

Modification of Rice Husk with Glycidyl Crosslinked Microgel Latex for Preparation of Hybrid Hydrogel

Mojdeh Ashkani, Kourosh Kabiri*, Ali Salimi, and Hossein Bouhendi

Department of Adhesive and Resin, Faculty of Polymer Processing,
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 14 July 2017, accepted: 13 June 2018

ABSTRACT

Hypothesis: The main objective of this project was the development of a new method for converting natural polymers into hybrid hydrogels. The hybrid hydrogels are usually prepared through grafting of acrylic monomers onto pure polysaccharides, and this study was performed using rice husk to prepare semi-synthetic hybrid hydrogels.

Methods: Rice husk as a source of polysaccharide was modified with acrylic latexes that were prepared through inverse emulsion polymerization with the use of acrylic monomers such as acrylic acid, acrylamide and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid. This process resulted in the conversion of low-value material into a value added semi-synthetic hydrogel product. Low absorbency under load (AUL) was the main weakness of hybrid hydrogels. The hybrid hydrogels were surface crosslinked through ethylene glycol diglycidyl ether (EGDGE) as surface crosslinker to improve AUL.

Findings: The effect of latex type on the swelling capacity of hybrid hydrogels was investigated. The chemical reaction between rice husk and acrylic latex was carried out in modification process of rice husk. The obtained semi-synthetic hydrogel constituted of 51% natural part and 49% synthetic part. Among the microgel latexes with different structures, the poly(NaAA-AA-AM-AMPS) was the most suitable polymer latex for the conversion of rice husk into hydrogel. The swelling of this hybrid hydrogel was 35.8 and 12.7g/g in distilled water and saline solution, respectively, whereas the unmodified rice husk showed no water absorption capability. AUL of surface crosslinked hybrid hydrogels was increased up to 27%. The hydrogels were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). These hydrogels, which were prepared directly from natural polymers, showed great potentials in agricultural systems applications.

Keywords:

hybrid hydrogel,
inverse emulsion
polymerization,
surface crosslinking,
rice husk,
microgel latex

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: k.kabiri@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Ashkani M., Kabiri K., Salimi A., and Bouhendi H., Modification of Rice Husk with GCM Latex for Preparation of Hybrid Hydrogel, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 129-141, 2018.

اصلاح شلتوک برنج با لاتکس میکروژل شبکه‌ای شده گلیسیدیل برای تهیه هیدروژل هیبریدی

مژده اشکانی، کوروش کبیری*، علی سلیمی، حسین بوهندی

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و یکم، شماره ۲،

صفحه ۱۴۱-۱۲۹، ۱۳۹۷

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1568

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه چسب و رزین، صندوق پستی: ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۶/۴/۲۳، پذیرش: ۱۳۹۷/۳/۲۳

چکیده

هدف اصلی مقاله معرفی روش جدیدی برای تبدیل پلیمر طبیعی به هیدروژل هیبریدی است. هیدروژل‌های هیبریدی معمولاً از کوپلیمر شدن پیوندی مونومرهای آکریلی بر پلیمر طبیعی به دست می‌آیند. در این پژوهش، شلتوک برنج برای تهیه هیدروژل هیبریدی به کار گرفته شد. شلتوک برنج به عنوان منبع پلی ساکارید، به وسیله میکروژل‌های پلیمری بر پایه مونومرهای آکریلی مانند آکرلیک اسید، آکریل‌آمید و ۲-آکریل‌آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید اصلاح شد که با فرایند پلیمر شدن امولسیون وارون تهیه شدند. این فرایند سبب تبدیل ماده کم‌ارزش به هیدروژل نیمه‌سنتزی می‌شود. اثر نوع لاتکس روی ظرفیت تورم هیدروژل‌های هیبریدی بررسی شد. واکنش شیمیایی بین شلتوک و لاتکس آکریلی با گرمادهی انجام شد که موجب به دست آمدن هیدروژل نیمه‌سنتزی با ۵۱٪ جزء طبیعی و ۴۹٪ جزء سنتزی شد. در بین لاتکس‌های استفاده شده با ساختارهای مختلف، پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) مناسب‌ترین لاتکس پلیمری برای تبدیل شلتوک برنج به هیدروژل است. شلتوک اصلاح شده با این لاتکس دارای مقدار جذب آب تا ۳۵/۸ و ۱۲/۷ g/g به ترتیب در آب مقطر و محلول آب نمک ۰/۹٪ است، در حالی که شلتوک برنج اصلاح نشده بدون هیچ خاصیت تورمی است. از نقاط ضعف هیدروژل‌های هیبریدی استحکام مکانیکی کم آن‌هاست که برای بهبود آن از روش شبکه‌ای شدن سطحی با استفاده از عامل شبکه‌ای‌کننده اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر بر هیدروژل‌های هیبریدی استفاده شد. AUL هیدروژل هیبریدی شبکه‌ای شده سطحی تا ۲۷٪ افزایش یافت. هیدروژل‌های هیبریدی با استفاده از روش‌های شناسایی طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) و میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) بررسی و شناسایی شدند.

واژه‌های کلیدی

هیدروژل هیبریدی،

پلیمر شدن امولسیون وارون،

شبکه‌ای شدن سطحی،

شلتوک برنج،

لاتکس میکروژل

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

k.kabiri@ippi.ac.ir

مقدمه

پژوهشگران در پایان قرن بیستم دریافتند در حوزه محصولات پلیمری، اثر پلیمرهای سنتزی بر بازار جهانی رو به کاهش است، در حالی که جمعیت جهان همچنان رو به افزایش است. همچنین ثابت شده است، زندگی بشر امروزی به‌طور کامل به مواد پلیمری وابسته است. به نظر می‌رسد، مواد پلیمری هیبریدی سنتزی-طبیعی، طبیعی اصلاح‌شده و زیست‌سازگار به تدریج جایگزین مواد پلیمری سنتزی می‌شوند و این روند رو به گسترش است [۱].

زیست‌توده منبع تجدیدپذیر مواد زیستی است که می‌توان آن را مجموعه مواد آلی زنده یا غیرزنده (به‌جز نفت، گاز و زغال‌سنگ) یا مجموعه مواد آلی تجدیدپذیر دانست. مواد زیستی به تمام موجودات زنده خشکی، دریا و بقایای آن‌ها اطلاق می‌شود. مقدار تولید زیست‌توده در زمین ۴۰۰ هزار میلیون تن در سال برآورد شده است و پلیمرهای طبیعی بخش اصلی این مواد زیستی را تشکیل می‌دهند [۲]. از مهم‌ترین و اصلی‌ترین انواع زیست‌توده، نوع گیاهی است که اغلب متشکل از مواد لیگنوسلولوزی است. این نوع زیست‌توده فراوان‌ترین پلیمر طبیعی موجود در طبیعت به‌شمار می‌آید. تولید جهانی زیست‌توده لیگنوسلولوزی ۱۳۰۰۰ میلیون تن در سال تخمین زده شده است [۳، ۴]. منابع لیگنوسلولوزی شامل (۱) باقی‌مانده‌های کشاورزی (ساقه و برگ ذرت، کاه گندم، هسته خرما، پوسته نارگیل یا باگاس نیشکر)، (۲) باقی‌مانده‌های جنگل (چوب سخت و چوب نرم)، (۳) ضایعات غذایی و (۴) ضایعات صنعتی و شهرداری (کاغذ باطل شده) است [۵-۷]. به‌طور کلی، مواد لیگنوسلولوزی به سه جزء اصلی سلولوز (۳۰-۵۰٪)، همی‌سلولوز (۱۵-۳۵٪) و لیگنین (۱۰-۲۰٪) تقسیم می‌شوند. سلولوز و همی‌سلولوز تقریباً ۷۰٪ کل زیست‌توده را تشکیل می‌دهند و با پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی به لیگنین متصل شده‌اند [۸-۱۰]. این مواد از دیرباز به علت داشتن مزایایی مانند قیمت کم، سمی نبودن، فراوانی، دسترس‌پذیری آسان و زیست‌تخریب‌پذیری، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده و برای کاربردهای متنوعی مانند کامپوزیت‌ها [۱۱-۱۵]، رزین‌های تبادل یون [۱۶-۲۰]، ابرجاذب‌ها و ابرجاذب‌های کامپوزیتی [۲۱-۲۷] استفاده شده‌اند. در اکثر این کاربردها، برای به‌دست آوردن هیدروژل‌های هیبریدی نیمه‌سنتزی، مونومرهای وینیلی و آکریلی روی این زیست‌توده پیوند زده می‌شوند. واکنش پلیمر شدن مونومرهای آکریلی دارای محدودیت‌هایی است که در اینجا از لانتکس میکروژل به‌جای مونومر آکریلی برای پیوندزنی استفاده می‌شود.

شلتوک برنج، زیست‌توده گیاهی بوده که با وجود سرعت تولید زیاد توجه کمتری به آن شده است. ایران با داشتن شالیزارهای وسیع

کشت برنج و تولید حجمی حدود ۳ میلیون و ۳۰۰ هزار تن شلتوک برنج در سال، از کشورهای مهم تولیدکننده برنج در جهان به‌شمار می‌آید. در این صنعت، ضایعاتی مثل پوسته برنج نیز تولید می‌شود که در اغلب موارد به‌عنوان ماده‌ای بی‌مصرف به‌شمار می‌آید. این ضایعات حدود ۲۰٪ شلتوک برنج را تشکیل می‌دهند و بدین ترتیب سالانه حجمی حدود ۶۶۰ هزار تن پوسته برنج در کشور تولید می‌شود. با توجه به اینکه شلتوک برنج با قیمت بسیار ارزان و اغلب رایگان در دسترس است، یافتن راهی برای استفاده از آن در صنایع پلیمری به‌عنوان ماده طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیر می‌تواند افزون بر کاهش هزینه‌های تولید و در نتیجه کاهش هزینه تمام شده محصول، مقدار استفاده از مواد پلیمری آسیب‌رسان به طبیعت را نیز تا حد زیادی کاهش دهد. شلتوک برنج برداشت شده از شالیزار، از چهار لایه اصلی تشکیل شده است: لایه بیرونی که پوسته نامیده می‌شود، لایه نازک قهوه‌ای‌رنگ که بین پوسته و برنج سفید قرار دارد و با نام سبوس برنج (rice bran) شناخته می‌شود، بخش مرکزی شلتوک که همان برنج سفید خوراکی است و بخش کوچکی که زیر برنج سفید قرار گرفته و جوانه برنج (rice germ) نامیده می‌شود. دفع پوسته برنج پس از حذف آن در فرایند تبدیل برنج، با توجه به منافع تجاری کمتر آن، امروزه به‌عنوان چالشی مطرح است. همچنین، جابه‌جایی و انتقال پوسته برنج به علت چگالی کم آن نیز دردسرساز است. بنابراین، استفاده تجاری از پوسته برنج و خاکستر آن راه‌حل جایگزینی برای دفع مشکلات است [۲۸].

اجزای تشکیل‌دهنده پوسته برنج شامل ۳۵-۲۵٪ سلولوز، ۲۱-۱۸٪ همی‌سلولوز، ۳۱-۲۶٪ لیگنین، ۱۷-۱۵٪ سیلیکا، ۵-۲٪ مواد محلول و ۵/۷٪ رطوبت است. سیلیسیم (Si) دومین عنصر فراوان (۲۸٪) پوسته زمین است. این ماده در محلول‌های خاک، به‌طور عمده به شکل اسید مونوسیلیسیک وجود دارد که انحلال‌پذیری آن در آب (در ۲۵°C) حدود ۲ mmol/L (برابر ۱۲۰ mg سیلیسیم اکسید) است. این عنصر در گندم به حالت غیرفعال و در برنج به شکل فعال جذب می‌شود. گیاه برنج ۵ تن در هکتار دانه تولید می‌کند و حدود ۲۳۰-۴۷۰ kg سیلیسیم عنصری را از یک هکتار زمین برحسب نوع خاک و دانه جذب می‌کند. سیلیس برای بعضی از گیاهان عنصر نسبتاً ضروری بوده، اما برای برنج از عناصر اساسی و پرنیاز است، به‌طوری که در ماده خشک ساقه و برگ به مقدار ۱۰٪ تا ۲۰٪ وجود دارد [۲۹]. سیلیکای به‌دست آمده از شلتوک برنج دارای قابلیت حذف آلودگی هیدروژن سولفید (H₂S) است. هیدروژن سولفید از آلاینده‌های اصلی هواست که نه تنها باعث ایجاد بوی ناخوشایند می‌شود، بلکه گازی خورنده و منبعی برای تشکیل باران‌های اسیدی است [۳۰]. همچنین،

تجربی

مواد

از مونومرهای آکرلیک اسید (AA)، آکریل آمید (AM) و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) خریداری شده از شرکت Merck استفاده شد. از ۲،۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN، خریداری شده از Fluka) پس از تبلور مجدد در اتانول به عنوان آغازگر استفاده شد. پلی اتیلن گلیکول دی گلیسیدیل اتر (PEGDGE)، ۴،۱-بوتان دی ال دی گلیسیدیل اتر (1,4-BDDGE) و اتیلن گلیکول دی گلیسیدیل اتر (EGDGE) به عنوان عامل شبکه‌ای کننده از شرکت Aldrich-Sigma و نیز مخلوط سوربیتان مونوولئات (Span 80) و پلی اتیلن گلیکول-سوربیتان (Tween 80) به عنوان امولسیون ساز از شرکت Merck تهیه شدند. پارافین مایع با چگالی 0.85 g/cm^3 نیز از شرکت فرشید شهرضا و شلتوک برنج از ضایعات حاصل از کارخانه‌های برنج کوبی تهیه شد که در اینجا به حالت پودر و با اندازه ذرات $297-149 \mu\text{m}$ (مش ۱۰۰-۵۰) استفاده شد.

دستگاه‌ها

طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل EQUINOX55 ساخت آلمان، گرماوزن‌سنج TGA-PL PL 1500 ساخت انگلستان و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل S360 ساخت Cambridge مجهز به آشکارساز EDX مدل INCA ساخت Ofordinst انگلستان به کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه لاتکس میکروژل به روش پلیمرشدن امولسیون و ارون

تهیه شیرابه در راکتور شیشه‌ای چهاردهانه 250 mL مجهز به همزن مکانیکی، چکاننده، ورودی گاز نیتروژن و قیف چکاننده برای ورود فاز آبی به سامانه انجام شد. فاز ثابت که متشکل از پارافین مایع همراه با دو امولسیون‌کننده Span 80 و Tween 80 با نسبت ۱:۳ بود، به مدت ۱۵ min با همزن مغناطیسی همزده و به راکتور شیشه‌ای انتقال داده شد. سپس، با روشن کردن همزن مکانیکی با سرعت 350 rpm ، فاز آبی شامل مونومرها، آب مقطر و عامل شبکه‌ای کننده، طی 30 min قطره‌قطره با قیف چکاننده به سامانه اضافه شد. برای حذف اکسیژن گاز نیتروژن به آرامی به درون راکتور طی همزدن محتوای واکنش با همزن مکانیکی دمیده شد. سپس، سامانه تا دمای 70°C گرمای داده شد. پس از رسیدن به این دما، آغازگر AIBN برای انجام واکنش پلیمرشدن به سامانه اضافه و به مدت $1/5$ و 4 h برای کامل شدن واکنش در این حالت

اثر نانوذرات کلونیدی سیلیس تولید شده از سبوس برنج بر پایداری ابعدی و جذب آب چوب صنوبر بررسی شده است [۳۱].

پلیمرهای محلول در آب از مواد با کاربردهای صنعتی فراوان هستند [۳۲]، این پلیمرها با دو روش پلیمرشدن محلول آبی همگن و پلیمرشدن ناهمگن مانند پلیمرشدن تعلیقی و ارون یا امولسیون و ارون سنتز می‌شوند [۳۳]. سازوکار و سینتیک پلیمرشدن‌ها را Hunkeler [۳۴]، Landfester [۳۵] و Cadau [۳۶] بررسی کرده‌اند. از کاربردهای اصلی پلیمرهای آب‌دوست استفاده از آن‌ها به عنوان غلظت‌دهنده‌هاست. مقادیر بسیار کم از این مواد اثر زیادی بر خواص رئولوژی مایع دارد. میکروژل‌ها به عنوان غلظت‌دهنده برای اصلاح یا کنترل گرانروی مایع استفاده می‌شوند [۳۷]. میکروژل‌ها، میکروذرات پلیمرهای شبکه‌ای شده درون مولکولی و بین مولکولی هستند که در حلال‌های مناسب متورم می‌شوند [۳۸-۴۰]. مساحت سطح زیاد میکروژل‌ها باعث جذب مقادیر زیادی حلال و افزایش گرانروی محلول می‌شود [۴۰-۴۲]. میکروژل‌ها بر اساس سازوکارهای شبکه‌ای کردن به دو دسته میکروژل‌های شبکه‌ای شده فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند [۴۳]. میکروژل‌های شبکه‌ای شده فیزیکی از راه برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی بین زنجیرهای پلیمری به وجود می‌آیند (مانند پیوندهای هیدروژنی، گره‌خوردگی‌های زنجیر و برهم‌کنش‌های یونی)، در حالی که میکروژل‌های شبکه‌ای شده به روش شیمیایی، از اتصالات عرضی به وسیله پیوندهای کووالانسی ایجاد می‌شوند [۴۴،۴۵]. وجود عوامل اتصالات عرضی به شکل‌گیری ساختارهای شبکه‌ای از میکروژل‌ها منجر می‌شود و از انحلال ذرات پلیمر در فاز آبی جلوگیری می‌کند [۴۶]. سبزواری و کبیری [۴۷] هیدروژل هیبریدی را از زیست‌توده هسته خرما تهیه کردند که مقدار جذب آب مقطر آن 71 g/g به دست آمد.

در این پژوهش، از لاتکس میکروژل GCM (میکروژل‌های شبکه‌ای شده با اتصالات دی‌گلیسیدیل اتری) برای افزایش جذب شلتوک برنج در تهیه هیدروژل هیبریدی استفاده شد. ابتدا، GCM با استفاده از شبکه‌ای‌کننده‌های ۴،۱-بوتان دی ال دی گلیسیدیل اتر و اتیلن گلیکول دی گلیسیدیل اتر به وسیله پلیمرشدن امولسیون و ارون تهیه شد. در مرحله بعد، اصلاح شلتوک برنج با استفاده از لاتکس میکروژل برای تهیه هیدروژل هیبریدی و برای افزایش جذب انجام شد. در مرحله سوم، اصلاح سطح هیدروژل‌های هیبریدی برای افزایش جذب زیر بار (absorbancy under load, AUL) انجام شد که از نقاط ضعف هیدروژل‌های هیبریدی است. شبکه‌ای کردن هیدروژل‌های ابرجاذب به‌طور عمده با گرمادهی معمولی انجام می‌شود که نیازمند دما و زمان زیاد است. در این مقاله، گرمادهی با استفاده از امواج ماکروویو انجام شده است که فرایند بسیار کارآمدی است.

جدول ۱- مواد و مقادیر به کار رفته در سنتز لاتکس به روش پلیمرشدن امولسیون و آرون.

| زمان واکنش (h) | پارافین (g) | Tween 80 (g) | Span 80 (g) | مقدار شبکه‌ای‌کننده (g) | نوع شبکه‌ای‌کننده | درصد مولی مونومرها | ساختار میکروژل |
|----------------|-------------|--------------|-------------|-------------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| ۴ | ۶۴/۱۲ | ۱/۱۶ | ۳/۴۴ | ۰/۴ | 1,4-BDDGE | ۹۰-۱۰ | Poly(NaAA-AA) |
| ۴ | ۶۴/۱۲ | ۱/۱۶ | ۳/۴۴ | ۰/۲ | 1,4-BDDGE | ۹۰-۱۰ | Poly(NaAA-AA) |
| ۱/۵ | ۶۴/۷۴۹ | ۱/۷۹۳ | ۵/۳۱۶ | ۰/۲ | PEGDGE | ۵۴-۶-۳۲-۸ | Poly(NaAA-AA-AM-AMPS) |
| ۱/۵ | ۶۴/۷۴۹ | ۱/۷۹۳ | ۵/۳۱۶ | ۰/۱ | PEGDGE | ۵۴-۶-۳۲-۸ | Poly(NaAA-AA-AM-AMPS) |
| ۴ | ۶۴/۱۲ | ۱/۱۶ | ۳/۴۴ | ۰/۲ | 1,4-BDDGE | ۷۲-۸-۲۰ | Poly(NaAA-AA-AM) |

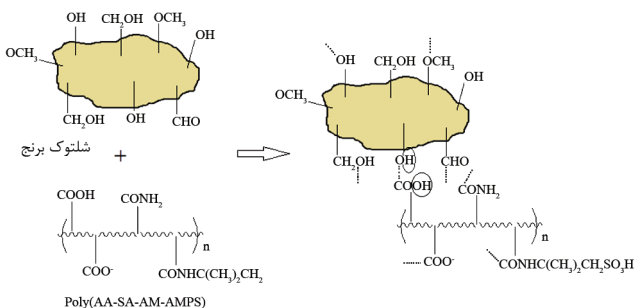
تورم تعادلی براساس معادله (۱) محاسبه شد:

$$\text{مقدار تورم} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad (1)$$

که در آن W_s و W_d به ترتیب وزن‌های ژل متورم و ژل خشک است.

اندازه‌گیری جذب زیر بار (AUL)

برای اندازه‌گیری AUL (مقدار جذب محلول سدیم کلرید ۰/۹٪ به وسیله نمونه ابرجاذبی که زیر فشار ۰/۳ psi قرار گرفته است)، ابتدا صافی شیشه‌ای درون ظرف پتری قرار داده شد. صافی یا توری پارچه‌ای با بست فلزی به انتهای استوانه شیشه‌ای بسته و روی صافی شیشه‌ای قرار داده شد. سپس، ۰/۵ g ابرجاذب را به‌طور یکنواخت درون سیلندر روی توری پارچه‌ای توزیع کرده و پیستون تفلونی با قطر ۶۰ mm روی ذرات ابرجاذب طوری قرار داده شد که فشار ۰/۳ psi بر نمونه اعمال شود. در انتها، محلول آب نمک ۰/۹٪ داخل ظرف پتری ریخته شد، به طوری که صافی در محلول غوطه‌ور شود. پس از ۳۰ min نمونه متورم شده زیر فشار، توزین و مقدار عددی AUL از معادله (۱) معین شد.



شکل ۱- واکنش شیمیایی بین شلتوک برنج و لاتکس پلیمری پلی (NaAA-AA-AM-AMPS).

ثابت نگه داشته شد. پس از اتمام واکنش، لاتکس مدنظر حاصل و در مراحل بعدی واکنش از آن استفاده شد. فرمول‌بندی لاتکس‌های سنتز شده در جدول ۱ آمده است [۴۸].

تبدیل زیست‌توده شلتوک برنج به هیدروژل هیبریدی

به مقداری از شلتوک برنج که قبلاً درون گرم‌خانه برای حذف رطوبت قرار داده شده بود، مقدار مشخصی از لاتکس میکروژل برای افزایش خواص جذبی اضافه شد. پس از اختلاط، ماده درون گرم‌خانه در دمای ۷۰°C به مدت ۲ h قرار داده شد تا واکنش شیمیایی بین شلتوک و لاتکس انجام شود (در شکل ۱ واکنش بین شلتوک و لاتکس پلیمری نشان داده شده است). سپس، محصول با استون چند مرتبه شست‌وشو داده شد تا پارافین، ناخالصی‌ها و لاتکس‌های پلیمری واکنش نداده حذف شوند. در نهایت، شلتوک برنج اصلاح شده به مدت ۳ h در دمای ۵۰°C درون گرم‌خانه خشک شد [۴۷].

شبکه‌ای‌شدن سطحی هیدروژل هیبریدی شلتوک برنج

از اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر به عنوان شبکه‌ای‌کننده برای اصلاح سطحی هیدروژل هیبریدی شلتوک برنج استفاده شد. مخلوطی از آب، استون (۹۰:۱۰) و شبکه‌ای‌کننده به ۱/۵ g هیدروژل هیبریدی اضافه شد که در مرحله قبل تهیه شده بود. واکنش اصلاح سطح با دو روش گرمادهی معمولی و ماکروویو در زمان‌ها و دماهای متفاوت انجام شد [۴۹]. طرح کلی مرحله تجربی در شکل ۲ نشان داده شده است.

اندازه‌گیری مقدار تورم هیدروژل‌های سنتز شده

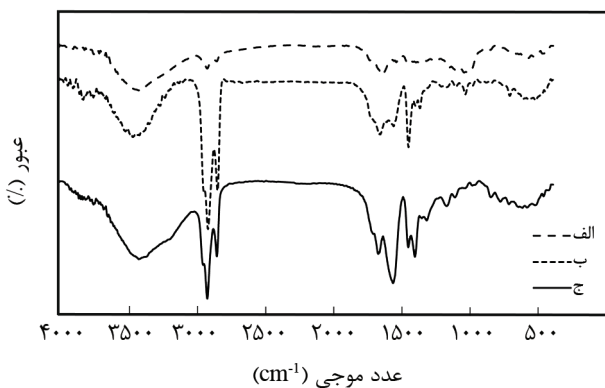
روش مرکزگیزی برای اندازه‌گیری مقدار تورم نمونه‌های هیدروژل به کار گرفته شد. بدین ترتیب که ۰/۲۵ g هیدروژل به ۴۰ mL آب مقطر اضافه و به مدت ۳۰ min درون دستگاه مرکزگیز با سرعت ۷۰۰۰ rpm قرار داده شد. پس از آن، حلال از ژل متورم جدا و مقدار

نتایج و بحث

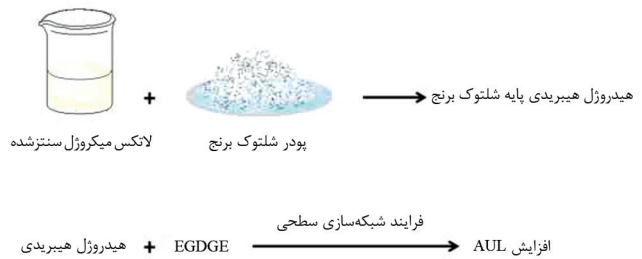
بررسی طیف FTIR

در شکل ۳ طیف FTIR مربوط به نمونه‌های شلتوک برنج خالص، پلیمر بر پایه پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) و هیدروژل‌های سنتز شده از اصلاح شلتوک با شیرابه پلیمری بر پایه پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) نشان داده شده است. در طیف مربوط به پلی (NaAA-AA-AM-AMPS)، پیک موجود در ناحیه $1569/8 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده کشش نامتقارن گروه CO یون کربوکسیلات است. همچنین، پیک با شدت متوسط $1455/64 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به کشش متقارن CO است. پیک‌های جذبی مربوط به AMPS نیز در عدد موجی $1045/6 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شد که نشان‌دهنده گروه‌های SO است. وجود این پیک‌ها در طیف تأییدی بر تولید پلیمر است [۵۰].

با توجه به طیف مربوط به شلتوک خالص می‌توان گفت، چون این لیگنوسلولوز، مخلوطی از پلیمرهای طبیعی با ساختارهای متفاوتی مانند لیگنین و همی سلولوز بوده، دارای گروه‌های عاملی متفاوتی است. پیک در ناحیه $3423/88 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه OH و نیز پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی است. نوار $2924/17 \text{ cm}^{-1}$ نشانگر ارتعاش کششی C-H و نوار $1048/73 \text{ cm}^{-1}$ نشانگر ارتعاش کششی پیوندهای $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ است. با دقت در پیک مربوط به نمونه شلتوک خالص پیش از واکنش و پس از تبدیل شدن به هیدروژل می‌توان دریافت، پیک موجود در ناحیه $1653/28 \text{ cm}^{-1}$ پس از واکنش حذف شده است. این تغییرات نشانگر وقوع واکنش شیمیایی بین شیرابه آکریلی و شلتوک برنج است. افزون بر این، پیک $1670/15 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه کربوکسیل آمید، پس از انجام



شکل ۳- طیف FTIR مربوط به نمونه‌های: (الف) شلتوک خالص، (ب) شلتوک اصلاح‌شده با شیرابه پلیمری پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) و (ج) پلی (NaAA-AA-AM-AMPS).



شکل ۲- طرح کلی مرحله تجربی.

اندازه‌گیری جزء انحلال‌پذیر (سل)

ساده‌ترین راه تعیین جزء انحلال‌پذیر، استخراج با آب مقطر است. ۱ g پودر هیدروژل هیبریدی در ۵۰۰ mL آب مقطر به مدت ۴۸ h قرار داده شد. پس از صاف کردن، محتویات ظرف در ظرف شیشه‌ای ریخته و درون گرم‌خانه در دمای 100°C خشک شد. وزن نمونه پس از خشک شدن کسر ژل را به دست می‌دهد. با کم کردن کسر ژل از یک، کسر سل به دست می‌آید.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری (FTIR) برای تهیه طیف FTIR از قرص‌های دارای نمونه با ماتریس KBr استفاده شد.

آزمون گرم‌وزن‌سنجی

تجزیه گرم‌وزن‌سنجی (TGA) با دستگاه TGA-PL 1500 زیرجو گاز نیتروژن با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ روی نمونه‌های پودری تهیه شده انجام شد.

بررسی شکل‌شناسی و شناسایی عنصری

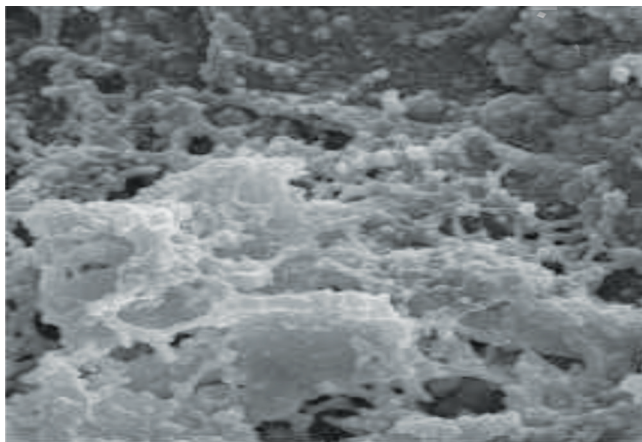
میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مجهز به آشکارساز EDX برای بررسی شکل‌شناسی نمونه‌ها، تأیید وجود عناصر Na، S و N و نحوه پراکندگی این عناصر در هیدروژل‌های سنتز شده به کار گرفته شد. برای رسانا کردن، نمونه‌ها پیش از انجام آزمون با لایه نازکی از آلایژ طلا-پالادیم پوشانده شدند.

رئومتری

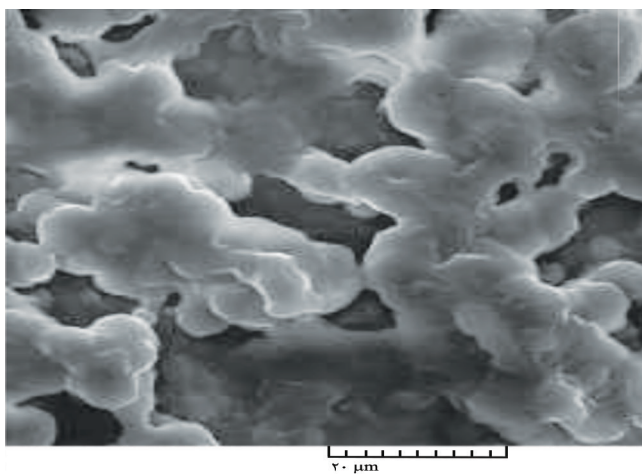
اندازه‌گیری خواص رئولوژی نمونه‌های متورم با غلظت ۱۰٪ (۱ g) نمونه در ۱۰ g آب مقطر) انجام شد. این آزمون با استفاده از رئومتر نوسانی مدل Paar-Physica MCR300 ساخت آلمان در دمای محیط انجام شد. قطر صفحه‌های موازی ۲۵ mm و فاصله بین آن‌ها ۳ mm انتخاب شد.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های: (الف) شلتوک برنج پیش از اصلاح، (ب) شلتوک برنج پس از اصلاح با لاتکس میکروژل پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) و (ج) هیدروژل هیبریدی شبکه‌ای شده سطحی.

واکنش اصلاح با شلتوک که در طیف پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) ظاهر شده است، نشانگر رخداد واکنش بین گروه کربوکسامید و گروه‌های عاملی روی شلتوک است.

شکل‌شناسی

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) شلتوک برنج اصلاح‌نشده و نمونه اصلاح‌شده آن با لاتکس پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) و هیدروژل هیبریدی شبکه‌ای شده سطحی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، ذرات شلتوک برنج در حالت اصلاح‌نشده دارای سطحی بسیار صاف و صیقلی هستند و ساختار آن‌ها حفره‌ها و فضاهای خالی دارد. وجود این شکل‌شناسی، باعث ایجاد سطح تماس گسترده بین شلتوک و لاتکس پلیمری هنگام انجام واکنش اصلاح می‌شود. در نتیجه، پیشرفت بهتر واکنش اصلاح سطح و ایجاد اتصالات بیشتر بین لاتکس پلیمر سنتزی و پلیمر طبیعی را به دنبال دارد. به گونه‌ای که در تصویر مربوط به نمونه شلتوک اصلاح سطحی شده، لاتکس پلیمری به‌طور یکنواخت روی سطح صفحه‌های تشکیل‌دهنده، پلیمر طبیعی را پوشش داده و حفره‌ها و فضاهای خالی موجود بین لایه‌های ذرات شلتوک را به‌طور یک‌دست پر کرده است. بنابراین، هیدروژل‌های تولید شده از اصلاح سطح شلتوک برنج از شکل‌شناسی سطح تقریباً هماهنگ برخوردار است.

در **شکل ۵** نقشه عنصری به‌دست آمده از آزمون SEM-EDX مربوط به عناصر سدیم (Na)، گوگرد (S) و نیتروژن (N)، از سطح هیدروژل‌های هیبریدی شلتوک نشان داده شده است. این تصویر ضمن تأیید وجود عناصر گوگرد و سدیم که جزء عناصر ویژه موجود در پلیمر سنتزی پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) است و در شلتوک اصلاح‌نشده وجود ندارد، به پراکندگی یکنواخت این عناصر و در نتیجه به واکنش یکنواخت پلیمر سنتزی با تمام بخش‌های سطح شلتوک تأکید می‌کند.

جدول ۲ توزیع اتم‌های مختلف در ساختار دو نمونه، پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) و شلتوک برنج اصلاح‌شده با شیرابه پلیمری بر پایه پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) را نشان می‌دهد. با جاگذاری داده‌های این جدول در معادله (۲) می‌توان درصد‌های جزء طبیعی و جزء سنتزی را در هیدروژل‌های هیبریدی بر پایه شلتوک برنج به‌دست آورد:

$$(۲) \quad \text{درصد وزنی جزء سنتزی} = \frac{W_2}{W_1} \times 100$$

در این معادله، W_2 درصد اتمی عناصر سدیم یا گوگرد در هیدروژل‌های

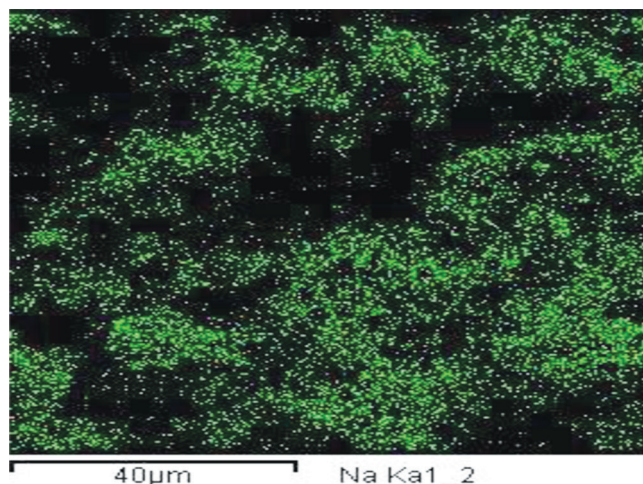
جدول ۲- درصد پراکندگی اتم‌های مختلف در ساختار دو نمونه پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) و هیدروژل هیبریدی.

| هیدروژل هیبریدی | پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) | عناصر |
|-----------------|-----------------------|-------|
| ۴۶/۴ | ۳۹/۶۷ | C |
| ۲۳ | ۲۸/۹۹ | N |
| ۲۹/۰۹ | ۲۷/۷۲ | O |
| ۱/۵۰ | ۳/۰۶ | Na |
| ۰/۰۱ | ۰/۵۷ | S |

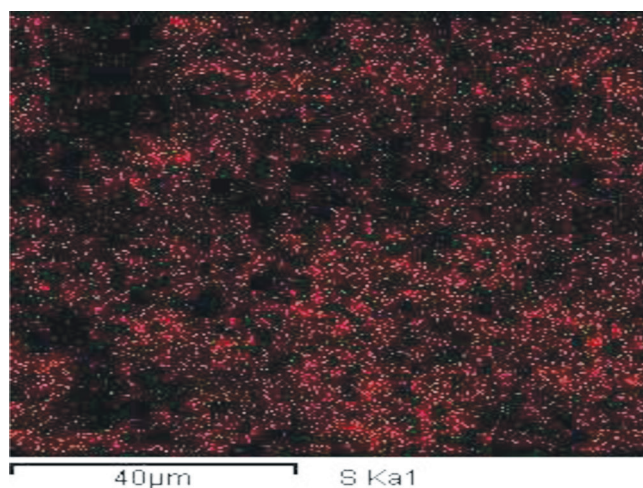
پایه شلتوک برنج است و w_1 درصد اتمی عناصر یاد شده در پودر پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) است. با توجه به داده‌های عنصر سدیم، مقدار وزنی جزء سنتزی برابر ۴۹٪ به دست آمد. پس از انجام محاسبات مشخص شد، مقدار جزء طبیعی در هیدروژل حدود ۵۱٪ و مقدار جزء سنتزی ۴۹٪ است. نتایج نشانگر یکسانی تقریبی مقدار مشارکت پلیمر طبیعی و سنتزی در تهیه هیدروژل هیبریدی است.

آزمون TGA

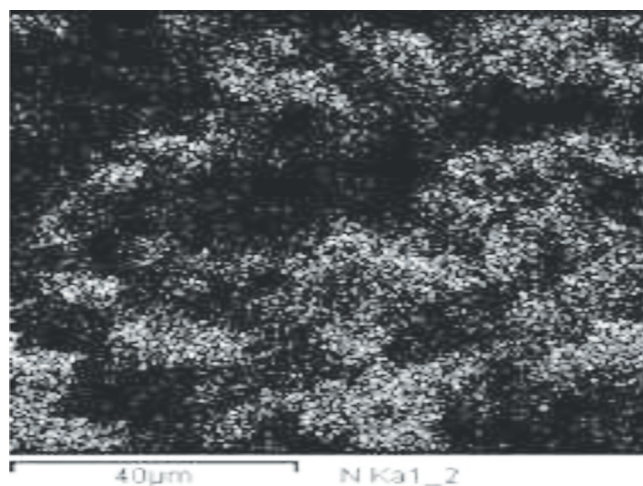
شکل ۶ دمانگاشت‌های مربوط به گرم‌اوزن‌سنجی نمونه شلتوک برنج اصلاح‌نشده و نمونه هیدروژل هیبریدی تهیه شده از اصلاح سطحی شلتوک با لاتکس پلیمری بر پایه پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) را نشان می‌دهد. برای شلتوک اصلاح‌نشده دو مرحله تخریب اصلی مشاهده می‌شود. مرحله اول بین 25°C تا 100°C که به خروج آب باقی‌مانده در نمونه مربوط است. مرحله دوم بین 150°C تا حدود 500°C بوده که در آن بیشترین مقدار نمونه تخریب شده است. بنابراین، مرحله مزبور احتمالاً به تخریب زنجیرهای اصلی پلی‌ساکارید مربوط است. الگوی تخریب گرمایی شلتوک برنج اصلاح‌شده سه مرحله دارد. مرحله اول از دمای 25°C تا 100°C به خروج آب از نمونه مربوط است. مرحله دوم از دمای 120°C تا 250°C به تخریب بخش میکروژل و مرحله سوم از دمای 257°C تا 500°C به تخریب بخش طبیعی مربوط است. آزمون TGA نشان می‌دهد، اصلاح سطح انجام شده و رفتار تخریب گرمایی تغییر کرده است. دمای تخریب اولیه (IDT) از 150°C در نمونه اصلاح‌نشده به 120°C در نمونه اصلاح‌شده کاهش یافته است که این کاهش به دلیل ناپایداری گروه‌های سولفونیک اسید در پلیمر شامل مونومر AMPS است. بازده خاکستر در نمونه شلتوک برنج خالص ۲۵/۵۵٪ و در نمونه شلتوک اصلاح‌شده ۲۰/۵۳٪ در دمای 600°C است. بهره خاکستر



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵- نقشه عنصری مربوط به عناصر (الف) سدیم، (ب) گوگرد و (ج) نیتروژن از سطح هیدروژل‌های هیبریدی شلتوک برنج.

نیست و احتمال خروج این ترکیبات کمتر است. بازده کم به احتمال زیاد به دلیل کاهش دمای شروع تخریب وابسته به خروج ترکیبات و املاح معدنی است. زیرا، خروج این ترکیبات مقاومت گرمایی را کاهش می‌دهد و املاح معدنی وجود ندارد که باعث افزایش مقاومت گرمایی شوند. بنابراین، بازده خاکستر هم کم شده است.

اثر نوع لاتکس روی ظرفیت تورم شلتوک برنج اصلاح شده

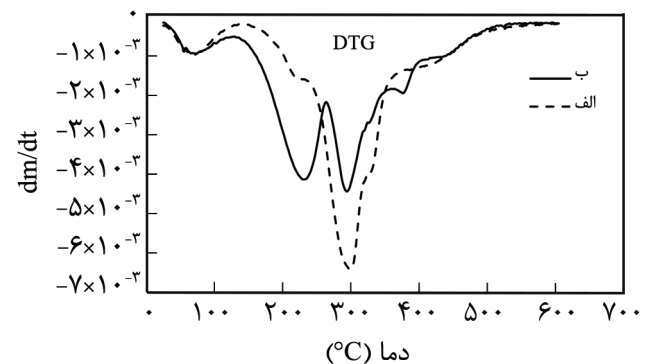
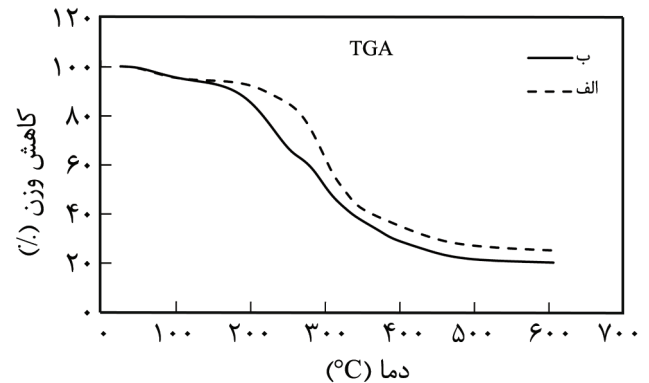
در **جدول ۳** اثر نوع لاتکس پلیمری و مونومرهای مختلف موجود در آن روی قابلیت تورم هیدروژل‌های سنتز شده از شلتوک برنج نشان داده شده است. مقدار تورم به‌طور قابل ملاحظه‌ای پس از اصلاح با لاتکس آکریلی افزایش یافت. پیوندزنی میکروژل آکریلی روی شلتوک برنج به علت خاصیت تفکیک‌پذیری گروه سدیم آکریلات میکروژل و ایجاد فشار اسمزی بین فاز ژل و فاز محلول سبب افزایش قابل ملاحظه تورم می‌شود. بیشینه مقدار تورم (در آب مقطر، آب نمک و جذب زیر بار) با شلتوک برنج اصلاح شده با شیرابه پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) حاصل شد که به ترتیب برابر با $۳۵/۷۹$ ، $۱۲/۷۳$ و $۴/۵۵$ g/g است و می‌توان به گروه‌های یونی قوی سولفونیک اسید نسبت داد. این نتایج نشان می‌دهد، اصلاح سطح شلتوک برنج با لاتکس پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) بیشتر از سایر لاتکس‌ها باعث افزایش مقدار تورم می‌شود. بنابراین، این هیدروژل هیبریدی برای شبکه‌ای شدن سطحی انتخاب شد.

ظرفیت تورم هیدروژل‌های هیبریدی پس از شبکه‌ای شدن سطحی

جدول ۴ ظرفیت تورم نمونه‌های شبکه‌ای شده سطحی از هیدروژل هیبریدی در آب مقطر، محلول آب نمک و جذب زیر بار در ۱۲۰°C و ۲ h درون گرم‌خانه و ۵ ، ۳ و ۷ min در ماکروویو را نشان می‌دهد. هیدروژل‌های هیبریدی به‌طور عمده استحکام ژل کمی دارند. برای افزایش استحکام مکانیکی، شبکه‌سازی سطحی روی هیدروژل‌های

جدول ۳- تورم هیدروژل‌های تهیه شده بر پایه شلتوک برنج با استفاده از لاتکس‌های متفاوت در آب مقطر و آب نمک و AUL (فشار $۰/۳$ psi).

| نمونه | نوع لاتکس میکروژل | نوع شبکه‌ای کننده | مقدار شبکه‌ای کننده (g) | جذب با آب مقطر (g/g) | جذب با آب نمک ۰/۹٪ (g/g) | AUL (g/g) |
|-------|-----------------------|-------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------|-----------|
| ۱ | Poly(NaAA-AA) | 1,4-BDDGE | ۰/۴ | ۲۱/۱۴ | ۱۱/۹۲ | ۴/۳۵ |
| ۲ | Poly(NaAA-AA) | 1,4-BDDGE | ۰/۲ | ۸/۶۲ | ۵/۳۱ | ۳/۹۱ |
| ۳ | Poly(NaAA-AA-AM-AMPS) | PEGDGE | ۰/۲ | ۳۵/۷۹ | ۱۲/۷۳ | ۴/۵۵ |
| ۴ | Poly(NaAA-AA-AM-AMPS) | PEGDGE | ۰/۱ | ۱۳/۱۶ | ۸/۹۹ | ۳/۷۳ |
| ۵ | Poly(NaAA-AA-AM) | 1,4-BDDGE | ۰/۲ | ۹/۷۶ | ۵/۴۹ | ۲/۷۴ |



شکل ۶- دمانگاشت‌های گرماوزن‌سنجی TGA و DTG مربوط به نمونه‌های پودر شلتوک: (الف) اصلاح نشده و (ب) اصلاح شده با لاتکس پلی (NaAA-AA-AM-AMPS).

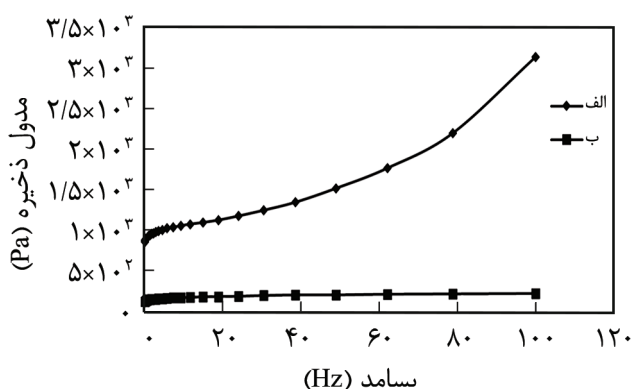
کمتر نمونه شلتوک اصلاح شده در مقایسه با نمونه خالص با توجه به اینکه شلتوک ماده خالصی نیست، می‌تواند به دلیل خروج ترکیبات آلی، خروج ترکیبات معدنی (املاح معدنی) یا هر دوی آن نسبت داده شود. در مرحله اصلاح، به دلیل روغن موجود در لاتکس پلیمری و شست‌وشو با استون خروج این مواد آسان شده است. اگر ترکیبات آلی خارج شده باشند، شدت نمودار در مرحله اول باید کمتر باشد و دمای تخریب در دماهای بیشتری مشاهده شود. در حالی که این طور

جدول ۴- تورم نمونه‌های هیدروژل هیبریدی اصلاح سطحی شده بر پایه شلتوک برنج در آب و محلول آب نمک و AUL (فشار ۰/۳ psi).

| نمونه | شرایط شبکه‌ای شدن سطحی | تورم در آب مقطر (g/g) | تورم در آب نمک (g/g) | AUL (g/g) |
|-------|------------------------|-----------------------|----------------------|-----------|
| ۱ | ۲ h، ۱۲۰°C (گرم‌خانه) | ۸/۴۴ | ۶/۸۵ | ۴/۷۵ |
| ۲ | ۳ min ماکروویو | ۱۰/۴۴ | ۶/۴۰ | ۴/۸۹ |
| ۳ | ۵ min ماکروویو | ۹/۶۵ | ۵/۵۶ | ۵/۱۱ |
| ۴ | ۷ min ماکروویو | ۱۰/۵ | ۶/۵۵ | ۵/۷۳ |

اصلاح شده با پلی (NaAA-AA-AM-AMPS) و هیدروژل هیبریدی اصلاح سطحی شده در شکل ۷ نشان داده شده است. در هر دو حالت، با افزایش بسامد مدول ذخیره نمونه‌ها افزایش یافت. واکنش شبکه‌ای شدن سطحی هیدروژل هیبریدی به افزایش چگالی اتصالات عرضی منجر شد که با مدول ذخیره رابطه مستقیم دارد. با افزایش بسامد مدول افزایش یافته است. در بسامدهای کم نمونه زمان کافی برای آسایش داشته و زنجیرهای پلیمر این قابلیت را دارند که در مقابل نیروی وارد شده تغییر شکل دهند. اما در بسامدهای بیشتر، زنجیرهای پلیمر زمان کافی برای آسودگی ندارند. بنابراین، انعطاف‌پذیری زنجیر کاهش و مدول ذخیره افزایش می‌یابد. افزایش مدول ذخیره نشان‌دهنده سخت‌تر شدن پلیمر است [۵۱، ۵۲].

پس از واکنش شبکه‌ای شدن سطحی هیدروژل هیبریدی به دلیل افزایش چگالی اتصالات عرضی مدول ذخیره بیشتر افزایش یافته است که خود دلیلی برای توجیه کاهش مقدار جذب آب است. در نمونه هیدروژل هیبریدی، مدول ذخیره کمتر است که این مسئله نشان‌دهنده استحکام کم آن نسبت به نمونه هیدروژل هیبریدی شبکه‌ای شده سطحی است.



شکل ۷- تغییرات مدول ذخیره بر حسب بسامد نمونه‌های هیدروژل هیبریدی: (الف) اصلاح سطحی شده و (ب) تهیه شده از شلتوک برنج اصلاح شده با لاتکس پلی (NaAA-AA-AM-AMPS).

هیبریدی انجام شد. پس از شبکه‌ای شدن سطحی به دلیل افزایش چگالی اتصالات عرضی روی سطح نمونه‌ها، مقدار تورم در آب مقطر و محلول آب نمک کاهش یافت. در حالی که مقدار جذب زیر بار با افزایش همراه است. اصلاح سطح با استفاده از ماکروویو به هیدروژل هیبریدی با مقدار جذب زیر بار بیشتر منجر شده است. جذب زیر بار هیدروژل شلتوک برنج اصلاح سطحی شده تا ۶ g/g افزایش یافت. طی فرایند شبکه‌ای شدن سطحی، گروه‌های کربوکسیلیک اسید هیدروژل هیبریدی با گروه‌های اپوکسی وارد واکنش می‌شوند که باعث ایجاد اتصالات عرضی جدیدی در سطح هیدروژل هیبریدی می‌شوند. جذب زیر بار با چگالی اتصالات عرضی رابطه مستقیم دارد. بنابراین، افزایش چگالی اتصالات عرضی در طول اصلاح سطح به افزایش جذب زیر بار منجر می‌شود.

شبکه‌ای شدن سطحی، مرحله مهمی برای هیدروژل‌های هیبریدی در کاربردهای صنعتی است. هیدروژل‌ها پیش از اصلاح سطح، جذب زیر بار کمی دارند که طی فرایند اصلاح سطح می‌تواند ارتقا یابد. طی فرایند اصلاح همان‌طور که گفته شد، بین کربوکسیلیک اسید هیدروژل ابرجاذب و گروه‌های اپوکسی عامل شبکه‌ای شدن سطحی واکنش شیمیایی به‌طور عمده اتفاق می‌افتد. روش معمولی برای شبکه‌ای شدن سطحی گرمادهی بوده که نیازمند دما و زمان زیاد است. در این مقاله، استفاده از ماکروویو بررسی شد که به کاهش زمان واکنش از چند ساعت به کمتر از ۱۰ min منجر شد.

اندازه‌گیری جزء انحلال‌پذیر (سل)

جزء سل نمونه پودر هیدروژل هیبریدی شلتوک برنج اصلاح شده با لاتکس پلی (NaAA-AA-AM) همان‌طور که در بخش تجربی توضیح داده شد، اندازه‌گیری شد. طبق محاسبات مقدار ژل ۶۸٪ و مقدار سل ۳۲٪ به دست آمد.

رئومتری

مدول ذخیره بر حسب بسامد زاویه‌ای برای هیدروژل شلتوک برنج

نتیجه گیری

شبکه‌ای شدن سطحی هیدروژل‌های هیبریدی برای غلبه بر استحکام کم ژل انجام شد. هیدروژل‌های هیبریدی با استفاده از عامل شبکه‌ای‌کننده اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر با استفاده از دو روش گرمادهی معمولی و ماکروویو شبکه‌ای شدند. جذب زیر بار هیدروژل هیبریدی پس از اصلاح سطح به مقدار ۲۷٪ افزایش یافت. در هیدروژل‌های هیبریدی برای غلبه بر جذب زیر بار کم شبکه‌ای شدن سطحی فرایند ضروری است. روش ماکروویو به دلیل کیفیت زیاد در افزایش جذب زیر بار و زمان واکنش کم روش کارآمدی برای شبکه‌ای شدن سطحی هیدروژل هیبریدی است. مقدار زیاد جز طبیعی در این هیدروژل هیبریدی (۵۱٪)، قیمت بسیار کم شلتوک برنج و جذب زیر بار قابل قبول این هیدروژل هیبریدی باعث کاربرد صنعتی آن شده است.

در این مقاله، هیدروژل هیبریدی برپایه شلتوک برنج با ۵۱٪ جزء طبیعی و ۴۹٪ جزء سنتزی تهیه شد. هیدروژل‌های هیبریدی با روش دومرحله‌ای جدیدی تهیه شدند. ابتدا لاتکس میکروژل به روش پلیمر شدن امولسیون و آرون سنتز شد سپس، اصلاح شلتوک برنج با لاتکس میکروژل به منظور افزایش جذب آن انجام شد. پس از اصلاح بیشترین مقدار تورم هیدروژل هیبریدی ۳۵/۸ و ۱۲/۷ g/g به ترتیب در آب مقطر و محلول آب نمک ۰/۹٪ حاصل شد. این روش جدید محدودیت روش پیوندزنی برای تهیه هیدروژل هیبریدی مانند هوموپلیمر شدن با بازده پیوندزنی کم و سهم کم مشارکت بخش طبیعی را در هیدروژل هیبریدی ندارد.

مراجع

1. Meredith P.L., Life Sciences and Materials: A Successful Marriage is Possible, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 667-678, 2000.
2. Retrieved from http://en.wikipedia.org/wiki/Renewable_resource, 2011.
3. Metzger J.O. and H'uttermann A., Sustainable Global Energy Supply Based on Lignocellulosic Biomass from Afforestation of Degraded Areas, *Naturwissenschaften*, **96**, 279-288, 2009.
4. Saratale G.D. and Oh S.E., Lignocellulosics to Ethanol: the Future of the Chemical and Energy Industry, *African J. Biotechnol.*, **11**, 1002-1013, 2012.
5. Mood S.H., Golfeshan A.H., Tabatabaei M., Salehi Jouzani G., Najafic G.H., Gholam M., and Ardjmand M., Lignocellulosic Biomass to Bioethanol, A Comprehensive Review with a Focus on Pretreatment, *Renewable and Sustainable Energ. Rev.*, **27**, 77-93, 2013.
6. Limayem A. and Ricke S.C., Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production: Current Perspectives, Potential Issues and Future Prospects, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **38**, 449-467, 2012.
7. Lee H.V., Hamid S.B.A., and Zain S.K., Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process, *Scientific World J.*, **2014**, Article ID 631013, 20 pages, 2014.
8. Knauf M. and Moniruzzaman M., Lignocellulosic Biomass Processing, *Persp Int. Sugar J.*, **106**, 147-50, 2004.
9. Mielenz J.R., Ethanol Production from Biomass: Technology and Commercialization Status, *Curr. Opin. Microbiol.*, **4**, 324-325, 2001.
10. Edye L.A. and Doherty W.O.S., Fractionation of a Lignocellulosic Material, *US Pat.* 8,999,067, 2015.
11. Verma D., Gope P.C., Maheshwari M.K., and Sharma R.K., Bagasse Fiber Composites-A Review, *J. Mater. Environ. Sci.*, **3**, 1079-1092, 2012.
12. Pothana L.A., Oommenb Z., and Thomas S., Dynamic Mechanical Analysis of Banana Fiber Reinforced Polyester Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 283-293, 2003.
13. Hemmasi A.H., Ghasemi I., Bazyar B., and Samariha A., Influence of Nanoclay on the Physical Properties of Recycled High-Density Polyethylene/Bagasse Nanocomposite, Middle-east, *J. Sci. Res.*, **8**, 648-651, 2011.
14. Mishra P., Statistical Analysis for the Abrasive Wear Behavior of Bagasse Fiber Reinforced Polymer Composite, *Int. J. Appl. Res. Mechanic. Eng.*, **2**, 562-567, 2012.
15. Tewari M., Singh V.K., Gope P.C., and Chaudhary A.K., Evaluation of Mechanical Properties of Bagasse-Glass Fiber Reinforced Composite, *J. Mater. Environ. Sci.*, **3**, 171-181, 2012.

16. Simkoic I., Preparation of Anion Exchanger from Beech Sawdust and Wheat Straw, *Indust. Crops Product.*, **10**, 167-173, 1999.
17. Lehrfeld J., Conversion of Agricultural Residuse into Cation Exchange Materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2099-2105, 1996.
18. Iaso J.A., Preparing an Ion Exchange Resin from Sugar Canes Bagasse to Remove Reactive Dye Front Wastewater, *Text. Chem. Color.*, **28**, 13-19, 1996.
19. Nada A.M.A. and Hassan M.L., Phosohorlated Cation Exchangers from Cotton Stalks and Its Constituents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2950-2956, 2003.
20. Nada A.M.A., Hamed S.S., Soliman S.I., Mongy S., and Abd El M.S., Spectroscopic and Ion Exchange Studies Cotton Linters, **64**, 1003-1009, 2005.
21. Xie L.H., Liu M.Z., Ni B.L., Zhang X., and Wang Y.F., Slow-Release Nitrogen and Boron Fertilizer from a Functional Superabsorbent Formulation Based on Wheat Straw and Attapulgit, *Chem. Eng. J.*, **167**, 342-348, 2011.
22. Li Q., Ma Z.H., and Yue Q.Y., Synthesis, Characterization and Swelling Behavior of Superabsorbent Wheat Straw Graft Copolymers, *Bioresour. Technol.*, **118**, 204-209, 2012.
23. Liu J., Li Q., Su Y., Yue Q.Y., and Gao B.Y., Characterization and Swelling-Deswelling Properties of Wheat Straw Cellulose Based Semi IPNs Hydrogel, *Carbohydr. Polym.*, **107**, 232-240, 2014.
24. Liu Z.X., Miao Y.G., Wang Z.Y., and Yin G.G., Synthesis and Characterization of a Novel Super-Absorbent Based on Chemically Modified Pulverized Wheat Straw and Acrylic Acid, *Carbohydr. Polym.*, **77**, 131-135, 2009.
25. Swantomo D., Rochmadi R., Basuki K.T., and Sudiyo R., Synthesis and Characterization of Graft Copolymer Rice Straw Cellulose-Acrylamide Hydrogels Using Gamma Irradiation, *Atom. Indones.*, **39**, 57-64, 2013.
26. El-Saied H., Basta A.H., Waly A.I., El-Hady O.A., El-Dewiny C.Y., and Abo-Sedera S.A., Evaluating the Grafting Approaches for Utilizing the Rice Straw as Environmental Friendly and Potential Low Cost Hydrogels, *Emir. J. Food Agric.*, **25**, 211-224, 2013.
27. Wu F., Zhang Y., Liu L., and Yao J., Synthesis and Characterization of a Novel Cellulose-g-Poly(acrylic acid-co-acrylamide) Superabsorbent Composite Based on Flax Yarn Waste, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 2519-2525, 2012.
28. Kumar A., Mohanta K., Kumar D., and Parkash O., Properties and Industrial Applications of Rice Husk: A Review, *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, **2**, 86-90, 2012.
29. Miller B.C., Hill J.E., and Roberts S. R., Plant Population Effects on Growth and Yield Water Seeded Rice, *Agron. J.* **83**, 291-297, 1991.
30. Mehdinia S.M., Binti abdollah F., and Taghipoor H., Investigation of the Capability of Regenerated Rice Husk Silica to Remove Hydrogen Sulfide Pollution, *Koomesh*, **14**, 86-90, 2012.
31. Hosseinzadeh S., Ghorbani M., and Biparva P., Effect of Colloidal Silica Nanoparticles Produced from Rice Husk on Dimensional Stability and Water Absorption of Poplar Wood, *Iran. J. Wood Paper Sci. Res.*, **28**, 763-773, 2014.
32. Capek I., On the Hybride Inverse-Emulsion Polymerization of Acrylamide, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **44**, 539-555, 2005.
33. Kabanov A.V. and Vinogradov S.V., Nanogels as Pharmaceutical Carriers: Finite Networks of Infinite Capabilities, *Angew Chem. Int. Ed.*, **48**, 5418-5429, 2009.
34. Hernandez-Barajas J. and Hunkeler D.J., Inverse-Emulsion Polymerization of Acrylamide Using Block Copolymeric Surfactants: Mechanism, Kinetics and Modeling, *Polymer*, **38**, 437-447, 1997.
35. Willert M. and Landfester K., Amphiphilic Copolymers from Miniemulsified Systems, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 825-836, 2002.
36. Candau F., Leong Y.S., and Fitch R.M., Kinetic Study of the Polymerization of Acrylamide in Inverse Microemulsion, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **23**, 193-214, 1985.
37. Kawaguchi H., Functional Polymer Microspheres, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1171-1210, 2000.
38. Yao Z.L., Grishkewich N., and Tam K.C., Swelling and Shear Viscosity of Stimuli-Responsive Colloidal Systems, *Soft Matter.*, **9**, 5319-5335, 2013.
39. Saunders B.R., Laajam N., Daly E., Teow S., Hu X., and Stepto R., Microgels: From Responsive Polymer Colloids to Biomaterials, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **147-148**, 251-262, 2009.
40. Klinger D. and Landfester K., Stimuli-responsive Microgels for the Loading and Release of Functional Compounds: Fundamental Concepts and Applications, *Polymer*, **53**, 5209-5231, 2012.
41. Sanson N. and Rieger J., Synthesis of Nanogels/Microgels by Conventional and Controlled Radical Crosslinking Copolymerization, *J. Polym. Chem.*, **1**, 965-977, 2010.

42. Echeverria C., Lopez D., and Mijangos C., UCST Responsive Microgels of Poly(acrylamide-acrylic acid) Copolymers: Structure and Viscoelastic Properties, *Macromolecules*, **42**, 9118-9123, 2009.
43. Hennink W.E. and van Nostrum C.F., Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **64**, 223-236, 2012.
44. Raemdonck K., Demeester J., and De Smedt S., Advanced Nanogel Engineering for Drug Delivery, *Soft Matter*, **5**, 707-715, 2009.
45. Nayak S. and Lyon L.A., Soft Nanotechnology with Soft Nanoparticles, *Angew Chem. Int. Ed.*, **44**, 7686-7708, 2005.
46. Peppas N.A., Hilt J.Z., and Khademhosseini A., Langer R., Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology, *Adv. Mater.*, **18**, 1345-1360, 2006.
47. Sabzevari A. and Kabiri K., Converting Date Seed Biomass into Highly Absorbing Hydrogel, *Iran. Polym. J.*, **25**, 597-606, 2016.
48. Hajighasem A. and Kabiri K., Novel Crosslinking Method for Preparation of Acrylic Thickener Microgels Through Inverse Emulsion Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **24**, 1049-1056, 2015.
49. Moini N. and Kabiri K., Effective Parameters in Surface Crosslinking of Acrylic-Based Water Absorbent Polymer Particles Using Bisphenol A Diethylene Glycidyl Ether and Cycloaliphatic Diepoxide, *Iran. Polym. J.*, **24**, 977-987, 2015.
50. Qin J., Zhang X., and Miller D.A., Absorbent Materials and Absorbent Articles Incorporating Such Absorbent Materials, *US Pat. 7292941.2414*, 2005.
51. Ramazani-Harandi M.J., Zohuriaan-Mehr M.J., Yousefi A.A., Ershad-Langroudi A., and Kabiri K., Rheological Determination of the Swollen Gel Strength of Superabsorbent Polymer Hydrogels, *Polym. Test.*, **25**, 470-474, 2006.
52. Yousefi A.A., Kabiri K., Ramazani Harandi M.J., Zohuriaan-Mehr M.J., and Ershad Langroudi A., Effects of Structural Variables on AUL and Rheological Behavior of SAP Gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3676-3686, 2009.