

## ساخت کامپوزیت هیدروژل بر پایه کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده حرارتی و نانوزئولیت

فائزه عسکری<sup>۱</sup>امید رمضانی<sup>۲\*</sup>اسماعیل رسولی گرمارودی<sup>۳</sup>سید رحمان جعفری پطروودی<sup>۴</sup>فرانک محمد کاظمی<sup>۵</sup>جابر حسین زاده<sup>۶</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۲</sup> استادیار گروه مهندسی گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ، پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، دماوند، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار گروه مهندسی گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ، پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، دماوند، ایران

<sup>۴</sup> دانشیار گروه مهندسی گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ، پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، دماوند، ایران

<sup>۵</sup> استادیار گروه مهندسی گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ، پردیس ۱ دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، دماوند، ایران

<sup>۶</sup> دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

[O.Ramazani@sbu.ac.ir](mailto:O.Ramazani@sbu.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۰۲

## چکیده

این تحقیق باهدف تولید سوپر جاذب بر پایه منابع زیست‌پایه و با حداقل استفاده از مواد پلیمری و اتصال‌دهنده‌های عرضی انجام شد. بدین منظور، از نانو زئولیت به‌عنوان یک ماده معدنی با پتانسیل بالا در ساخت کامپوزیت نانو هیبریدی آلی-معدنی سازگار با محیط‌زیست در مقادیر کم اتصال‌دهنده و مواد پلیمری استفاده شد تا به‌عنوان جایگزین مناسبی برای هیدروژل سنتزی در نظر گرفته شود. در مراحل آزمایشی این تحقیق پودر اصلاح‌شده کربوکسی متیل سلولز به روش تیمار حرارتی در فاز اول این پژوهش و همچنین پودر اصلاح‌نشده (نمونه شاهد) به‌طور مجزا به‌صورت ترکیب‌شده و سپس محلول نانوزئولیت و هیدروکسی اتیل سلولز با نسبت ۳:۱ و ۱:۱ اتصال‌دهنده عرضی سیتریک اسید اضافه شد. سپس، نمونه‌ها به‌صورت فیلم‌های نازک بر روی پتری دیش تهیه گردید. نمونه‌های تولیدشده تحت آزمون‌های سانتریفیوژ، جذب تحت بار، تغییر شکل و اندازه‌گیری زمان تورم قرار گرفته و ارزیابی شدند. نتایج نشان داد که به‌طور کلی ترکیب نانوزئولیت با کربوکسی متیل سلولز اصلاح‌شده به روش حرارتی باعث افزایش میزان ظرفیت جذب آزاد و تحت فشار، حساسیت یونی و افزایش سرعت جذب هیدروژل تولیدی و کاهش مصرف مواد پلیمری شد.

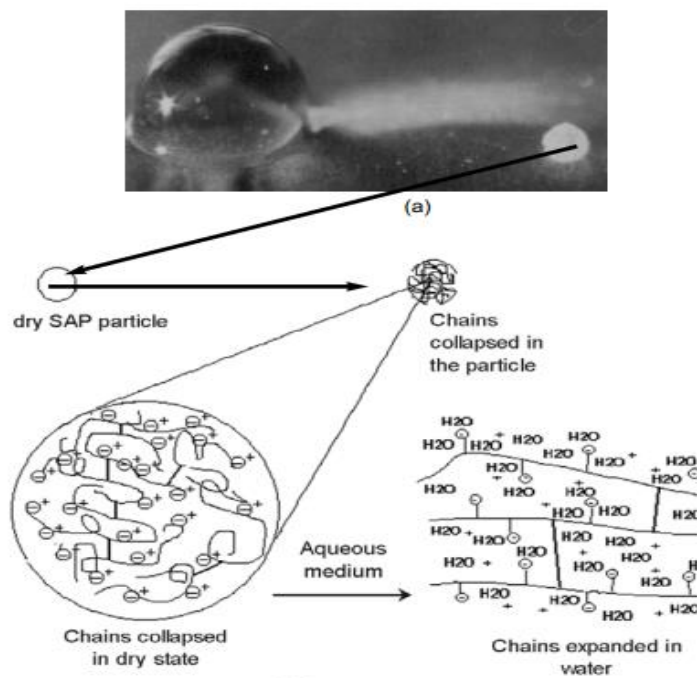
**واژگان کلیدی:** چ هیدروژل نانو کامپوزیت، کربوکسی متیل سلولز، نانو زئولیت، اصلاح حرارتی.

## مقدمه

ساخت هیدروژل و مرفولوژی ناهمگن می‌تواند از جمله این محدودیت‌ها باشد. هیدرو ژل‌های نانو کامپوزیتی دسته‌ای جدید از مواد زیستی هستند که اخیراً توجه زیادی را در کاربردهای پزشکی و داروسازی به خود جلب کرده‌اند.

باوجود مزایای زیاد در استفاده از هیدرو ژل‌های معمولی شبکه‌ای شده، کاربرد آن‌ها اغلب به علت قدرت مکانیکی کم و خواص پاسخ‌دهی ضعیف محدود شده است. ماهیت تصادفی واکنش‌های اتصال عرضی درگیر در

گرمایی، نوری، الکتریکی، واکنش پذیری و اصطکاکی را می‌توان با استفاده از تهیه هیدروژل‌های کامپوزیت و نانو کامپوزیت بهبود بخشید. پلیمرهای سوپر جاذب نوعی از هیدروژل‌هایی با اتصالات عرضی هستند که می‌توانند مقدار قابل توجهی آب (بالای  $2000\text{ g/g}$ ) یا یک محلول آبی جذب کنند [۱]. سوپر جاذب‌ها، شبکه پلیمری به شدت آب دوستی است که در آب به شدت متورم می‌شود، اما به دلیل وجود تعداد اندکی پیوندهای عرضی، حل نمی‌شود. بنابراین سوپر جاذب، پلیمری با اتصالات عرضی است که گروه‌های عاملی آب دوست (مانند  $-\text{NH}_2$ ،  $-\text{OH}$ ،  $-\text{COOH}$ ،  $-\text{SO}_3\text{H}$ ،  $-\text{COONa}$ ) دارد؛ لذا برخلاف هیدروژل‌های معمولی، می‌تواند مقادیر فوق‌العاده زیادی آب را جذب کند (شکل ۱) [۲].



شکل ۱- ساختار سوپر جاذب متورم [۳].

بودن برای تهیه نانو کامپوزیت‌های سوپر جاذب آلی- معدنی به منظور بهبود خواص تورمی و استحکام هیدروژل و کاهش قیمت محصولات ابر جاذب بیش از سایر مواد بررسی شده و در مطالعات توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است [۳-۴]. در این میان، Silva و همکارانش (۲۰۱۹) به تولید آبروژل از نانو سلولز و لاپونیت پرداختند که در واقع کامپوزیتی از مشتقات سلولزی و نانو ذرات معدنی می‌باشد. نتایج این تحقیق نشان داد که

هیدروژل‌های نانو کامپوزیت به واسطه خواص مکانیکی بسیار زیاد (افزایش طول بسیار زیاد، قدرت ژل زیاد، انرژی شکستگی زیاد، مقاومت زیاد در برابر خمش یا تراکم)، هدایت گرمایی خوب، ظرفیت گرمایی بالا و ویژگی‌های تورم- واتورم سریع شناخته شده‌اند [۱]. این ویژگی‌های منحصر به فرد یک طیف وسیعی از کاربردها را در استفاده از یک هیدروژل به طور مؤثر ایجاد کرده است. این کاربردها شامل مهندسی بافت، ماهیچه‌های مصنوعی، پوشش‌های زخم، آنزیم زیست حسگر، لنز تماسی، رهایش دارو، دستگاه‌های جداسازی، حسگرها، آماده سازی ذرات فلزی، جذب رنگ، کشاورزی (کنترل رهایش کودها یا آفت کش‌ها)، فیلترها، کاتالیست و مواد شفاف نوری می‌باشد [۱]. خواص هیدروژل‌ها مانند خواص مکانیکی،

در یک دهه گذشته، تحقیقات بسیار زیادی در زمینه استفاده از سلولز، مشتقات سلولزی و نانو ذرات معدنی در ساخت هیدروژل انجام شده است که هدف از استفاده این مواد استحکام بخشیدن به هیدروژل و همچنین افزایش جذب آب آن بوده است. از میان مواد معدنی به طور عمومی استفاده از ترکیباتی همچون انواع خاک رس مانند کائولینیت، اتاپولجیت، میکا، زئولیت، بنتونیت، مونتوریلونیت و ورمیکولیت به علت ارزانی و در دسترس

افزودن نانوذره منجر به از بین رفتن خاصیت ویسکوالاستیک یا کاهش این محدوده شده است [۸]. Hassani و همکارانش (۲۰۱۴) در بررسی خصوصیات هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی و موارد استفاده آن‌ها دریافتند که فرارگیری نانو ذرات در ساختار ماتریس هیدروژل می‌تواند خواص منحصربه‌فرد از جمله واکنش هوشمند به عوامل محرک خارجی و همچنین می‌تواند خواصی مانند مقاومت مکانیکی را بهبود بخشد. در واقع هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی بر پایه نانو ذرات معدنی دارای استحکام مکانیکی و ساختاری مطلوب هستند که همین امر سبب استفاده گسترده‌ی آن‌ها در کاشت‌های مربوط به استخوان و مهندسی بافت می‌شود. علاوه بر آن افزایش استحکام ساختاری این مواد منجر به موفقیت کاربرد آن‌ها در فرایندهای کنترل هم‌زمان باهدف ازدیاد تولید نفت با شرایط سخت از نقطه‌نظر فشار، دما و حضور یون‌های تک و دو ظرفیتی موجود در محیط شده است. اکثر هیدروژل‌های نانو کامپوزیت نسبت به هیدروژل‌های معمولی سودمندتر هستند که خواص بهبودیافته آن‌ها از جمله افزایش قدرت مکانیکی و خواص منحصربه‌فرد از قبیل تحریک کنترل از راه دور را ارائه می‌دهند [۸-۹]. Askari و همکاران (۲۰۱۶) طبق روش الیوت<sup>۱</sup> (۱۹۵۰) [۱۰] پودر کربوکسی متیل سلولز را در دما و زمان‌های مختلف تحت تیمار حرارتی قرار دادند که با این روش کربوکسی متیل سلولز محلول را به یک ماده نامحلول تبدیل کردند که نتایج این پژوهش نشان داد که اصلاح حرارتی توانست نیاز به مصرف اتصال‌دهنده عرضی را کاهش و بیشترین میزان جذب در کمترین میزان اتصال‌دهنده عرضی داشته باشد. هدف از این تحقیق استفاده از نانوزئولیت به‌عنوان پرکننده و عاملی برای افزایش میزان جذب هیدروژل در کنار کربوکسی متیل سلولز اصلاح‌شده می‌باشد. از آنجایی که بزرگ‌ترین حجم نمونه‌های تجاری را مونومرهای آکرلیک (آکرلیک اسید و آکریل آمید) تشکیل می‌دهند که این مواد مونومری به دلیل قیمت زیاد، زیست‌تخریب‌پذیر نبودن و سرطان‌زا بودن دارای محدودیت‌های بسیار زیادی برای استفاده هستند. جایگزینی با ماده‌ای بر پایه سلولز و

به‌طورمعمول پلیمرهای تقویت‌شده با ذرات معدنی، خواص فیزیکی و شیمیایی و قدرت جذبشان افزایش یافته و همچنین از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه می‌باشد [۵]. در این تحقیق از میان نانو ذرات معدنی از زئولیت‌ها که در واقع یک مونت‌موریلونیت است استفاده شد. زئولیت دارای میکرو کریستال‌های متخلخل معدنی می‌باشند. این مولکول‌ها ترکیبی از آلومینیم و سیلیکات کربناتی‌اند که دارای شبکه سه‌بعدی 4-(SiO<sub>4</sub>) و 5-(AlO<sub>4</sub>) بوده که با اتم اکسیژن پیوند داشته و در منافذ و حفره‌های خود با مولکول آب پیوند برقرار می‌کند. کاتیون‌های شبکه زئولیت متحرک هستند و این تحرک خاصیت تبادل کاتیونی را برای زئولیت فراهم می‌سازد که با توجه به خواص منحصر به فرد خود طیف گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی را پیدا کرده‌اند، که از آن جمله می‌توان به کاتالیزور، جذب‌کننده سطحی، غربال‌کننده مولکول‌ها و مبدل یونی بودن آن اشاره نمود. زئولیت بسیار مقرون‌به‌صرفه است و ضمن فراوانی معادن آن در ایران، قابلیت خوبی برای نگهداری آب در خود نسبت به سایر کانی‌های مشابه دارد و در بسیاری از مطالعات جذب بالای آب زئولیت بیان شده است [۴]. این خواص جذب زئولیت باعث شده که در زمینه‌های کشاورزی، پزشکی، صنعت نفت، مهندسی عمران مورد استفاده قرار گیرد [۶]. بررسی نانوزئولیت در کنار سلولز علاوه بر اینکه از اهدافی مثل زیست‌تخریب‌پذیری این ماده کم نمی‌کند بلکه می‌تواند به قابلیت‌های کاربردی بهتری ختم شود. علاوه بر این، علت استفاده از این مونت‌موریلونیت‌ها در آبروژل‌ها به دلیل قیمت پایین آن‌ها، سازگار با محیط‌زیست و تجدیدپذیر بودن آن‌هاست. Silva و همکاران (۲۰۱۸) به بررسی تولید کامپوزیت‌های هیبریدی آلی-معدنی بر پایه نانو سلولز و لامپونیت اصلاح‌شده پرداختند که نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که کامپوزیت تولیدشده دارای خواص پایداری حرارتی بالا می‌باشد که به‌عنوان عایق حرارتی مورد استفاده قرار گرفت [۷]. Karchoubi و همکاران (۲۰۱۹) بر روی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی: رئولوژی، ریخت‌شناسی و کاربردهای آن مطالعاتی انجام دادند که در این تحقیق حضور نانوذره در ساختار هیدروژل باعث افزایش استحکام ساختاری، پایداری حرارتی و بهبود رفتار رئولوژیکی هیدروژل‌ها خواهد شد. البته در برخی از موارد

<sup>1</sup> Elliot

مخلوط گردیده و سپس محلول نانوزئولیت (شرکت پیشگامان محیط زیست پاک، اراک) و هیدروکسی اتیل سلولز (شرکت مرک آلمان) با نسبت ۳:۱ با ۰/۱ اسیدسیتریک (شرکت مرک آلمان) به عنوان اتصال دهنده عرضی به محلول نمونه های اصلاح نشده و اصلاح شده اضافه شد [۱۲]. خاطرنشان می گردد به منظور مقایسه نتایج، سطوح بالای افزودن اسیدسیتریک از تجربیات گذشته [۱۳] انتخاب شدند. محلول ساخته شده را درون پتری دیش ریخته و ابتدا در دمای °C ۳۰ به مدت ۲۴ ساعت و سپس در دمای °C ۸۰ به مدت ۲۴ ساعت درون آون قرار دادند. پس از آن، نمونه ها به صورت فیلم های نازک از پتری دیش جدا گردید. سپس به منظور بررسی ویژگی های هیدروژل تولید شده آزمون های زیر صورت پذیرفت و نتایج با یک نمونه تجاری که از کارخانه صنعتی پرقو آمل (تولیدکننده کاغذهای بهداشتی) تهیه شده بود مورد مقایسه قرار گرفت.

استفاده از پرکننده نانویی زیست سازگار و مقرون به صرفه بسیار توجیه پذیر می باشد [۵-۱۱]. در همین راستا، در پژوهش حاضر هیدروژل جدیدی از کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده به روش حرارتی و نانوزئولیت تولید شده تا امکان مطلوبیت اصلاح حرارتی را در کاهش مصرف اتصال دهنده عرضی و افزایش میزان جذب محلول در اثر افزودن نانوزئولیت مورد بررسی قرار دهد و نانو کامپوزیت آلی - معدنی زیست سازگار را به عنوان جایگزینی مناسب برای کامپوزیت های سنتزی معرفی و در زمینه های کشاورزی، پزشکی و بهداشتی استفاده کند.

### مواد و روش ها

طبق روش اصلاح حرارتی انجام شده بر روی کربوکسی متیل سلولز (شرکت Daejung، کره جنوبی) توسط Askari و همکاران (۲۰۱۶) یک گرم پودر کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده حرارتی توزین و با آب

جدول ۱- ترکیبات کامپوزیت

فیلم های کامپوزیتی	کد
CMC+HEC+ NanoZeolite+CA	CHNC
CMC+ HEC+NanoZeolite+Whitout CA	CHN
CMC+ NanoZeolite+ CA	CNC
CMC+ NanoZeolite+WhitoutCA	CN

HERMLE Labortechnik، مدل Z366، آلمان) به مدت سه دقیقه و در حدود ۱۲۰۰ دور در دقیقه خارج و بعد مش حاوی نمونه وزن می شود [۱۴]. همین مراحل برای مش فاقد نمونه انجام و توزین می گردد. در پایان، از رابطه ۱ میزان جذب محاسبه می گردد:

$$(1) = \text{ظرفیت جذب (گرم/گرم)}$$

بست فلزی به انتهای استوانه شیشه ای می بندند، و آن را روی صافی شیشه ای قرار می دهند؛ آنگاه ۰/۹ گرم نمونه را به طور یکنواخت درون سیلندر، روی توری پارچه ای قرار داده و وزنه ۲۰۰ گرمی را بر روی آن قرار داده سپس محلول ۰/۹ درصد سدیم کلرید (NaCl) را داخل ظرف پتری می ریزند به طوری که صافی شیشه ای، فقط تا سطح تماس با صافی پارچه ای در محلول غوطه ور شود [۱۳]. پس از رسیدن به تورم تعادلی (به مدت یک ساعت)، نمونه

### روش سانتیفریوژ

طبق روش Andrade در سال ۱۹۷۶، مقداری نمونه را در مش نایلونی به ابعاد ۶۰×۶۰ قرار داده و سپس مش درون محلول ۰/۹ درصد سدیم کلرید به مدت نیم ساعت در دمای اتاق گذاشته می شود. سپس مش را بیرون آورده و محلول اضافی آن با کمک دستگاه سانتیفریوژ (شرکت

### آزمون تحت بار (AUL)

واقعی ترین معیار اندازه گیری یک سوپر جاذب، میزان تورم آن در یک محلول نمک تحت بار است. این معیار را به طور معمول با کمیته موسوم به جذب تحت بار (بیشترین میزان جذب تحت بار) در محلول ۰/۹ درصد سدیم کلرید اندازه گیری می کنند [۱۵]. طبق روش Lim (۲۰۰۰)، ابتدا صافی شیشه ای را درون ظرف پتری قرار می دهند؛ سپس یک صافی یا توری پارچه ای را به وسیله

متورم شده تحت فشار را وزن کرده و مقدار عددی بیشترین میزان جذب تحت بار از معادله زیر به دست آمد

$$(۲) = \text{بیشترین میزان جذب تحت بار (گرم بر گرم)}$$

کردن مقدار آن از عدد یک، به آسانی معیاری نسبی از حساسیت یونی یا نمکی به دست می‌آید و طبق رابطه ۳ محاسبه می‌گردد [۱۷]:

$$(۳) - ۱ = \text{حساسیت یونی}$$

### آزمون حساسیت یونی

این آزمون به محاسبه نسبت جذب محلول نمکی به وسیله سوپر جاذب به جذب آب دیونیزه، به‌عنوان شیوه‌ای برای بیان حساسیت نمکی گزارش شده است که با کم

### اندازه‌گیری زمان - تورم

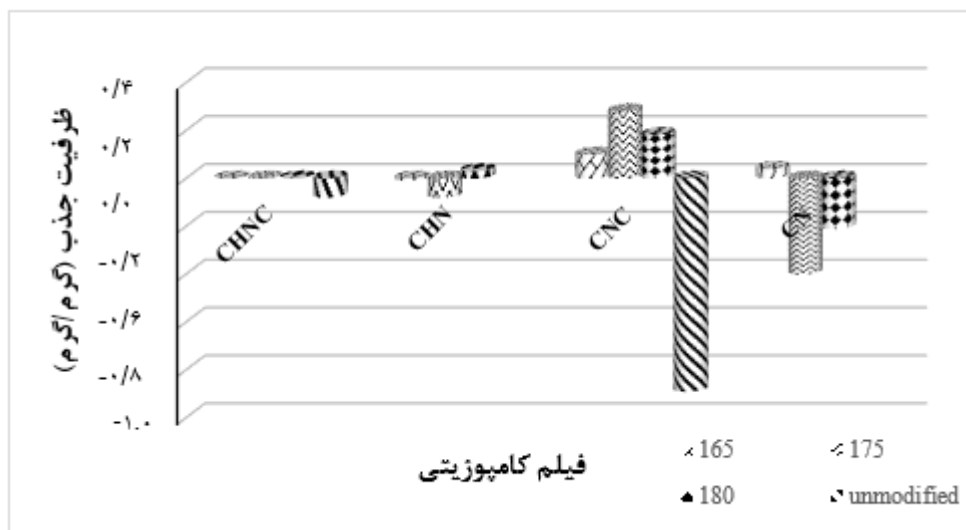
در این آزمون طبق روش Liu در سال ۲۰۰۰ ابتدا مقداری نمونه (۰/۱ گرم و مش ۵۰ تا ۶۰) را درون بشر ۱۰۰۰ میلی‌لیتر یا فلاسک ۲ لیتری که حاوی آب مقطر یا محلول مورد نظر است گذاشته و در فواصل زمانی متوالی (به‌طور مثال ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۶۰۰، ۱۲۰۰، ۱۸۰۰۰ ثانیه) میزان جذب توسط نمونه را به روش الک اندازه‌گیری کرده و زمان نیز از طریق اندازه‌گیری میزان تورم نمونه‌ای که مایع را جذب کرده در فواصل زمانی متوالی به دست می‌آوریم [۱۸].

### نتایج و بحث

پژوهش‌هایی که پیش‌تر در جهت تولید سوپر جاذب صورت گرفته بود، از نمونه‌های اصلاح‌شده حرارتی کربوکسی متیل سلولز استفاده نشده بود و از سوی دیگر همان‌گونه که ذکر شد، یکی از اهداف پژوهش حاضر کاهش مصرف اتصال‌دهنده عرضی و هیدروکسی اتیل سلولز و افزایش میزان جذب در حضور نانوزئولیت می‌باشد که در این پژوهش، هیدروژل از کربوکسی متیل سلولز اصلاح‌شده حرارتی با هیدروکسی اتیل سلولز و نانوزئولیت با درصد اتصال‌دهنده عرضی منتخب تولید شد که نتایج آزمون‌های مختلف آن به شرح زیر می‌باشد.

### آزمون حساسیت یونی

شکل ۲ نتایج حاصل از آزمون حساسیت یونی هیدروژل تولیدشده از کربوکسی متیل سلولز، هیدروکسی اتیل سلولز و نانو زئولیت را نشان می‌دهد و مشاهده شده که ظرفیت جذب آب در نمونه‌هایی که ترکیب CMC، HEC، Nano-zeolite و CA را دارا می‌باشد بیشتر است. در واقع میزان جذب آب مقطر نسبت به محلول نمکی در نمونه‌های دارای اتصال‌دهنده عرضی بیشتر و در نمونه‌های شاهد میزان جذب نمک نسبت به آب بیشتر می‌باشد. نکته قابل توجه اینکه حضور نانو زئولیت در کنار کربوکسی متیل سلولز اصلاح‌شده باعث جذب بیشتر محلول نمک شده که در هیدروژل ساخته‌شده از کربوکسی متیل سلولز اصلاح‌شده میزان جذب در آب نسبت به محلول نمک بیشتر بوده است. در واقع پرکننده‌های نانویی باعث کاهش زنجیره پلیمری شده و از چگالی اتصالات عرضی جلوگیری می‌کنند. به عبارتی گسترش شبکه حاصل از هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی باعث خنثی‌سازی بارهای داخل ژل شده که این خنثی‌سازی توسط یون‌های چندعاملی باعث تقویت ذره‌های درون مولکولی شده و باعث تشکیل مولکول‌های پیچیده می‌شود که به سرعت باعث کاهش شبکه هیدروژل و ظرفیت جذب آب شده است [۱۸].

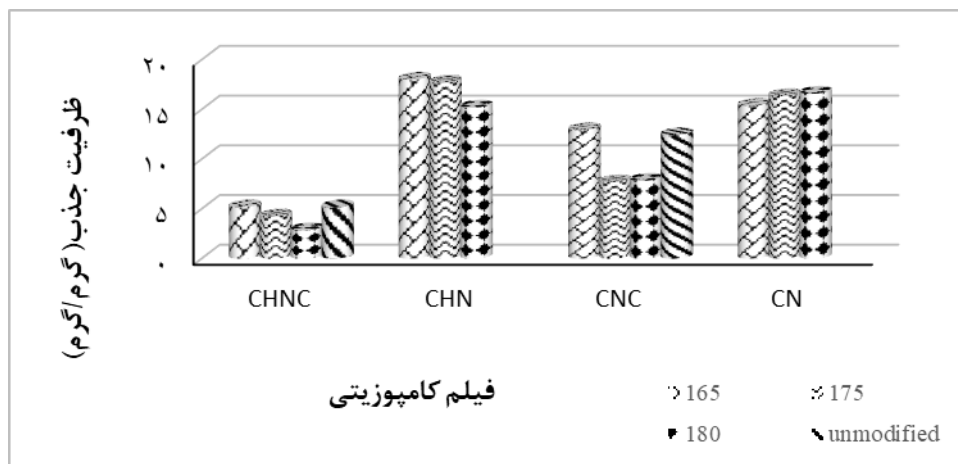


شکل ۲- نتایج حاصل از آزمون حساسیت یونی ترکیب نانو کامپوزیت اصلاح شده در دمای ۱۶۵، ۱۷۵، ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح نشده

میزان ظرفیت جذب را در سطح اتصال‌دهنده ۰/۵ درصد می‌توان مشاهده نمود. به عبارتی ساختار سست پرکننده-های نانویی موجود در هیدروژل در انتشار مایعات درون سوپر جاذب مؤثر بوده و در واقع پرکننده‌های نانویی درون هیدروژل باعث افزایش احتباس آب درون هیدروژل شده و این سختی مکانیکی را تا حدودی ارتقا می‌بخشد و این فیبرهای سلولزی باعث می‌شود که اسکلت هیدروژل تقویت شده و از کوچک شدن ساختار سه‌بعدی هیدروژل شدیداً جلوگیری کند و علاوه بر این، عملکرد ظرفیت پرکننده‌ها که شامل نیروی آزاد موینگی است می‌توانند مولکول‌های آب را محکم نگه داشته و در نتیجه آب آزاد به آسانی از طریق سانتریفیوژ خارج می‌شود [۱۸].

#### ظرفیت جذب آزمون سانتریفیوژ

با توجه به شکل ۳ نتایج آزمون سانتریفیوژ هیدروژل تولید شده از کربوکسی متیل سلولز، هیدروکسی اتیل سلولز و نانوذولیت را در دماهای مختلف نشان می‌دهد که ظرفیت جذب در نمونه‌هایی که دارای ترکیب کربوکسی متیل سلولز و نانو زئولیت (CMC+NZ+ 0.1% CA) می‌باشند و نمونه شاهد (فاقد اتصال‌دهنده عرضی) دارای بیشترین مقدار بوده است. به‌طور کلی ظرفیت جذب در نمونه‌های ترکیبی از کربوکسی متیل سلولز و نانوذولیت (CMC+NZ+ 0.1% CA) دارای مقادیر بیشتری است در حالیکه در نتایج قبل که ترکیب کربوکسی متیل سلولز با هیدروکسی اتیل سلولز بوده (CMC+HEC) بیشترین

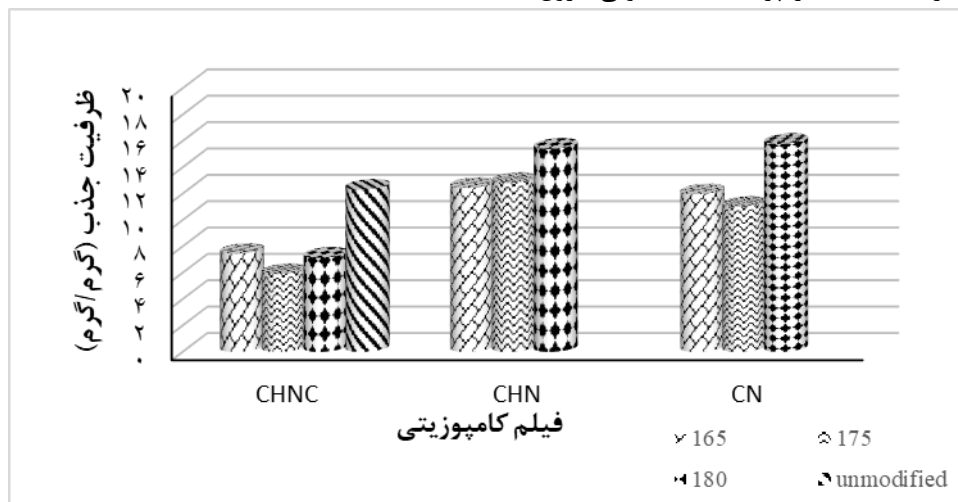


شکل ۳- نتایج حاصل از آزمون سانتریفیوژ ترکیب نانو کامپوزیت اصلاح شده در دمای ۱۶۵، ۱۷۵، ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح نشده

هیدروژل این است که باعث تعامل قوی بین سطح پرکننده نانویی و شبکه پلیمر شده که این عامل باعث افزایش مقاومت مکانیکی، حرارتی، و همچنین باعث افزایش تورم می‌شود [۱۹] به‌طور کلی ذرات معدنی خاک رس در شبکه هیدروژل نقش نقاط اتصال شبکه را ایفا می‌کنند. چگالی اتصالات عرضی مسئول فرایند جذب است، هر عاملی که روی اتصالات عرضی اثر بگذارد، بر جذب آب هم مؤثر است. در نتیجه با افزایش ژئولیت چگالی پیوند عرضی افزایش یافته که در پی آن جذب آب کاهش می‌یابد. واضح است، افزایش شبکه ساز موجب تولید نقاط بیشتری شده که باعث ایجاد شبکه بیشتر و در نتیجه کاهش حجم آزاد موجود درون ابر جاذب می‌شود. همچنین، هرچه درصد شبکه ساز زیاد می‌شود، چگالی اتصالات عرضی در پلیمر افزایش می‌یابد که هر دو عامل سبب کاهش شدید جذب می‌شوند [۴].

### ظرفیت جذب در آزمون تحت بار

شکل ۴ آزمون جذب تحت بار هیدروژل تولیدشده از کربوکسی متیل سلولز، هیدروکسی اتیل سلولز و نانو ژئولیت را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود ظرفیت جذب در نمودارها از روند مشخصی پیروی نمی‌کند. به‌طور کلی از بررسی نمودارها می‌توان نتیجه گرفت که میزان ظرفیت جذب در نمونه ترکیبی CMC+NZ+CA 0.1% (نمونه فاقد هیدروکسی اتیل سلولز) دارای بیشترین میزان تورم بوده است در حالیکه نتایج آزمایشات تیمار حرارتی نشان می‌دهد که بیشترین میزان تورم در نمونه ترکیبی با هیدروکسی اتیل سلولز و سطح ۰/۵ درصد (CMC+HEC+0.5% CA) می‌باشد. بعلاوه، در نمونه تحت اصلاح حرارتی در کمترین میزان اتصال‌دهنده عرضی (۰/۱) بیشترین میزان جذب تحت بار مشاهده می‌شود. در واقع مزیت استفاده از پرکننده‌های نانویی درون



شکل ۴- نتایج حاصل از آزمون جذب تحت بار ترکیب نانو کامپوزیت اصلاح شده در دمای ۱۶۵، ۱۷۵، ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح‌نشده

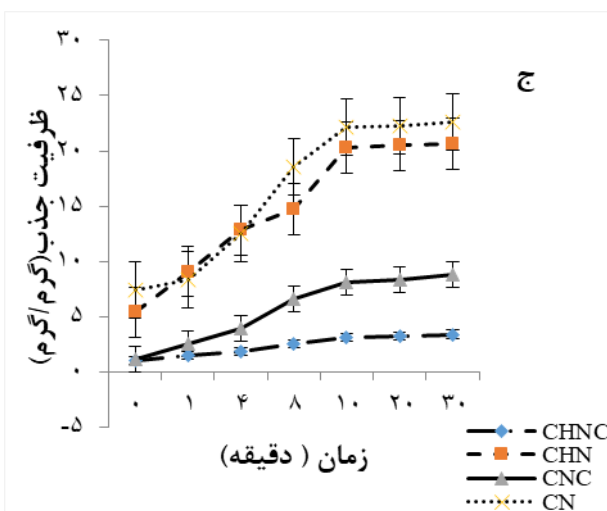
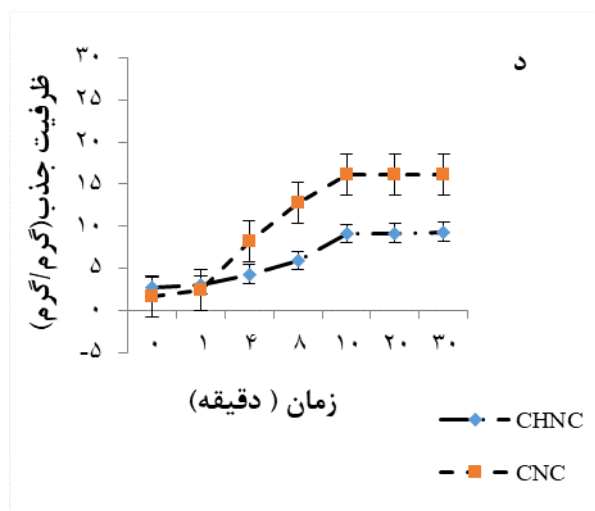
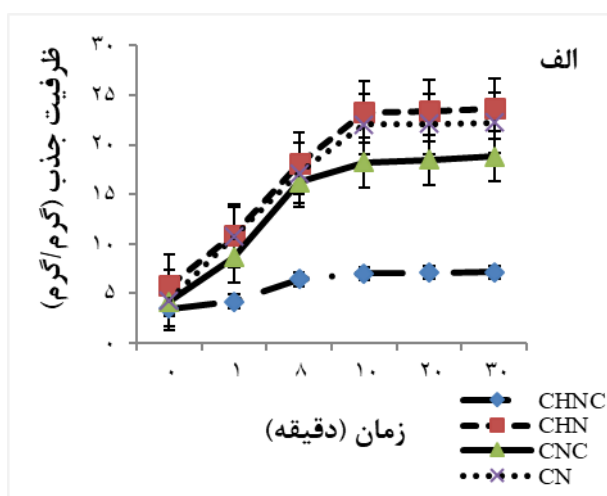
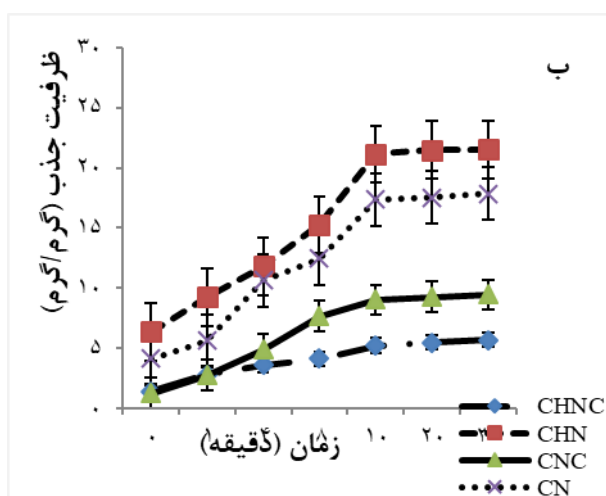
جذب افزایش یافته است و از زمان ۱۰ تا ۳۰ دقیقه تقریباً یکنواخت و ثابت می‌باشد. در نمونه شاهد این ترکیب روند جذب بسیار سریع بوده و کاملاً روند افزایشی داشته است که در زمان ۱۰ تا ۳۰ دقیقه به‌صورت ثابت می‌باشد. در نمونه‌های ترکیبی در عدم حضور هیدروکسی اتیل سلولز روند جذب مشابه با نمونه‌های فوق می‌باشد در حالی که در نمونه شاهد این ترکیب سرعت جذب کند بوده و در سطح ۱۰ دقیقه یکنواخت و ثابت می‌باشد. هر سیستم نانو کامپوزیت بهبودهایی در خواص تورمی و مکانیکی مانند افزایش استحکام و سرعت‌های پاسخ‌دهی سریع‌تر و نسبت

### سرعت جذب در آزمون اندازه‌گیری زمان تورم

شکل ۵ نتایج حاصل از آزمون اندازه‌گیری تورم را نشان می‌دهد بطوریکه با افزایش زمان تورم سرعت جذب افزایش یافته تا اینکه تا یک زمان معین میزان جذب ثابت می‌شود. با توجه به نتایجی که از مشاهده نمودار دماهای مختلف به‌دست‌آمده بیشترین میزان ظرفیت جذب در نمونه ترکیب شده از کربوکسی متیل سلولز، هیدروکسی اتیل سلولز و نانو ژئولیت (CMC+HEC+NZ+0.1% CA) در حضور اتصال‌دهنده عرضی ظرفیت جذب به‌صورت صعودی بوده بطوریکه از زمان ۰/۲۵ تا ۱۰ دقیقه ظرفیت

و در نتیجه اختلاف فشار اسمزی بین داخل شبکه و محلول خارجی باعث شده که نفوذ آب به داخل شبکه هیدروژل سریع تر اتفاق افتد. از طرفی این گروه‌های فعال می‌تواند در واکنش پلیمریزاسیون و ساخت و ساز شبکه سه‌بعدی شرکت کنند و همچنین از تشکیل زنجیره پلیمری در هم پیچیده و ضعیف هیدروژل که مانع تعامل پیوند بین گروه‌های آب دوست می‌شود جلوگیری می‌کند. از این رو تعامل هیدروژل با مولکول آب افزایش یافته و ظرفیت جذب آب بیشتر شده است [۲۰].

تورم بیشتر در مقایسه با هیدروژل‌های معمولی نشان داده‌اند. همچنین مشخص شده است که انتقال سرعت تورم و سرعت آزادسازی با هیدروژل نانو کامپوزیت آلی - معدنی از طریق پراکندگی موفق نانوذرات در سراسر نانو کامپوزیت افزایش می‌یابد [۹]. در واقع افزایش ظرفیت جذب آب به دلیل وجود مقدار زیادی از گروه‌های فعال از جمله  $-OH$ ،  $-CHO$ ،  $-COOH$  (که تمایل به جذب آب باعث افزایش دافعه الکتروستاتیک در شبکه هیدروژل شده



شکل ۵- نتایج حاصل از آزمون اندازه‌گیری زمان - تورم نانو کامپوزیت اصلاح شده در دماهای مختلف: الف) ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد، ب) ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد، ج) ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و د) اصلاح نشده



## نتیجه‌گیری

نانوزئولیت باعث کاهش میزان تورم هیدروژل می‌شود زیرا افزودن بیش‌ازحد آن باعث مسدود شدن حفره‌ها شده و در نتیجه باعث کاهش میزان تورم می‌شود. در واقع استفاده از پرکننده‌های نانویی درون هیدروژل باعث تعامل قوی بین سطح پرکننده نانویی و شبکه پلیمر شده که باعث افزایش مقاومت مکانیکی، حرارتی و میزان جذب می‌شود. همچنین، هرچه درصد شبکه ساز زیاد می‌شود، چگالی اتصالات عرضی در پلیمر افزایش می‌یابد که سبب کاهش شدید جذب می‌شوند به عبارتی نانوزئولیت هم نقش اتصال‌دهنده و هم نقش پرکننده را درون شبکه هیدروژلی ایفا نموده که در نتیجه این ترکیب از هیدروژل دارای بیشترین میزان جذب می‌باشد بطوریکه در آزمون‌های سانتریفوژ و AUL، میزان جذب آن به ترتیب ۱۲/۶ و ۱۱/۵۸ گرم بر گرم بوده است. به طور کلی آنچه در نوشته‌های فوق بیان شد گویای این مطلب می‌باشد که نانوزئولیت می‌تواند به‌عنوان پرکننده و عاملی برای افزایش میزان جذب هیدروژل در کنار کربوکسی متیل سلولز اصلاح‌شده استفاده می‌شود که باعث تعامل قوی بین شبکه پلیمر شده که این عامل باعث افزایش مقاومت مکانیکی، حرارتی، و همچنین باعث افزایش تورم می‌شود.

این تحقیق با تمرکز بر تأثیر اصلاح حرارتی بر ویژگی‌های هیدروژل بر پایه کربوکسی متیل سلولز و تولید کامپوزیت هیبریدی آلی - معدنی به دنبال دستیابی به شرایط بهینه اصلاحات فوق‌الذکر هیدروژل بوده است تا ضمن تولید محصولی باکیفیت مطلوب، سوپر جاذبی بر پایه منبعی فراوان، زیست‌تخریب‌پذیر و تجدید پذیر مانند سلولز و مشتقات آن و جایگزینی آن با مواد بر پایه نفت معرفی نموده و بتواند گامی بزرگ در راستای کمک به سلامت و بهداشت جامعه، محیط‌زیست و همچنین کشاورزی بردارد. به‌طور کلی سوپر جاذب‌های سلولزی به دلیل هزینه پایین، دسترس‌پذیری و سازگاری بالای سلولز با محیط‌زیست از اهمیت بالایی برخوردار هستند و بنابراین در مواردی که قابلیت تجزیه بیولوژیکی مورد نیاز است استفاده از این هیدروژل‌ها توصیه می‌شود. لذا به‌طور کلی ترکیب نانوزئولیت با کربوکسی متیل سلولز اصلاح‌شده به روش حرارتی باعث افزایش میزان ظرفیت جذب هیدروژل تولیدی شده است. همچنین افزودن نانوزئولیت در غیاب هیدروکسی اتیل سلولز باعث افزایش میزان جذب و سرعت جذب شده است و افزودن بیش‌ازحد

## منابع

- [1] Motie, N., Jonoobi, M., Faezipour, M. M., Mahboobian, M. M. and Borzacchiello, A., 2018. Nanocellulose based biohydrogel: preparation and characterization of some properties. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, Vol. 9, No. 4. (In Persian).
- [2] Jonoobi, M., Moradpour, M. and Tofangchi Kalle basti, A. A., 2020. Investigation of releasing mechanism of silver nitrate in the nanocellulose based hydrogel pad for burn healing. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, Vol. 9, No. 4. (In Persian).
- [3] Zohuriaan-Mehr M. J. and Kabiri K., 2008. Iran Polym J, 17 (6), 447- 451.
- [4] Vosuoghi Sh., Hojati S. M. and Kasraian A., 2017. Preparation and Study on Properties of Superabsorbent Hydrogel Composite of Acrylamide-Acrylic Acid and Zeolite in Agricultural Uses, JIPST, No. 5, pp. 391-404.
- [5] Silva J. M., Barud H. S., Meneguim A. B., Constantino V. R. and Ribeiro S. J., 2019. Inorganic-organic bio-nanocomposite films based on Laponite and Cellulose Nanofibers (CNF). Appl. Clay Sci., 168, 428-435.
- [6] Ross P., Mayer R. and Benziman M., 1991. Cellulose biosynthesis and function in bacteria. Microbiol. Rev. 55 (1), 35-58.
- [7] Silva J. M., Maturi F. E., Barud H. S., Constantino V. R. and Ribeiro S. J., 2018. New organic-inorganic hybrid composites based on cellulose nanofibers and modified Laponite. Adv. Opt. Technol., 7(5), 327-334.

- [8] Karchoubi, F. and Pahlevani, H.,2019. A review on Nanocomposite Hydrogels: Rheology, Morphology, and Applications. *J. Chemical-Polymer Engineering*, 3(3), 3-38.
- [9] Hassani M., Yadollahi Maghsoudlou M. and Namazi H.,2014. Nanocomposite Hydrogels, Their Characteristics and Uses, INIC, <https://paper.nano.ir/1/3408>.
- [10] Askari F., Ramezani O., Rasooly E., Garmarody S. R. P. and Mohammadkazemi F.,2016. An Environmentally- friendly Approach for Producing a Bio-superabsorbent based on Carboxymethyl Cellulose. *Environmental Sciences*, 14(1), 125-136.
- [11] Athawale V.D. and Lele V.,2001. Recent trends in hydrogels based on starch-graft-acrylic acid: A review, *Starch/Starke*, 3, 7-13.
- [12] Bendahou D., Bendahou A., Seantier B., Grohens Y. and Kaddami H.,2015. Nano-fibrillated cellulose-zeolites based new hybrid composites aerogels with super thermal insulating properties. *Ind. Crops Prod.*, 65:374-82.
- [13] Marci G., Mele G., Palmisano L., Pulito P. and Sannino A., 2006. Environmentally sustainable production of cellulose-based superabsorbent hydrogels, *Green Chem*, 8(5):439-44.
- [14] Andrade JD.,1976. Hydrogels for medical and related applications, ACS Symp. Series, 31, American Chemical Society, Washington DC, 1.
- [15] Astrini N., Anaha L. and Haryono A.,2012. Crosslinking Parameter on the Preparation of Cellulose BasedHydrogel with Divynilsulfone. *Procedia Chemistry* 4, 275 – 281.
- [16] Elliott E.S., inventor; Hercules Inc, assignee.1953. Heat-treated alkali-metal carboxymethyl cellulose and process of preparing it. United States patent US 2,639,239, May 19.
- [17] Omidian H., Hashemi SA., Sammes PG. and Meldrum, I.,1999. Modified acrylic-based superabsorbent polymers (dependence on particle size and salinity)., *Polymer.*, 40, 1753-171.
- [18] Liu M., Qi X., Chen Z. and Zhang F.,2008. Study of the swelling kinetics of superabsorbent using open circuit potential measurement, *Eur Polym J*, 44,743-754.
- [19] Bao Y., Ma J. and Li N., 2011. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. *Carbohydr. Polym.*, 84(1), 76-82.
- [20] Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y. and Isogai, A. 2009. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediatedoxidation. *Biomacromolecules*, 10, 162–165.

## Hydrogel composite based on thermal modified carboxymethyl cellulose and nanozeolite

### Abstract

The present study aimed at producing bio-based superabsorbents with minimum use of polymeric materials and crosslinkers. Thus, nano-zeolites were used as high potential minerals for development of an environmentally friendly, durable, accessible, absorbent and cost-effective organic nano-hybrid composite in low amounts of crosslinkers and polymeric materials as an alternative for synthetic hydrogels. In the experimental stages, the modified heat-treated carboxymethyl cellulose (CMC) powder developed in the previous research as well as the unmodified powder (control sample) were individually dispersed in distilled water and then a 3:1 ratio of nano-zeolite and hydroxyethyl cellulose together with citric acid as a crosslinker were added. The solution was then cast in a petri dish. The prepared samples were then measured and evaluated using centrifuge, absorption under load, deformation and swelling time tests. The results showed that the combination of nano-zeolite with heat-treated CMC increased absorption capacity both free and under load, fine toughness and higher absorption rate of hydrogel. In addition, thermal modification successfully decreased the need for crosslinking so that nanocomposite hydrogels had considerable mechanical hardness. Besides, this combination of hydrogels demonstrated the highest amount of absorption in centrifuge and AUL tests with the most desirable results in the swelling time. Also, the addition of nano-zeolite increased the water absorption in samples in the absence of hydroxyethyl cellulose, however, in presence of hydroxyethyl cellulose, two properties of absorption rate and toughness showed higher values.

**Keywords:** Nano-Composite Hydrogel, Carboxy-Methyl Cellulose, Nano-zeolite, Thermal modification.

F. Askari<sup>1</sup>  
O. ramezani<sup>2\*</sup>  
E. Rasooly Garmaroody<sup>3</sup>  
R. Jafari petrudi<sup>4</sup>  
F. Mohammadkazemi<sup>5</sup>  
J. Hoseein zade<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Ph.D. student, Department of wood science & technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Assistant professor, Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Mazandaran, Iran

<sup>3</sup> Assistant professor, Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Mazandaran, Iran

<sup>4</sup> Assistant professor, Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Mazandaran, Iran

<sup>5</sup> Assistant professor, Department of Cellulose and Paper Technology, Shahid Beheshti University, Zirab campus, Mazandaran, Iran

<sup>6</sup> Ph.D. student, Department of wood science & technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:  
[O. Ramazani@sbu.ac.ir](mailto:O.Ramazani@sbu.ac.ir)

Received: 2022/10/29

Accepted: 2022/11/23