

#### آنالیز XRD

بلورینگی یکی از مشخصه‌های مهم ترکیبات پلیمری و عامل مهمی در تعیین رفتار مکانیکی آن‌ها است. بی‌شک بی‌نظمی‌های مولکولی در پلیمرهای نابلورین یا کم بلورین را می‌توان با آمیختن این پلیمرها با افزودنی‌های بلورین بهبود بخشید. اندازه این بهبود تابعی از برهمکنش‌های قوی بین اجزای کامپوزیت است. بسیاری از ترکیبات زیستی ساختارهای منظمی دارند و ممکن است با برهمکنش‌های قوی خود در مجاورت با پلیمرها به ایجاد ساختارهای بلوری در آن‌ها منجر شوند. از این منظر، سه نوع کامپوزیت به روش انحلال-تبخیر حلال با استفاده از محلول PVP در آب و افزودنی‌های پودر خشک برگ، پودر ذغال برگ، و پودر خاکستر برگ گیاه همیشه سبز و متداول شمشاد در شمال ایران تهیه شد. برای پایش کیفی اندازه بلورینگی کامپوزیت‌ها از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد و به عنوان مشخصه اصلی تفاوت‌های فیزیکی کامپوزیت‌ها در نظر گرفته شد. چنانکه در طیف‌های XRD شکل ۲ دیده می‌شود، الگوی XRD برای PVP خالص نشان‌دهنده یک پیک پراش پهن در حدود  $2\theta = 23^\circ$  می‌باشد که نشانگر ساختار نیمه بلورین این پلیمر است. با افزودن کربن برگ، خاکستر برگ، و یا پودر برگ به PVP این پیک به نشانه افزایش بلورینگی در کامپوزیت‌های حاصل باریکتر می‌شود. چنین به نظر می‌رسد که برهمکنش‌های قوی بین

<sup>۱۱</sup> PVP-Leaf ash

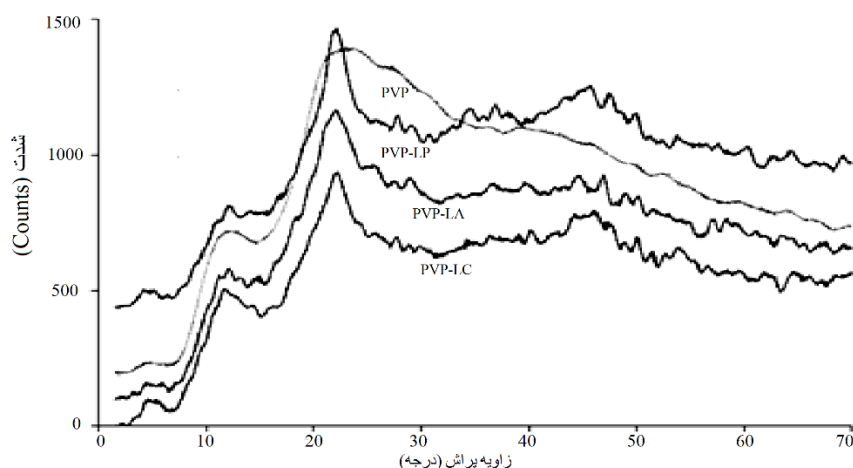
PVP و مواد افزودنی سبب جهت گیری رشته های پلیمری و تشکیل ساختارهای منظم تر می شود. بدیهی است که افزودنی های بلورین با برهمکنش های خود سبب القای بلورینگی به پلیمر می شوند. این واقعیت در کامپوزیت PVP با پودر برگ به روشنی در پیک پراش تیز واقع در  $2\theta = 23^\circ$  نمودار می شود و متضمن این نکته است که الیاف سلولزی طبیعی موجود در پودر برگ منجر به القای بلورینگی در PVP می شوند. شکل ۲ همچنین نشان می دهد که بلورینگی PVP در اثر اختلاط با دیگر ترکیبات حاصل از برگ افزایش می یابد و این ممکن است منجر به بهبود خواص فیزیکی کامپوزیت های PVP شود. به طور کلی، پلیمرهای بلورین پیک های XRD تیزی دارند، حال آنکه این پیک در طیف XRD مواد آمورف پهن است. جدول ۱ نشان می دهد که اندازه نقاط بلورین پلیمر هماهنگ با ارتفاع پیک واقع در  $12/5^\circ$  و  $23/0.2^\circ$  تغییر می کند که نشانگر تغییر در بلورینگی پلیمر است. نشانه دیگر تغییر ریخت پلیمر کاهش و افزایش فضای  $d$ -نقاط بلورین آن به ترتیب در زوایای پراش  $12/5^\circ$  و  $23/0.2^\circ$   $2\theta =$  است.

پیدایش قله های جدید در  $2\theta = 4^\circ$  در کامپوزیت ها و  $45^\circ$  در PVP-LC، گواهی قوی برای تغییر در ساختار PVP پس از اختلاط با افزودنی ها است. بزرگترین تغییر در فضای  $d$  و اندازه بلورچه ها در پیک اصلی واقع در  $23/0.2^\circ$  برای PVP-LA دیده شده است.

جدول ۱- مشخصات پیک های موجود در طیف XRD

ردیف	نمونه	موقعیت پیک ( $2\theta^\circ$ )	ارتفاع پیک (cts)	FWHM ( $2\theta^\circ$ )	فاصله بین لایه های بلور (A°) [d]	اندازه بلورها (A°)
۱	PVP	۱۲/۵۰	۸۶	۱/۹۲	۸/۹۳	۰/۸۰۷
		۲۳/۰۲	۲۸۱	۱/۰۲	۳/۸۶	۱/۵۴
۲	PVP-LC	۴/۸۱۰	۵۷	۱/۵۷	۱۸/۳۶	۰/۹۸۲۹
		۱۱/۲۵	۱۷۱	۲/۸۳	۷/۸۶	۰/۵۴۷۴
۳	PVP-LA	۲۲/۰۸	۲۴۶	۱/۵۷	۴/۰۲	۱/۰۰
		۴۵/۱۴	۷۹	۳/۰۷	۱/۰۰	۰/۵۴۳۸
۴	PVP-LP	۴/۱۵۰	۲۸	۱/۵۷	۲۱/۲۵	۰/۹۸۲۷
		۱۱/۶۶	۱۵۷	۱/۸۸	۷/۵۸	۰/۸۲۴۳
		۲۱/۵۶	۲۷۵	۲/۵۱	۴/۱۲	۰/۶۲۵۲
		۴/۱۲۰	۳۸	۱/۲۵	۲۱/۴۲	۱/۲۳۴۴
		۱۲/۱۳	۱۲۶	۲/۲۰	۷/۲۸	۰/۷۰۴۶
		۲۲/۰۱	۳۶۵	۱/۵۷	۴/۰۳	۱/۰۰

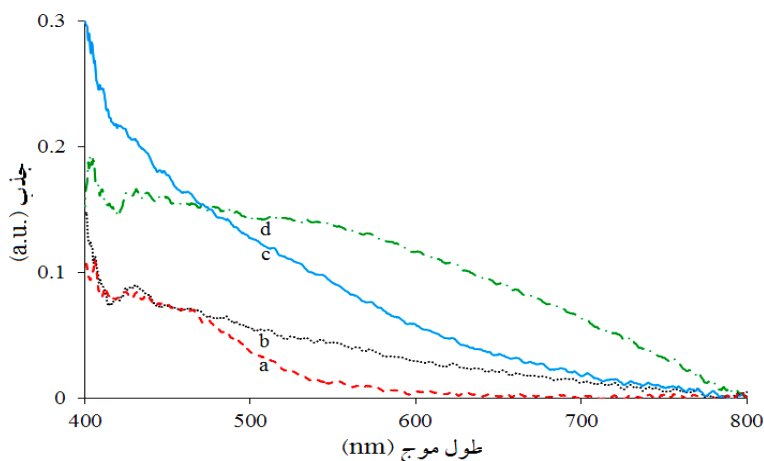
<sup>12</sup> d-Spacing



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس PVP، PVP-LP، PVP-LA و PVP-LC.

### طیف‌های بازتاب نفوذی (DRS) کامپوزیت‌ها

چنانکه در شکل ۳ نیز مشاهده می‌شود، طیف DR کامپوزیت‌های پلی‌وینیل‌پیرولیدون تهیه شده جذب بیشتری از PVP خالص در ناحیه مرئی نشان می‌دهند. افزایش جذب الکترونی را می‌توان به جذب کروموفورهای موجود در افزوده‌های PVP-LP و PVP-LC و یا به جابجایی جذب‌های PVP به طول موج کمتر به علت برهمکنش قوی با افزوده‌ها (برای نمونه در مورد PVP-LA) نسبت داد.

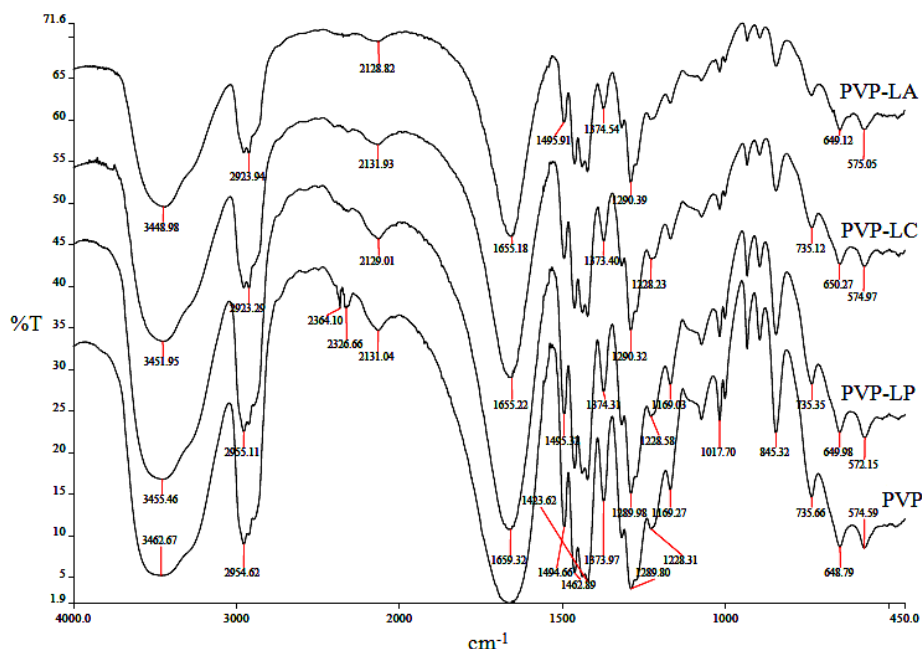


شکل ۳- طیف‌های DR مرئی برای PVP (a)، PVP-LA (b)، PVP-LP (c) و PVP-LC (d).

### طیف‌نگاری فروسرخ

تفاوت آشکاری میان طیف فروسرخ PVP و کامپوزیت‌های آن در شکل ۴ مشاهده می‌شود. پیک‌های مربوط به ارتعاش‌های کششی O-H و C=O در پلی‌وینیل‌پیرولیدون که در بسامدهای  $3450 \text{ cm}^{-1}$  و  $1659 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند در طیف کامپوزیت‌های PVP به بسامدهای کمتر جابجا شده‌اند. به نظر می‌رسد این جابجایی که برای PVP-LA نسبت به دیگر

کامپوزیت‌ها بیشینه است به سبب برهمکنش‌های قوی‌تر پلیمر با پودر برگ پدید آمده باشد. شدت نوارهای جذب فروسرخ در کامپوزیت‌های تهیه شده در مقایسه با پلیمر خالص کمتر است. این کاهش به سبب رقت PVP در کامپوزیت و قرار گرفتن گروه‌های عاملی آن در دامنه‌ای از برهمکنش با افزوده‌ها و توزیع ارتعاش گروه‌ها در نوارهای جذبی پهن‌تر است.



شکل ۴- طیف‌های فروسرخ نمونه‌های تهیه شده.

## آزمون‌های رطوبت‌پذیری

پلی‌وینیل‌پیرولیدون پلیمری آب‌دوست با حلالیت بسیار خوب در آب است. این پلیمر با داشتن گروه‌های قطبی در تماس با اتمسفر آب جذب می‌کند و با جذب آب از حالت پودری به توده‌ای خمیری تبدیل می‌شود. جذب آب پلیمر را نرم می‌کند، زیرا آب جذب شده به‌مانند یک نرم‌کننده موجب کاهش استحکام پلیمر می‌شود. جذب آب همچنین برخواص فیزیکی-شیمیایی و خواص مکانیکی پلیمر مانند مدول یانگ و استحکام خمشی آن اثر شگرفی می‌گذارد. از این رو کشف کامپوزیت‌هایی از PVP که جذب رطوبت کمتری نسبت به پلیمر خالص داشته باشند اهمیت زیادی دارد. شایان توجه است که کامپوزیت‌های PVP-LA، PVP-LP و PVP-LC هر سه قابلیت جذب آب کمتری از PVP خالص نشان می‌دهند. این یافته افق روشنی را برای کاربرد این کامپوزیت‌های کم آب‌دوست PVP می‌گشاید. آزمون‌های رطوبت‌پذیری برای این کامپوزیت‌ها با استفاده از دو روش زیر انجام شد.

## روش اول - قرار دادن نمونه‌ها در محفظه‌ی مرطوب

در این روش، مقادیر یکسانی (۰/۰۱ گرم) از نمونه‌ها بر روی کاغذ صافی در محفظه مرطوب قرار گرفتند و سپس درب محفظه حاوی آب و نمونه برای زمان معینی بسته شد. محفظه مرطوب متشکل از یک استوانه شیشه‌ای به ارتفاع ۴ cm و قطر قاعده ۱۲ cm است که در آن ۲ mL آب قرار می‌گیرد.

نمونه‌ها ۲۴ h در محفظه مرطوب باقی ماندند و سپس آبی که هر نمونه (۰/۰۱ گرم) از جو مرطوب محفظه جذب می‌کرد با اندازه‌گیری ناحیه مدور مرطوب کاغذ صافی زیر نمونه (شکل ۵) به‌طور کیفی و یا با توزین کاغذ صافی قبل و بعد از جذب آب به‌طور کمی تعیین شد. محیط‌های مدور روی کاغذ صافی که در شکل ۵ دیده می‌شوند، به علت آبی است که نمونه در زمان انتظار از هوای مرطوب درون محفظه جذب کرده و به کاغذ صافی زیرین خود انتشار داده است. این یافته نشان می‌دهد که نمونه‌ها فقط در سطح خیس نمی‌شوند؛ بلکه آب به درون آن‌ها نیز نفوذ می‌کند.

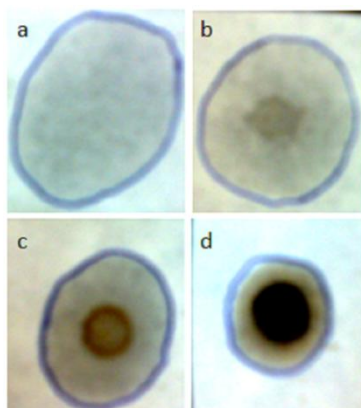
داده‌های این آزمون در جدول ۲ آمده‌اند. همانطور که این داده‌ها نشان می‌دهند، همه کامپوزیت‌های تهیه شده در مقایسه با PVP خالص، تمایل کمتری به جذب آب دارند. از این میان کامپوزیت PVP-LC مقاومت بیشتری نسبت به جذب آب دارد. به‌طوری که در جدول ۲ آمده است، جذب آب این نمونه کمتر از نصف مقدار آبی است که PVP خالص جذب می‌کند. کاهش رطوبت‌پذیری کامپوزیت‌های PVP به‌علت برهمکنش‌های پایدارکننده PVP با افزوده‌های پودر، ذغال و خاکستر حاصل از برگ است. ظاهراً این برهمکنش‌ها به اندازه‌ای قوی هستند که منجر به کاهش انحلال کامپوزیت‌ها در آب می‌شوند.

همان‌طور که در شکل ۵ (الف) دیده می‌شود، ناحیه خیس شده کاغذ صافی برای PVP یکنواخت است؛ زیرا PVP در آبی که جذب می‌کند به‌طور کامل حل می‌شود و به‌طور یکنواخت در کاغذ صافی نفوذ می‌کند. در مقابل، تصاویر رطوبت‌پذیری شکل‌های ۵ (ب) تا ۵ (د) نشان دهنده حل شدن نامنظم کامپوزیت‌ها و مقاومت بیشتر آن‌ها در برابر خیس شدن هستند. نقش‌های مدور روی کاغذها نواحی هستند که آب و پلیمر محلول به آنجا نفوذ کرده‌اند و لکه‌های تیره و وسط این نواحی مربوط به ذرات جامد نامحلول موجود در افزوده‌ها است. بر اساس مساحت نواحی خیس می‌توان رطوبت‌پذیری نمونه‌ها را به صورت  $PVP-LC > PVP-LP > PVP-LA > PVP$  مرتب کرد. این ترتیب آب‌دوستی همچنین مبین میزان آب‌دوستی مواد افزوده به صورت خاکستر برگ < پودر برگ < کربن برگ است.



جدول ۲- جذب آب نمونه‌ها بعد از ۲۴ ساعت قرارگیری در محفظه در بسته‌ی مرطوب.

ردیف	نمونه	وزن اولیه خشک (g)	وزن مرطوب (g)	آب جذب شده (g)	آب جذب شده (%)
۱	PVP	۰/۰۱۰	۰/۰۲۹	۰/۰۱۹	۱۹۰
۲	PVP-LA	۰/۰۱۰	۰/۰۲۷	۰/۰۱۷	۱۷۰
۳	PVP-LP	۰/۰۱۰	۰/۰۲۳	۰/۰۱۳	۱۳۰
۴	PVP-LC	۰/۰۱۰	۰/۰۱۸	۰/۰۰۸	۸۰



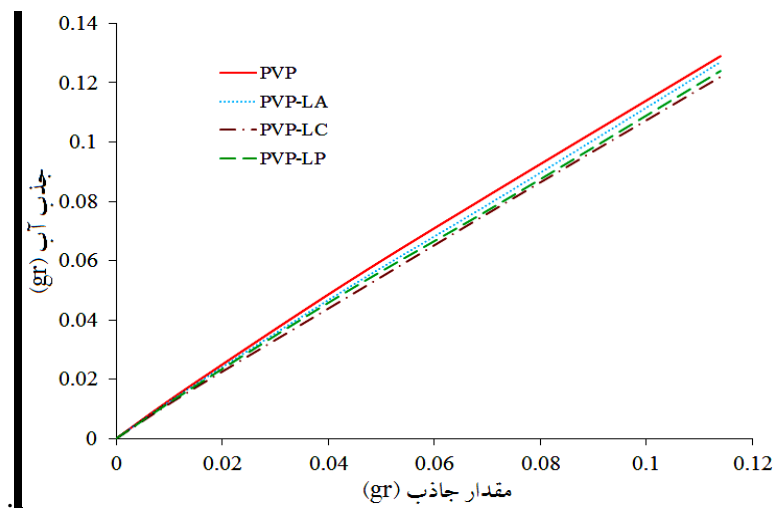
شکل ۵- تصاویر (a) PVP، (b) PVP-LA (c) PVP-LP (d) PVP-LC پس از جذب آب. مقدار نمونه، g ۰/۰۱؛ زمان انتظار در محفظه،

۲۴ ساعت.

از آنجا که هوای آزاد رطوبت کمتری از محفظه دارد، نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت انتظار در هوای آزاد همچنان شکل پودری اولیه خود را حفظ می‌کنند. آزمایش‌ها نشان دادند که پس از ۲۴ ساعت سرعت جذب آب نمونه‌ها کند می‌شود.

### روش دوم: قرار دادن نمونه‌ها در هوای آزاد

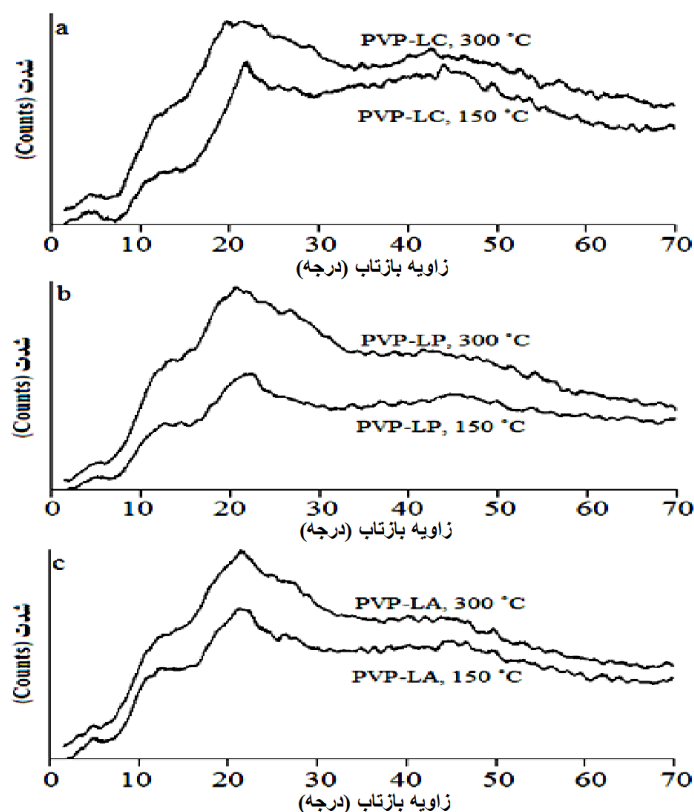
در این روش، مقدار ۰/۰۱ گرم از هر نمونه در معرض هوای آزاد قرار گرفت و پس از ۲۴ ساعت اندازه جذب آب آن‌ها با توزین نمونه تعیین شد. داده‌ها نشان می‌دهند که در هوای آزاد نمونه‌ها حتی پس از ۲۴ ساعت مقدار آب کمی جذب می‌کنند که منجر به تغییر شکل ظاهری آن‌ها نمی‌شود. مقدار آبی که نمونه‌ها جذب می‌کنند به اندازه‌ای نیست که سبب مرطوب شدن کاغذ صافی زیرین آن‌ها شود. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، رابطه‌ای خطی بین مقدار آب جذب شده و مقدار نمونه جاذب وجود دارد. این رابطه خطی نشان می‌دهد که جذب رطوبت در هوای آزاد یک فرایند جذب سطحی نمونه‌های پلیمری است و آب به اندازه‌ای جذب نمی‌شود که به درون توده نمونه نفوذ کند.



شکل ۶- اثر وزن اولیه جاذب بر جذب آب نمونه‌ها از هوای آزاد. شرایط: دما و فشار متعارف؛ ۲۴ ساعت قرارگیری در هوای آزاد.

### تیمار گرمایی

به منظور بررسی اثر گرما بر ریخت و خواص کامپوزیت‌های تهیه شده، نخست این کامپوزیت‌ها ۱ h در کوره الکتریکی تا  $300^{\circ}\text{C}$  گرم شدند. پس از این فرایند، نمونه‌ها به علت تخریب گرمایی به مواد براق تیره تبدیل شدند. در آزمایشی دیگر، کامپوزیت‌ها در شرایطی مشابه درون کوره قرار گرفتند و دما تا  $150^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت. پس از سرد شدن و رسیدن به دمای محیط، ظاهر کامپوزیت‌های PVP-LP، PVP-L و PVP-LA، بدون تغییر و به همان رنگ‌های اولیه به ترتیب زرد، سیاه و نقره‌ای باقی ماند. طیف‌نگاری XRD نشان می‌دهد که ریخت کامپوزیت‌ها به‌طور قابل توجهی بعد از تیمار گرمایی تغییر می‌کند (شکل ۷). این طیف‌ها به‌روشنی نشان می‌دهند (شکل ۷) که تیمار گرمایی در  $150^{\circ}\text{C}$  منجر به پهن شدن پیک XRD کامپوزیت در بازتاب  $2\theta = 23^{\circ}$  می‌گردد و تیمار کامپوزیت‌ها در  $300^{\circ}\text{C}$  سبب پهن‌تر شدن این پیک می‌شود. الگوهای XRD حاکی از کاهش بلورینگی کامپوزیت‌ها در اثر گرما هستند.

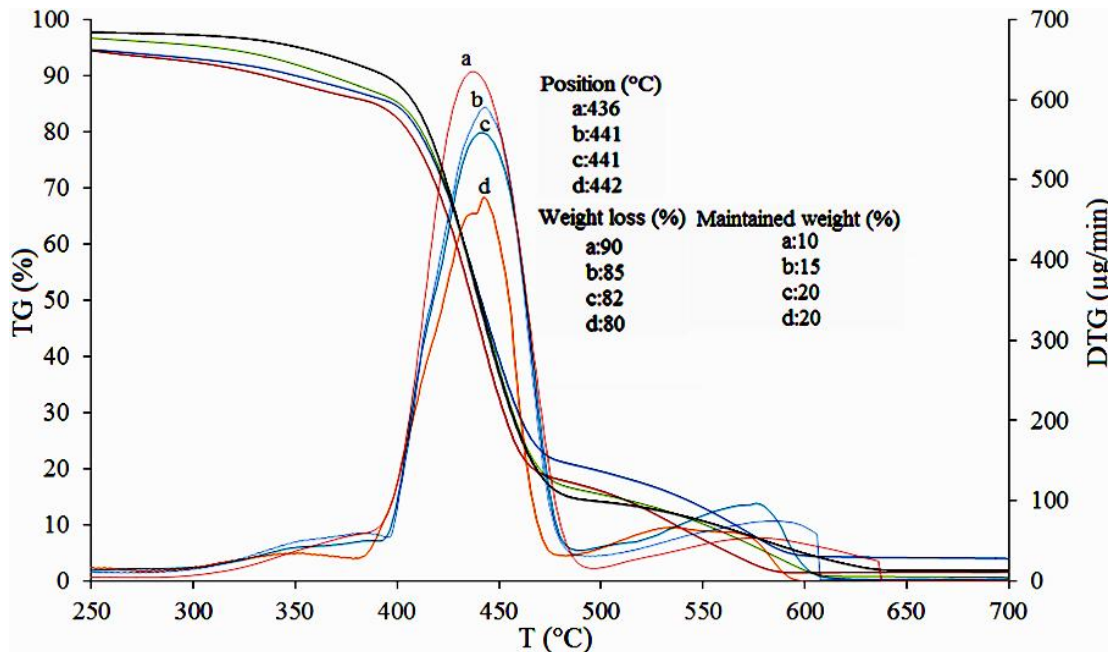


شکل ۷- الگوهای XRD کامپوزیت‌ها پس از ۱ ساعت تیمار گرمایی در ۱۵۰ °C و ۳۰۰ °C.

اگرچه تیمار گرمایی در دمای ۱۵۰ °C در رطوبت‌پذیری و ظاهر کامپوزیت‌ها تغییر مشهودی ایجاد می‌کند، اما ماهیت و ریخت کامپوزیت‌ها بدون تغییر می‌ماند. از سوی دیگر، تیمار در دمای ۳۰۰ °C منجر به تغییرات بزرگی در ریخت، رنگ و رطوبت‌پذیری کامپوزیت‌ها می‌شود. به‌گونه‌ای که رنگ سه کامپوزیت از زرد، نقره‌ای و سیاه به ترتیب برای PVP-LP، PVP-LA و PVP-LC، به ظاهر سیاه و فلزی برای همه کامپوزیت‌ها تغییر می‌کند. شایان توجه است که نمونه تیمار شده در ۱۵۰ °C با قرار گرفتن در محفظه رطوبت متراکم‌تر شد و آب کمتری از کامپوزیت‌های پخت نشده جذب کرد. به‌طور مشابه، نمونه تیمار شده در دمای ۳۰۰ °C جذب آب کمتری از نمونه تیمار شده در ۱۵۰ °C داشته است.

شکل ۸ نمودار گرما وزنی PVP و کامپوزیت‌های تهیه شده از آن را نشان می‌دهد. چنانکه در این شکل دیده می‌شود کاهش وزن اولیه PVP خالص در دمای پایین‌تری نسبت به کامپوزیت‌ها رخ می‌دهد و بیش‌ترین افت وزن (۹۰٪) مربوط به PVP است، در حالی که افت وزن برای PVP-LP، PVP-LC و PVP-LA به ترتیب ۸۵٪، ۸۲٪ و ۸۰٪ است. شایان توجه است که در نخستین پله‌ی کاهش گرمایی جرم نمونه‌ها فقط ۱۰٪ از جرم اولیه PVP باقی می‌ماند، اما در مورد کامپوزیت‌های تهیه شده، تقریباً ۱۵ تا ۲۰٪ از جرم اولیه آن‌ها باقی مانده است. بر این اساس کاهش پایداری گرمایی کامپوزیت‌ها و PVP را می‌توان به صورت  $PVP > PVP-LP > PVP-LC > PVP-LA$  نشان داد. ترتیب پایداری گرمایی نمونه‌های پلیمری را همچنین می‌توان از پیک اصلی در نمودار DTG (شکل ۸) استنباط کرد. این پیک منطبق بر نخستین پله‌ی افت گرمایی جرم در این

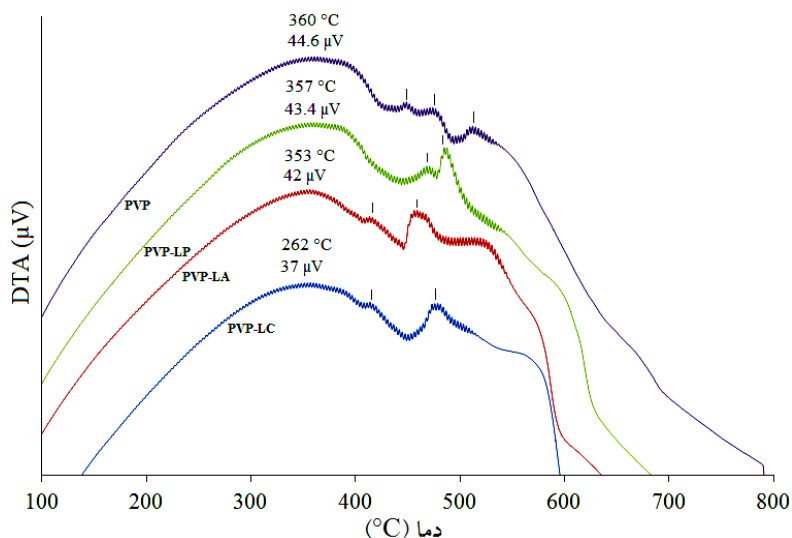
نمونه‌ها است. همان‌طور که دیده می‌شود، پیک اصلی DTG برای PVP خالص در حدود دمای  $436^{\circ}\text{C}$  و برای کامپوزیت‌های آن در حدود دمای  $441/5^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد. این داده‌ها حاکی از  $6^{\circ}\text{C}$  پایداری بیشتر کامپوزیت‌ها نسبت به PVP خالص هستند.



شکل ۸- نمودارهای TGA و DTG نمونه‌های تهیه شده.

### آنالیز گرمایی دیفرانسیلی (DTA)

آنالیز گرمایی دیفرانسیلی (DTA) نشان دهنده انرژی گرمایی است که نمونه با محیط مبادله می‌کند و نشانگر واکنش‌های گرماگیر و گرمزای آن است. نمودارهای DTA (شکل ۹) نشانگر پیشرفت فرایندی گرماگیر در نمونه‌ها تا دمای  $360^{\circ}\text{C}$  هستند. به عبارتی تا این دما نمونه‌ها گرما جذب می‌کنند و انتقال گرمزای آن‌ها از حدود  $450^{\circ}\text{C}$  آغاز می‌شود. پس از این دما، انتقال‌های کوچک گرماگیر و گرمزا دیده می‌شوند که احتمالاً از تخریب سطحی رشته‌های پلیمری نتیجه می‌شوند. مکانیسم‌های اصلی تخریب نمونه‌ها به روشنی در دامنه دمایی  $400-550^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهند. از نمودارهای آنالیز DTA نمونه‌ها به راحتی می‌توان دریافت که کامپوزیت‌ها در محدوده  $400^{\circ}\text{C}$  تا  $550^{\circ}\text{C}$  دو پیک گرماگیر نشان می‌دهند حال آنکه PVP خالص دارای سه پیک گرماگیر در این محدوده است. به تعبیر دیگر، PVP خالص مکانیسم تخریب متفاوتی با کامپوزیت‌های تهیه شده دارد. از مقایسه شدت و موقعیت پیک‌ها در منحنی‌های DTA می‌توان دریافت که افزوده‌ها سبب پایداری گرمایی PVP می‌شوند.



شکل ۹- ترموگرام‌های DTA برای نمونه‌ها.

### نتیجه گیری

ذغال و خاکستر برگ‌های گیاه شمشاد که به ترتیب در  $250^{\circ}\text{C}$  و  $700^{\circ}\text{C}$  به دست آمدند، و همچنین پودر برگ خشک این گیاه برای تهیه سه نوع کامپوزیت جدید پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) مورد استفاده قرار گرفتند. مطالعات XRD نشان داد که کامپوزیت‌های تهیه شده بلورینگی متفاوتی نسبت به PVP خالص دارند. بی شک این تفاوت ساختاری از برهمکنش‌های قوی کربن و خاکستر برگ و همچنین شبکه سلولزی موجود در پودر برگ با رشته‌های پلیمر PVP برمی‌خیزد که عامل القای بلورینگی به این رشته‌ها است. بر اساس داده‌های آنالیز گرما وزنی TGA و DTA پایداری گرمایی کامپوزیت‌ها و PVP خالص به ترتیب  $\text{PVP} > \text{PVP-LP} > \text{PVP-LC} > \text{PVP-LA}$  است. کامپوزیت‌ها رطوبت‌پذیری کمتری نسبت به PVP خالص نشان دادند. به نظر می‌رسد که رطوبت‌پذیری در هوای آزاد برای PVP و کامپوزیت‌ها یک پدیده جذب سطحی باشد اما جذب رطوبت کامپوزیت‌ها از جوی اشباع از رطوبت به اندازه‌ای است که آب به درون نمونه نفوذ می‌کند. آزمایش‌های سنجش رطوبت‌پذیری ترتیب  $\text{PVP} > \text{PVP-LA} > \text{PVP-LP} > \text{PVP-LC}$  را برای توانایی کامپوزیت‌ها و پلی‌وینیل‌پیرولیدون خالص در جذب آب ترسیم می‌کنند.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه گیلان سپاسگزارند.

### مراجع

- [1] T. Y. Song , C. Yao , X. S. Li , *Chinese Journal of Polymer Science*. **28** (2010) 171.
- [2] W. Nie, d. G. Yu, C. Branford-White, X. X. Shen, L. M. Zhu, *Materials Research Innovations*. **16** (2012) 14.

- [3] I. S. Elashmawi, A. M. Abdelghany, N. A. Hakeem, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **24** (2013) 2956.
- [4] E. Yan, G. Xu, S. Wang, C. Wang, C. Yang, Y. Xie, L. Lv, L. Ni, T. Jing, *International Journal of Electrochemical Science*. **8** (2013) 12683.
- [5] J. R. Mohanty, S. N. Das, H. C. Das, S. K. Swain, *Fibers and Polymers*. **15** (2014) 1062.
- [6] S. Y. Kim, B. H. Kim, K. S. Yang, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **705** (2013) 52.
- [7] J. Zhang, Y. Yuan, K. J. Kilpin, Y. Kou, P. J. Dyson, N. Yan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **371** (2013) 29.
- [8] D. Archana, B. K. Singh, J. Dutta, P. K. Dutta, *Carbohydrate Polymers*. **95** (2013) 530.
- [9] M. K. Mohamad Haafiz, A. Hassan, Z. Zakaria, I. M. Inuwa, M. S. Islam, M. Jawaid, *Carbohydrate Polymers*. **98** (2013) 139.
- [10] M. N. Tchoul, W. T. Ford, M. L. P. Ha, I. Chavez-Sumarriva, B. P. Grady, G. Lolli, D. E. Resasco, S. Arepall, *Chemistry of Materials*. **20** (2008) 3120.
- [11] J. Kowalonek, H. Kaczmarek, *European Polymer Journal*. **46** (2010), 345.
- [12] G. Zou, M. Jain, H. Yang, Y. Zhang, D. Williams, Q. Jia, *Nanoscale*. **2** (2010), 418.
- [13] M. A. Meitl, Y. Zhou, A. Gaur, S. Jeon, M. L. Usrey, M. S. Strano, J. A. Rogers, *Nano Letters*. **4** (2004) 1953.
- [14] A. L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, V. M. Castaño, *Current Nanoscience*. **6** (2010) 12.
- [15] B. Ajitha, Y. A. K. Reddy, P. S. Reddy, *Spectrochimica Acta Part A*. **121** (2014) 164.
- [16] A. E. Martins, M. S. Pereira, A. O. Jorgetto, M. A. U. Martines, R. I. V. Silva, M. J. Saeki and G. R. Castro, *Applied Surface Science*. **276** (2013) 24.