

تهیه و بررسی خواص هیدروژل مبتنی بر لیگنین آمین دار شده

چکیده

تبدیل مواد تجدید پذیر پایدار به مواد ارزشمند روش متداول برای جایگزینی پلیمرهای مصنوعی با پلیمرهای طبیعی است. لیگنین ماده زیست‌محیطی و دومین پلیمر زیستی فراوان حاصل از زیست‌توده می‌باشد. در این تحقیق، هیدروژل مبتنی بر لیگنین به‌وسیله‌ی اتصال عرضی میان دی‌آلدئید سلولز و لیگنین آمین‌دار شده، ساخته شد. لیگنین توسط واکنش مانیک آمین‌دار شد و سلولز توسط سدیم متاپریدات در معرض اکسایش قرار گرفت که به‌وسیله‌ی نتایج طیف‌سنجی FTIR نیز تأیید شدند. نتایج طیف‌سنجی FTIR هیدروژل تهیه‌شده نشان داد که گروه‌های آلدئید سلولز اکسیدشده، از طریق پیوند شیف‌بیس، با گروه‌های آمین لیگنین آمین‌دار شده واکنش می‌دهند که اتصال عرضی مناسبی را برای شکل‌گیری شبکه‌ی هیدروژل فراهم می‌کنند. نتایج آنالیز SEM حاکی از ایجاد ساختار متخلخل در هیدروژل با توزیع اندازه منافذ مختلف بود. ویژگی‌های سطح ویژه‌ی هیدروژل بررسی شده به‌وسیله‌ی BET دلالت بر ساختار تخلخل داخلی در هیدروژل داشت. نتایج این بررسی تأیید کرد که هیدروژل مبتنی بر لیگنین آمین‌دار شده‌ی حاصل، هیدروژل سبز پایداری می‌باشد که برای انواع کاربردهای مختلف مفید (بهداشت، کشاورزی و...) خواهد بود.

واژگان کلیدی: هیدروژل، دی‌آلدئید سلولز، لیگنین آمین‌دار شده، شیف‌بیس، طیف‌سنجی FTIR.

مریم اله‌دادی^۱
 علی عبدالخانی^{۲*}
 سحاب حجازی^۲

^۱ دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، البرز، ایران

^۲ دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، البرز، ایران

مسئول مکاتبات:

Abdolkhani@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۰۲

مقدمه

امروزه حجم زیادی از نیازهای روزمره ما را مواد شیمیایی تشکیل می‌دهند که حاصل از تبدیل و فرآوری مشتقات نفتی هستند. بسیاری از مواد شیمیایی از آفت‌کش تا پلاستیک که دنیای مدرن برای بقای خود نیازمند استفاده از آنهاست، از ترکیبات مختلف نفت خام حاصل می‌شوند؛ اما محدودیت منابع فسیلی از یک‌سو و افزایش آلودگی محیط زیستی ناشی از کاربرد نفت خام از سوی دیگر ضرورت استفاده از منابع تجدید پذیر را روزبه‌روز بااهمیت‌تر و گسترده‌تر نموده است [۱].

همین امر سبب شده است که فرآورده‌های بر پایه‌ی مواد تجدیدپذیر مانند نشاسته، سلولز، کیتین/کیتوزان، ضایعات کشاورزی و لیگنین به جهت کاهش آلودگی و مصرف انرژی به‌شدت موردتوجه قرار بگیرد. لیگنین پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر و دومین زیست‌توده فراوان پس از سلولز می‌باشد. لیگنین مزایای متعددی از جمله خاصیت آنتی‌اکسیدانی، آنتی-میکروبی، زیست‌تخریب‌پذیری و دسترس‌پذیری زیاد در مقدار عظیم را نشان می‌دهد [۲]. امروزه، لیگنین به‌عنوان فرآورده جانبی تولید خمیرکاغذ به مقدار قابل توجهی تولیدشده و در مقایسه با سلولزها، همی‌سلولزها و سایر پلی‌ساکاریدها در مقابل اغلب

و اثربخشی هیدرو ژل‌های مبتنی بر پلیمرهای تجدید پذیر با اصلاح شیمیایی افزایش می‌یابد، برای مثال برخی معایب مانند عدم خلوص، ساختار نامعین و تغییر ویژگی‌ها وابسته به روش استخراج شده، کاربردهای لیگنین را محدود می‌کند، اما گروه‌های عاملی فراوان در دسترس (گروه‌های فنولی و هیدروکسیل آلیفاتیک) باعث شده است که لیگنین مستعد پذیرش برای اصلاح شیمیایی باشد [۷]. لذا اصلاح شیمیایی لیگنین منجر به افزایش قابلیت و کارایی هیدرو ژل‌های مبتنی بر لیگنین می‌شود. Yu و همکاران (۲۰۱۶) لیگنوسولفونات را به‌عنوان لیگنین عامل دار شده، به علت دارا بودن گروه‌های عاملی SO_3 ، برای تهیه‌ی هیدرو ژل‌ها به کاربردند. آنها هیدرو ژل‌ها را به‌وسیله‌ی کوپلیمریزاسیون آکرلیک اسید با لیگنوسولفونات تهیه کردند و N,N' -متیلن-bis-آکرلامید را به‌عنوان ماده‌ی اتصال دهنده عرضی و لاکاز-BHP-t را به‌عنوان ماده‌ی آغازگر به کاربردند. ظرفیت جذب و کارایی حذف متیلن آبی، هدف سیستم برای ارزیابی ویژگی هیدرو ژل‌ها بود. نتایج نشان داد حضور گروه‌های کربوکسیلیک اسید ایجاد شده روی لیگنوسولفونات، واکنش میان هیدروژل جاذب بر پایه لیگنین و رنگ‌دانه‌های کاتیونی را افزایش می‌دهد [۸]. از جمله روش‌های متداول برای تهیه‌ی هیدرو ژل‌های پلیمری می‌توان به پلیمریزاسیون رادیکال آزاد، اتصال عرضی تابشی پلیمرها، اتصال عرضی شیمیایی و فیزیکی پلیمرها اشاره کرد [۶]. هیدرو ژل‌ها می‌توانند مبتنی بر انواع پیوندهایی که میان زنجیرهای پلیمر وجود دارد، به ژل‌های اتصال عرضی فیزیکی و شیمیایی طبقه‌بندی شوند. در هیدرو ژل‌های فیزیکی، زنجیرهای پلیمر از طریق به دام انداختن زنجیر پلیمر یا پیوندهای غیر کووالانسی مانند نیروهای جذب (مانند پیوند هیدروژنی یا نیروهای آبگریز) در کنار یکدیگر نگه‌داشته می‌شوند [۹،۱۰]. از این‌رو، به علت ماهیت ضعیف نیروها به-عنوان هیدرو ژل‌های برگشت‌پذیر، یعنی در هنگام حل شدن در آب از هم‌پاشیده شده، شناخته

حملات بیولوژیکی مقاوم است. اخیراً تلاش‌های بسیاری برای استفاده از آن در زمینه‌های مختلف از جمله کامپوزیت‌های پلیمر و هیدرو ژل‌ها صورت گرفته است [۳]. هیدرو ژل‌ها شبکه‌های مبتنی بر پلیمر هستند که با اتصالات عرضی (پیوند فیزیکی-شیمیایی) میان زنجیرهای پلیمری شکل گرفته‌اند. هیدروژل‌ها دارای کاربردهای متعددی از جمله بهداشت (مانند محصولات بهداشتی)، کشاورزی (نگهداری آب، تصفیه آب، حشره‌کش‌ها)، مواد پزشکی (حامل دارو، پانسمان جراحی و زخم، داربست‌های مهندسی بافت، لنزهای تماسی نرم) و صنعت (دستگاه‌های تصفیه آب، مخازن آب برای مواد جامد خشک، حفاری چاه‌های نفت) می‌باشند [۴]. در سال‌های اخیر روند ساخت هیدروژل‌ها از منابع زیستی به‌طور چشمگیری مورد توجه محققان قرار گرفته است. از جمله تحقیقات انجام‌شده در این زمینه می‌توان به تهیه‌ی هیدرو ژل‌های زیست-تخریب‌پذیر مبتنی بر پلیمرهای طبیعی نشاسته، لیگنین و همی سلولز اشاره کرد. Farhat و همکاران (۲۰۱۷) هیدرو ژل‌های مذکور را به‌وسیله اکستروژن با هدف تحویل دارو تهیه کردند. پلیمرهای طبیعی به‌وسیله سیتریک اسید نرم اتصال عرضی شدند. گروه‌های کربوکسیل در سیتریک اسید با گروه‌های هیدروکسیل پلیمرهای طبیعی پیوند استری ایجاد کرده و اتصال عرضی مناسبی را فراهم کردند. هر سه نوع هیدروژل حاصل ظرفیت تورم و ویژگی‌های مکانیکی بالایی را نمایش دادند [۵]. Ciolacu و همکاران (۲۰۱۳) نیز هیدرو ژل‌های لیگنین-سلولز را با مقادیر متفاوت لیگنین (۱:۱، ۲:۱، ۳:۱، ۱:۲، ۱:۳ نسبت جرمی) و با به‌کارگیری اپی کلروهیدرین به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی تهیه کردند. نتایج نشان داد که لیگنین ویژگی‌های هیدرو ژل‌های حاصل را تحت تأثیر قرار داده و حضور لیگنین باعث افزایش تخلخل هیدرو ژل‌ها می‌شود. همچنین مطالعه میزان تورم هیدرو ژل‌ها تأیید کرد که مقدار بیشتر جذب آب احتمالاً به علت خلل و فرج ناشی از لیگنین می‌باشد [۶]. از سوی دیگر، گستره‌ی کاربرد

مواد و روش‌ها

الیاف سلولز از شرکت سیگما و لیگنین مورد استفاده با نام تجاری Indulin AT از شرکت MeadWestvaco تهیه شدند. سایر مواد شیمیایی نیز فرآورده‌های شیمیایی موجود در سطح تجاری و با درصد خلوص بالا بودند. طیف‌های طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) با استفاده از دستگاه PerkinElmer Frontier، تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) با به کارگیری دستگاه JCM-6000 PLUS و دستگاه SEM NeoScope Benchtop در ولتاژ 15.00 KV و سطح ویژه و ابعاد منافذ (BET) توسط دستگاه MiroActive انجام گرفت.

اکسایش سلولز

در این تحقیق، نمونه سلولز با سدیم متا پریودایت^۲ در معرض اکسیداسیون قرار گرفت. در ابتدا، ۱ گرم سلولز در ۴۲ میلی‌لیتر آب مقطر در بطری ۱۰۰ میلی‌لیتری سوسپانسیون شد. سپس ۱/۵۸ گرم سدیم متا پریودایت در ۲۱ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده (۲/۵ درصد غلظت) و به سوسپانسیون سلولز اضافه گردید. برای ایجاد محیط تاریک، سوسپانسیون کاملاً با فویل آلومینیوم پوشش داده شد، سپس بر روی شیکر به مدت ۹۶ ساعت در دمای ۴۸°C هم زده شد. در نهایت، سلولز اکسید شده با آب یون‌زدایی شده شسته و سپس فریزدرایر شد [۱۴].

واکنش آمین‌دار کردن لیگنین

این فرآیند توسط واکنش مانیک (فرمالدهید و دی اتیلن تری آمین^۳) انجام گردید. در ابتدا، ۱۰ گرم لیگنین و ۶ گرم دی اتیلن تری آمین در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰.۵ مولار حل شدند. PH محلول با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید تا مقدار ۱۱-۱۱/۵ تنظیم شد. در مرحله بعد، محلول به بالون سه دهانه اضافه شد، سپس ۶ گرم محلول فرمالدهید (۳۷ درصد) به صورت قطره‌ای به محلول در حال هم زده شدن اضافه گردید. واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۵°C انجام شد. در مرحله آخر، به منظور ته‌نشینی لیگنین آمین‌دار شده، سه

می‌شوند. در هیدرو ژل‌های اتصال عرضی شیمیایی، زنجیرهای پلیمر از طریق پیوندهای کووالانسی با یکدیگر مرتبط می‌شوند [۱۱، ۱۲]. لذا به‌عنوان هیدرو ژل‌های دائمی ذکر می‌شوند. اتصال‌دهنده‌های عرضی شیمیایی مانند گلو تار آلدهید، اپی کلروهیدرین و پلی (اتیلن گلیکول) دی‌گلی سیدیل اتر جهت ایجاد اتصال عرضی شیمیایی زنجیرهای پلیمری در هیدرو ژل‌ها به کار گرفته می‌شوند، اما سمیت و غیر زیست‌تخریب‌پذیری مشکلات این اتصال‌دهنده‌های عرضی می‌باشند. از این‌رو، استفاده از اتصال‌دهنده‌های عرضی بر پایه‌ی پلیمرهای زیستی دوستدار محیط‌زیست مانند دی‌آلدهید سلولز و دی‌آلدهید-کربوکسی‌متیل سلولز راه‌حل مناسبی می‌تواند باشد. Jiang و همکاران (۲۰۱۶) هیدرو ژل‌های مبتنی بر کربوکسی‌متیل کیتوزان اتصال‌دهنده عرضی شده با دی‌آلدهید کربوکسی‌متیل سلولز را تهیه و با هیدرو ژل‌های کربوکسی‌متیل کیتوزان اتصال‌دهنده عرضی شده با گلو تار آلدهید مقایسه کردند. نتایج به‌دست‌آمده بیانگر پایداری حرارتی، ظرفیت تورم و زیست‌تخریب‌پذیری بیشتر هیدرو ژل‌های اتصال عرضی شده با دی‌آلدهید کربوکسی‌متیل سلولز نسبت به هیدرو ژل‌های اتصال عرضی شده با گلو تار آلدهید می‌باشد [۱۳]. به‌طور کلی اصلاح شیمیایی شامل اتصال عرضی و عامل دار کردن برای ایجاد ویژگی‌های جذب کافی در هیدرو ژل‌های مبتنی بر لیگنین ضروری به شمار می‌رود. از این‌رو، در این بررسی لیگنین آمین‌دار شده به‌عنوان ماده‌ی اولیه برای تهیه‌ی هیدروژل انتخاب گردید و دی‌آلدهید سلولز به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی کاملاً دوستدار محیط‌زیست و غیر مضر، برای پلیمرهای اصلاح‌شده‌ی لیگنین در نظر گرفته شد. در این بررسی قابلیت تهیه‌ی هیدرو ژل‌های مبتنی بر لیگنین آمین‌دار شده با استفاده از دی‌آلدهید سلولز به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی، جهت تولید هیدروژل سبز، مورد بررسی قرار گرفت.

²Sodium metaperiodate (NaIO₄)

³ Diethylenetriamine (DETA)

^۱ Poly (ethylene glycol) diglycidyl ether (PEGDGE)

آمینوپروپیل) تری اتوکسی سیلان و تری فلئوئوراستیک اسید، به عنوان کاتالیزور، کاملاً با یکدیگر مخلوط و به سوسپانسیون اضافه شدند. سوسپانسیون به مدت ۴۸ ساعت در دمای 48°C در حمام دورانی آب گرم قرار داده شد. سپس، تبادل حلال به صورت توالی های اتانول، اتانول-آب (با نسبت ۱:۱) و آب انجام گرفت. در مرحله پایانی، خشک کردن هیدروژل با استفاده از دستگاه خشک کن انجمادی (خشک کن انجمادی مدل Plus Alpha2-4 LD ساخت کمپانی Christ آلمان) به مدت ۴۸ ساعت، تحت فشار ۴۰ بار و در محدوده دمای 35°C - صورت گرفت.

برابر حجم محلول ایزوپروپانول اضافه گردید. لیگنین آمین دار شده فیلتر و چندین مرتبه با ایزو پروپانول شسته و در مرحله بعد، به مدت ۴۸ ساعت در آون خلأ قرار داده شد [۱۵].

ساخت هیدروژل

تهیه هیدروژل طی چندین مرحله متوالی انجام شد به طوری که در ابتدا، لیگنین و دی آلدئید سلولز با نسبت ۱:۱ به طور کامل در دی متیل فرم آمید حل و با استفاده از همزن ورتکس مخلوط شدند. در مرحله بعد، پس از تشکیل مخلوط یکنواخت، ۵۰ میکرولیتر (۳-)



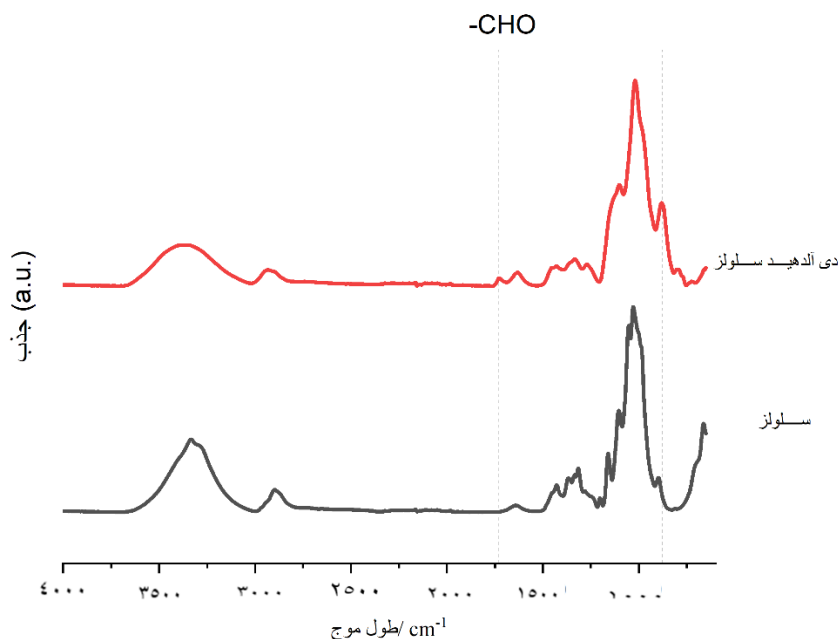
شکل ۱- نمونه آزمایشگاهی هیدروژل سنتز شده

FTIR پس از تهیه دی آلدئید سلولز برای بررسی اکسیداسیون، در گستره 4000 cm^{-1} تا 700 cm^{-1} انجام گرفت. طیف های FTIR سلولز و دی آلدئید سلولز در شکل ۲ نشان داده شده اند. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، دو پیک در اطراف 1740 cm^{-1} و 1880 cm^{-1} مربوط به سلولز اکسید شده با پرپودایت هستند. در این مورد، پیک ها در 1729 cm^{-1} و 1796 cm^{-1} به دست آمدند که حاکی از ایجاد گروه های دی آلدئید در سلولز می باشند [۱۵].

نتایج و بحث

بررسی اکسیداسیون

درجه اکسایش سلولز به وسیله طیفسنجی فرابنفش توسط طیفسنج PerkinElmer، در طول موج ۲۲۲ نانومتر برای اندازه گیری مقدار پرپودایت مصرف شده، انجام شد. همان طور که در منابع علمی گزارش شده است [۱۳]، کالیبراسیون خطی میان مقادیر جذب یون پرپودایت و مقدار پرپودایت حاصل از محلول های متا پرپودایت از ۰٫۱ تا ۵ میلی مولار بود. در مرحله بعد، درصد آنیدروگلوکز اکسید شده برای زنجیر سلولز محاسبه گردید. طیف های

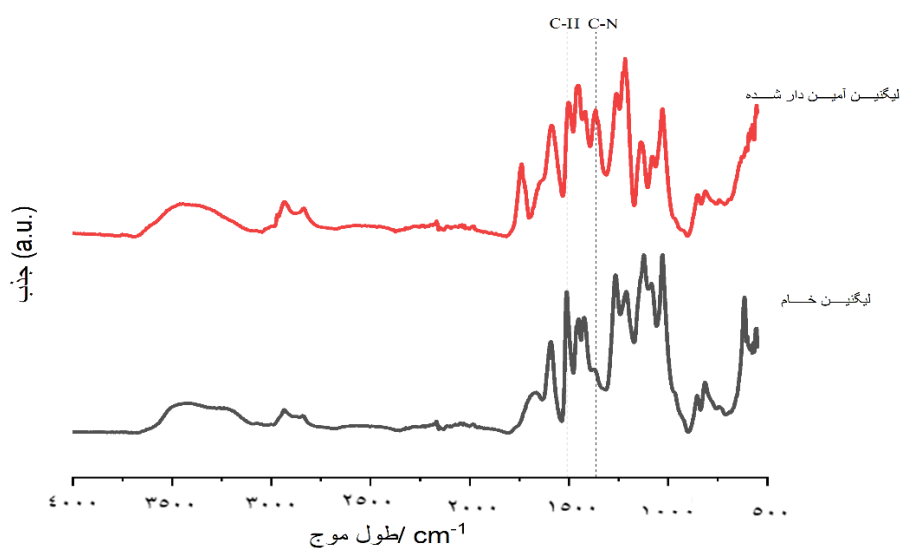


شکل ۲- مقایسه طیف‌های FTIR سلولز و دی‌آلدهید سلولز

لیگنین می‌باشد. همچنین شکل‌گیری گروه آمین بر روی لیگنین به‌وسیله پیک قوی در 1365 cm^{-1} که ناشی از پیوند C-N می‌باشد و نیز افزایش شدت قابل‌توجه پیک در حوالی 1457 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش گره‌های آمین می‌باشد، تأیید می‌گردد [۱۵].

بررسی آمین‌دار کردن لیگنین

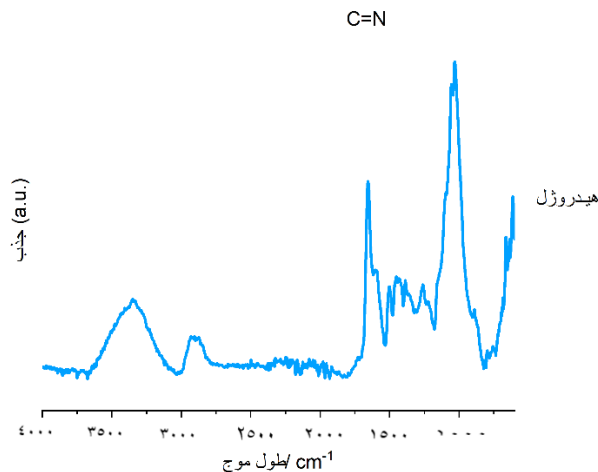
طیف‌های FTIR لیگنین خام و لیگنین آمین‌دار شده در شکل ۳ نشان داده شده است. شدت پیک در 1511 cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات C-H آروماتیک می‌باشد، به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای در لیگنین آمین‌دار شده کاهش می‌یابد که بیانگر واکنش آمین‌دار شدن بخش آروماتیک



شکل ۳- طیف FTIR لیگنین خام و لیگنین آمین‌دار شده

بررسی ساختار هیدروژل

طیف‌ها FTIR هیدروژل مبتنی بر لیگنین آمین دار شده در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، پیک جذب در اطراف طول موج 1600 cm^{-1} متعلق به پیوند $C=N$ حاکی از تشکیل پیوند شیف بیس میان گروه‌های NH_2 لیگنین آمین دار شده و $C=O$ دی‌آلدهید



شکل ۴- طیف FTIR هیدروژل لیگنین آمین دار شده

شکل‌گیری پیوند شیف بیس در محیط واکنش به‌وسیله‌ی بررسی تغییر رنگ می‌باشد. به‌طوری‌که هراندازه واکنش به سمت پیوند گسترده‌تر و شدیدتر شیف بیس پیش رود، فرآورده‌ی حاصل از واکنش دارای رنگ تیره‌تری خواهد بود (شکل ۵). به‌بیان‌دیگر، فرآورده از رنگ روشن (قبل از واکنش) به سمت رنگ قهوه‌ای تیره تغییر رنگ می‌دهد [۱۷].

بررسی شکل‌گیری پیوند شیف بیس در واکنش

سلولز و کاتالیزورها با یکدیگر

علاوه بر تشکیل پیوند شیف بیس میان لیگنین آمین-دار شده و دی‌آلدهید سلولز، شکل‌گیری پیوند شیف بیس در واکنش دی‌آلدهید سلولز و کاتالیزورها نیز رخ می‌دهد که منجر به افزایش اتصال عرضی هیدروژل می‌شود. لذا، ضرورت بررسی واکنش دی‌آلدهید سلولز و کاتالیزورها نیز لازم است. یکی از روش‌های مورد استفاده جهت تأکید



شکل ۵- بررسی تشکیل پیوند شیف بیس. (A) ابتدا به‌طور جداگانه، دو ترکیب دی‌آلدهید سلولز حل شده در دی‌متیل فرم‌آمید و آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان حل شده در دی‌متیل فرم‌آمید، تهیه شده و سپس کاملاً با یکدیگر مخلوط می‌شوند، سپس تری‌فلوئور-استیک اسید به ترکیب حاصل اضافه می‌شود. (B) به‌طور جداگانه، دو ترکیب دی‌آلدهید سلولز حل شده در دی‌متیل فرم‌آمید و تری‌فلوئور-استیک اسید حل شده در دی‌متیل فرم‌آمید تهیه و سپس کاملاً با یکدیگر مخلوط می‌شوند. (C) به‌طور جداگانه، دو ترکیب دی‌آلدهید سلولز حل شده در دی‌متیل فرم‌آمید و آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان حل شده در دی‌متیل فرم‌آمید تهیه و سپس با یکدیگر کاملاً مخلوط می‌شوند.

باقابلیت تورم زیاد را به وسیله‌ی اتصال عرضی پلی (متیل-وینیل‌اتر-CO-مالئیک اسید) در محلول‌های آمونیوم و سدیم هیدروکسید تهیه کردند. بر طبق اظهارات به دست آمده از آزمون جذب نیتروژن، از آنجایی که مقادیر مساحت سطحی (S^{BET}) کمتر از یک حاصل شده، هیچ‌گونه میکرو و مزو تخلخلی مشاهده نکرده و لذا هیدرو ژل‌های حاصل فاقد تخلخل داخلی بودند [۱۸].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

مرفولوژی میکروسکوپی هیدرو ژل‌های تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در تصاویر نشان داده شده است، در هیدرو ژل‌های تهیه شده، حفرات به شکل ورقه ورقه شده هستند (به وسیله پیکان نشان داده شده است) و خلل و فرج-های بسیار زیادی با توزیع متفاوت اندازه حفرات (قسمتی از خلل و فرج‌ها در شکل دایره مشخص شده است) قابل مشاهده است. همچنین، ارتباطات^۵ بسیار مطلوبی بین خلل و فرج‌ها برقرار شده است. در نهایت در هیدرو ژل‌های حاصل، ساختار یکنواخت و شبکه‌ای با حفرات کاملاً مرتبط با یکدیگر تشکیل شده است [۱۸].

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، نمونه B که حاوی آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان نمی‌باشد، زرد رنگ و نمونه C که حاوی تری‌فلوئوراستیک اسید نمی‌باشد، قهوه‌ای و نمونه A که حاوی آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان و تری‌فلوئوراستیک اسید می‌باشد، کاملاً تیره است. نتایج در نمونه A نشان‌دهنده‌ی شکل‌گیری پیوند گسترده‌ی شیف-بیس در نتیجه واکنش سلولز، آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی-سیلان و تری‌فلوئوراستیک اسید با یکدیگر می‌باشد که این پیوند به علت عدم وجود دو کاتالیزور با یکدیگر با شدت کمتر (C) و یا اصلاً (B) رخ نمی‌دهد.

آزمون جذب و واجذب نیتروژن (BET)

نتایج آزمون جذب و واجذب نیتروژن هیدروژل حاصل در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که در جدول نشان داده شده است، مساحت سطحی ($13/06 \text{ m}^2/\text{g}$) هیدروژل به علت ساختار شبکه‌ای و ممانعت فضایی پلیمر لیگنین و همچنین اتصال عرضی^۱ شدید، حاصل از شکل‌گیری پیوند شیف-بیس میان پلیمر لیگنین آمین دار شده و دی‌آلدئید سلولز، بسیار کم می‌باشد. Domínguez-Robles و همکاران (۲۰۱۸) هیدرو ژل‌های مبتنی بر لیگنین

جدول ۱- خواص فیزیکی هیدروژل با استفاده از روش جذب نیتروژن

اندازه میانگین حفرات (nm)	حجم کل حفرات (cm^3/g)	مساحت سطحی (S^{BET}) (m^2/g)	نمونه
۷/۵۲	۰.۰۴۱	۱۳/۰۶	هیدروژل لیگنین آمین دار شده

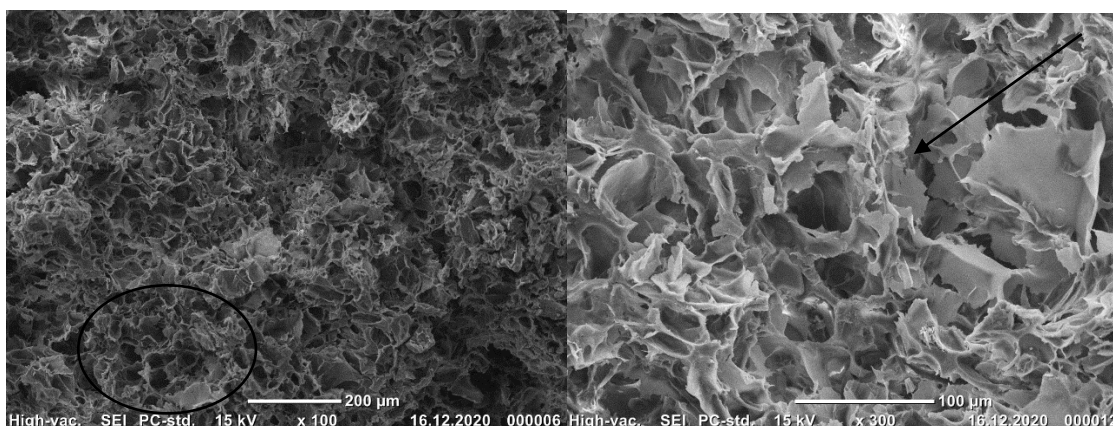
^۲ Microporosity

^۳ Mesoporosity

^۴ Internal porosity

^۵ Interconnecting

^۱ Crosslinking



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

SEM نشان داد که ایجاد ساختار متخلخل و یکنواخت در شبکه‌ی هیدروژل حاصل شده است. هیدرو ژل‌های حاصل می‌توانند به‌عنوان جایگزین هیدرو ژل‌های مصنوعی برای استفاده در کاربردهای مختلف مانند بهداشت، کشاورزی و غیره در نظر گرفته شوند.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از پروفسور توماس روزنائو و دکتر هوبرت هتگر و همچنین از سازمان بین‌المللی سازی آموزش OeAD واقع در دفتر ناحیه‌ای وین کشور اتریش و معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری تقدیم کرده و از حمایت ارزنده‌شان کمال تشکر را داریم. این تحقیق با حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور طی ابلاغ طرح شماره ۹۷۰۱۵۴۵۴ انجام شده است.

نتیجه‌گیری

این تحقیق با هدف تهیه‌ی هیدرو ژل‌های مبتنی بر لیگنین به‌منظور دستیابی به هیدرو ژل‌های سبز و با استفاده از پلیمرهای طبیعی و جایگزینی آن‌ها با هیدرو ژل‌های مصنوعی انجام شد. برای افزایش قابلیت واکنش-پذیری لیگنین، عامل دار کردن لیگنین از طریق آمین‌دار شدن توسط واکنش مانیک انجام گرفت. به‌منظور ایجاد اتصال عرضی شیمیایی در شبکه‌ی هیدروژل، دی‌آلدئید سلولز به‌عنوان اتصال‌دهنده‌ی عرضی مبتنی بر پلیمر طبیعی انتخاب و تهیه شد. دی‌آلدئید سلولز از طریق اکسایش سلولز با متاپریدات تولید و توسط طیف‌سنجی فرابنفش و FTIR تأیید شد. FTIR هیدرو ژل‌های حاصل تشکیل پیوند شیف‌بیس میان گروه‌های دی‌آلدئید سلولز اکسیدشده و گروه‌های آمین لیگنین آمین‌دار شده را نشان داد. همچنین شکل‌گیری پیوند همی‌استال میان گروه‌های هیدروکسیل لیگنین و دی‌آلدئید سلولز اکسیدشده در طیف‌سنجی FTIR مشاهده شد. نتایج آزمون BET و

منابع

- [1] Adebajo, M.O., Frost, R.L., Klopogge, J.T., Carmody, O. and Kokot, S., 2003. Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. *Porous Materials*, 10: 159-170.
- [2] Nishida, M., Uraki, Y. and Sano, Y., 2003. Lignin gel with unique swelling property. *Bioresource Technology*, 88: 81-83.
- [3] Quraishi, S., Martins, M., Barros, A., Gurikov, P., Raman, S.P., Smirnova, I., Duarte, A. and Reis, R., 2015. Novel non-cytotoxic alginate-lignin hybrid aerogels as scaffolds for tissue engineering. *Supercritical Fluids*, 105: 1-8.

- [4] Mahinroosta, M., Farsangi, Z., Allahverdi, A. and Shakoory, Z., 2018. Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. *Materials Today Chemistry*, 8: 42-55.
- [5] Farhat, W., Venditti, R., Mignard, N., Taha, M., Becquart, F. and Ayoub, A., 2017. Polysaccharides and lignin based hydrogels with potential pharmaceutical use as a drug delivery system produced by a reactive extrusion process. *Biological Macromolecules*, 104: 564-575.
- [6] Ciolacu, D., Doroftei, F., Cazacu, G. and Cazacu, M., 2013. Morphological and surface aspects of cellulose-lignin hydrogels. *Cellulose chemistry and technology*, 47: 377-386.
- [7] Sathawong, S., Sridach, W. and Techato, k., 2018. Lignin: Isolation and preparing the lignin based hydrogel. *Environmental Chemical Engineering*, 6(5): 5655-6760.
- [8] Yu, C., Wang, F., Zhang, C., Fu, S. and Lucia, L., 2016. The synthesis and absorption dynamics of a lignin-based hydrogel for remediation of cationic dye-contaminated effluent. *Reactive and Functional Polymer*, 106: 137-142.
- [9] Passauer, L., 2012. Highly Swellable Lignin Hydrogels: Novel Materials with Interesting Properties. ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1107: 211-228.
- [10] Li, X. and Pan, X., 2010. Hydrogels Based on Hemicellulose and Lignin from Lignocellulose Biorefinery: A Mini-Review. *Biobased Materials and Bioenergy*, 4: 289-297.
- [11] Thakur, S., Sharma, B., Verma, A., Chaudhary, J., Tamulevicius, S. and Thakur, V., 2018. Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. *Cleaner Production*, 198: 143-159.
- [12] Sathawong, S., Sridach, W. and Techato, k., 2018. Recovery of Kraft Lignin from OPEFB and Using for Lignin-Agarose Hydrogel. *Polymers and the Environment*, 26: 3307-3315.
- [13] Jiang, X., Yang, Z., Peng, Y., Han, B., Li, Z., Li, X. and Liu, W., 2016. Preparation, characterization and feasibility study of dialdehyde carboxymethyl cellulose as a novel crosslinking reagent. *Carbohydrate Polymers*, 137: 632-641.
- [14] Lucia, A., Bacher, M., Herwijnen, H. and Rosenau, T., 2020. A Direct Silanization Protocol for Dialdehyde Cellulose. *Molecules*, 25(2458): 1-12.
- [15] Wang, M., Sjöholm, E. and Li, J., 2017. Fast and reliable quantification of lignin reactivity via reaction with dimethylamine and formaldehyde (Mannich reaction). *Holzforchung*, 71(1): 27-34.
- [16] Xu, C., Zhan, W., Mo, X., Fu, L. and Lin, B., 2018. Self-healing chitosan/vanillin hydrogels based on Schiff-base bond/ hydrogen bond hybrid linkages. *Polymer Testing*, 66: 155-163.
- [17] Isobe, N., Lee, D., Kwon, Y., Kimura, S., Kuga, S., Wada, M. and Kim, U., 2011. Immobilization of protein on cellulose hydrogel. *Cellulose*, 18: 1251-1256.
- [18] Domínguez-Robles, J., Peresin, M., Tamminen, T., Rodríguez, A., Larrañeta, E. and Jääskeläinen, A., 2018. Lignin-based hydrogels with "super-swelling" capacities for dye removal. *Biological Macromolecules*, 115: 1249-1259.

Synthesis and characterization of aminated Lignin-based Hydrogel

Abstract

Conversion of renewable and sustainable materials to valuable products is a known way to replace synthetic polymers with natural polymers. Lignin, bio-renewable material, is the second most abundant biopolymer from biomass. In this work, the lignin-based hydrogel was synthesized by crosslinking reactions between dialdehyde cellulose and aminated lignin. So lignin was subjected to amination by Mannich reaction and cellulose was oxidized by sodium metaperiodate, which has been confirmed by FTIR spectroscopy results. The FTIR spectroscopy of the produced hydrogel showed that aldehyde groups of oxidized cellulose react with the amino groups of aminated lignin through a Schiff base, which provides the successful crosslinking for the construction of a hydrogel network. SEM revealed a porous architecture of hydrogel with different pore size distributions. The surface properties of hydrogel were determined by BET analysis, which indicated the internal porosity of the hydrogel. The results confirmed that the aminated lignin-based hydrogel prepared in this research was a sustainable green hydrogel, which would be beneficial for different applications (hygiene, agriculture, etc).

Keywords: Hydrogel, Dialdehyde cellulose, Aminated lignin, Schiff base, FTIR spectroscopy.

M. Allahdady¹
A. Abdolkhani^{2*}
S. Hedjazi²

¹ Ph.D. Student, Department of wood and paper science and technology, faculty of natural resources, university of Tehran, Karaj, Alborz, Iran

² Associate Professor, Department of wood and paper science and technology, faculty of natural resources, university of Tehran, Karaj, Alborz, Iran

Corresponding author:
abdolkani@ut.ac.ir

Received: 2021/12/13
Accepted: 2022/01/22