

Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose/Layered Double Hydroxide Bionanocomposites

Mehdi Yadollahi Maghsoudloo* and Sana Farhoudian

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz,
Postal Code: 51666-16471, Tabriz, Iran

Received: 3 January 2015, accepted: 19 May 2015

ABSTRACT

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

Keywords:

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

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yadollahi_mehdi@yahoo.com

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

مهدی یداللهی مقصودلو*، ثنا فرهودیان

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

دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۲۹

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هشتم، شماره ۴،
صفحه ۳۲۱-۳۳۳، ۱۳۹۴
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

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

واژه های کلیدی

زیست نانوکامپوزیت،
کربوکسی متیل سلولوز،
هیدروکسید لایه ای دوگانه،
خاک رس آنیونی،
ساختارهای لایه ای

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

yadollahi_mehdi@yahoo.com

مقدمه

نانوکامپوزیت های بر پایه زیست پلیمرها (زیست نانوکامپوزیت ها) دسته ای از کامپوزیت های در حال رشد و ظهور هستند که از ترکیب پلیمر طبیعی و نانوذرات آلی یا معدنی ایجاد می شوند. این نانوکامپوزیت ها توجه بسیاری را در پزشکی و به عنوان مواد دوستدار طبیعت به خود جلب کرده اند که به دلیل خواص شایان توجه این ترکیبات مانند زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری است [۱]. در میان مواد معدنی خاک های رس کاتیونی مانند اسمکتیت ها توجه بسیاری را به خود معطوف داشته اند که دلیل آن را می توان در خواص منحصر به فردی مانند استحکام، سفتی و پایداری ابعادی موجود در آنها جست و جو کرد. این نانوکامپوزیت ها خواص منحصر به فردی دارند که معمولاً با میکروسکوپ های معمولی قابل مشاهده نیست. خواص مزبور به توزیع خاک رس در ابعاد نانومتر در ماتریس پلیمری مربوط است [۲]. در حال حاضر، اکثر کارهای پژوهشی روی خاک های رس کاتیونی مانند سامانه های مونت موریلونیت پایه گذاری شده اند و سامانه های هیدروکسیدهای لایه ای دوتایی (LDH) در مقالات کمتر گزارش شده است.

در سال های اخیر LDH ها که خاک های آنیونی نیز نامیده می شوند و محصولات میان لایه ای شده آنها به عنوان کاتالیزور، تبادلگرهای یونی، میزبان های نوری، پیش ماده های سرامیکی و در تهیه نانوکامپوزیت های پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۳]. برخلاف خاک های رس کاتیونی، ساختار LDH ها از ورقه های شبه بروسیت $[M(OH)_2]$ که هم حاوی کاتیون های دوظرفیتی و هم سه ظرفیتی بوده تشکیل شده است که به ایجاد ورقه های با بار مثبت منجر می شود و با آنیون هایی خنثی می شود که در فضاهای میان لایه ای پر شده اند. فرمول عمومی LDH به شکل $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot YH_2O$ نوشته می شود که M^{II} یک یون فلزی دوظرفیتی مانند Ca^{2+} یا Mg^{2+} است، M^{III} نیز یون فلزی سه ظرفیتی مانند Fe^{3+} ، Cr^{3+} یا Al^{3+} و Co^{3+} بوده و A^{n-} آنیونی مانند Cl^- ، CO_3^{2-} یا NO_3^- است [۴]. سنتز آسان، تنوع و انعطاف پذیری در ترکیب، زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری، LDH ها را در زمره مواد قابل توجه برای تهیه نانوکامپوزیت های زیستی و سایر انواع هیبریدها و مواد زیستی قرار می دهد [۱، ۵]. به تازگی تعداد زیادی از پلیمرهای زیستی مانند کازئین [۶]، نشاسته [۷، ۸]، آلژینات [۹] و پکتین [۱۰] به طور موفقیت آمیزی به روش هایی مانند تبادل یون، هم رسوبی، ورقه ای کردن و تجمع دوباره و بازسازی به داخل فاز LDH میان لایه ای شده اند. روش هم رسوبی باعث تولید نانوکامپوزیت های تک فاز می شود که پلیمرهایی با وزن های مولکولی زیاد را می توان در میان لایه ها قرار داد [۱۱].

کربوکسی متیل سلولوز (CMC) نوع آنیونی محلول در آب از سلولوز است که با وارد کردن گروه های CH_2COOH به داخل زنجیر مولکولی سلولوز به دست می آید. این ماده به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد مانند گرانروی زیاد، شفافیت، آبدوستی، سمی نبودن، زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری و قابلیت زیاد تشکیل فیلم، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. CMC به طور گسترده برای کاربردهایی مانند انتقال دارو، چاپ پارچه، صنعت کاغذ، شوینده ها و مواد خوراکی استفاده می شود [۱۲، ۱۳]. هم اکنون توجه بسیاری نسبت به تهیه نانوکامپوزیت های هیبریدی بر پایه CMC ایجاد شده است. نانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولوز با نانوذرات مختلف مانند کمپلکس های مس [۱۴]، نانوذرات نقره [۱۵]، نانوبلور سلولوز [۱۶]، هیدروکسی آپاتیت [۱۷] و اکسید آهن [۱۸] تهیه و بررسی شدند.

تهیه نانوکامپوزیت های پلیمری از خاک های رس نیازمند اصلاح سطح و خاک های رس با مولکول های کوچک آلی و افزایش فاصله میان صفحه های آنها و استفاده از دستگاه هایی با نیروی برشی زیاد و امواج فراصوت برای پراکنش مناسب نانوذرات در زمینه پلیمری است. با توجه به مطالب گفته شده، در این مطالعه سعی شد تا زیست نانوکامپوزیت های کربوکسی متیل سلولوز با استفاده از روشی آسان و بدون نیاز به مراحل اصلاح سطحی نانوذرات تهیه شوند. بدین منظور، زنجیرهای پلیمری CMC به روش هم رسوبی به داخل ورق های $Mg-Al-LDH$ و $Ni-Al-LDH$ میان لایه ای وارد شدند. محصولات به روش های XRD، FITR، TGA و شناسایی شدند. افزون بر این، رفتار ترمی آنها هم در pH های مختلف بررسی شده است.

تجربی

مواد

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

دستگاه ها و روش ها

تهیه LDH ها

تمام LDH ها ($Mg-Al-LDH$ و $Ni-Al-LDH$) به روش هم رسوبی

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

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

تهیه نانوکامپوزیت های CMC-LDH

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

آزمون های شناسایی

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

مقدار تورم نانوکامپوزیت های CMC-LDH با توجه به روش های گزارش شده پیشین اندازه گیری شد [۱۹]. ۰/۱ g از CMC-LDH پودر شده در توری های چای کیسه ای قرا داده شد و در ۵۰ mL محلول آبی با pH مدنظر به مدت ۵۰۰ min غوطه ور شد تا به تورم تعادلی برسد. مقدار تورم نانوکامپوزیت های CMC-LDH با معادله (۱) اندازه گیری شد:

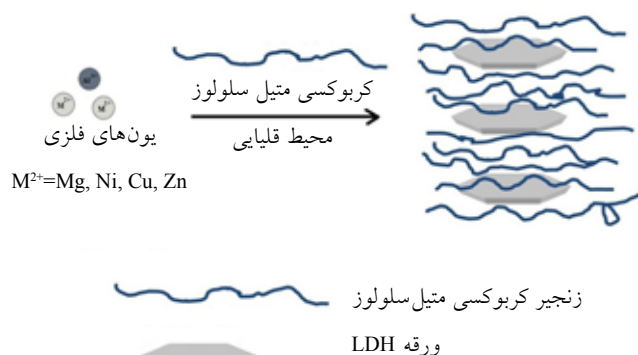
$$(1) \quad \text{درصد تورم} = \frac{(W_2 - W_1) \times 100}{W_1}$$

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

نتایج و بحث

تشکیل نانوکامپوزیت های CMC-LDH

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



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

محلول در آب به ژل نامحلول منجر می‌شوند.

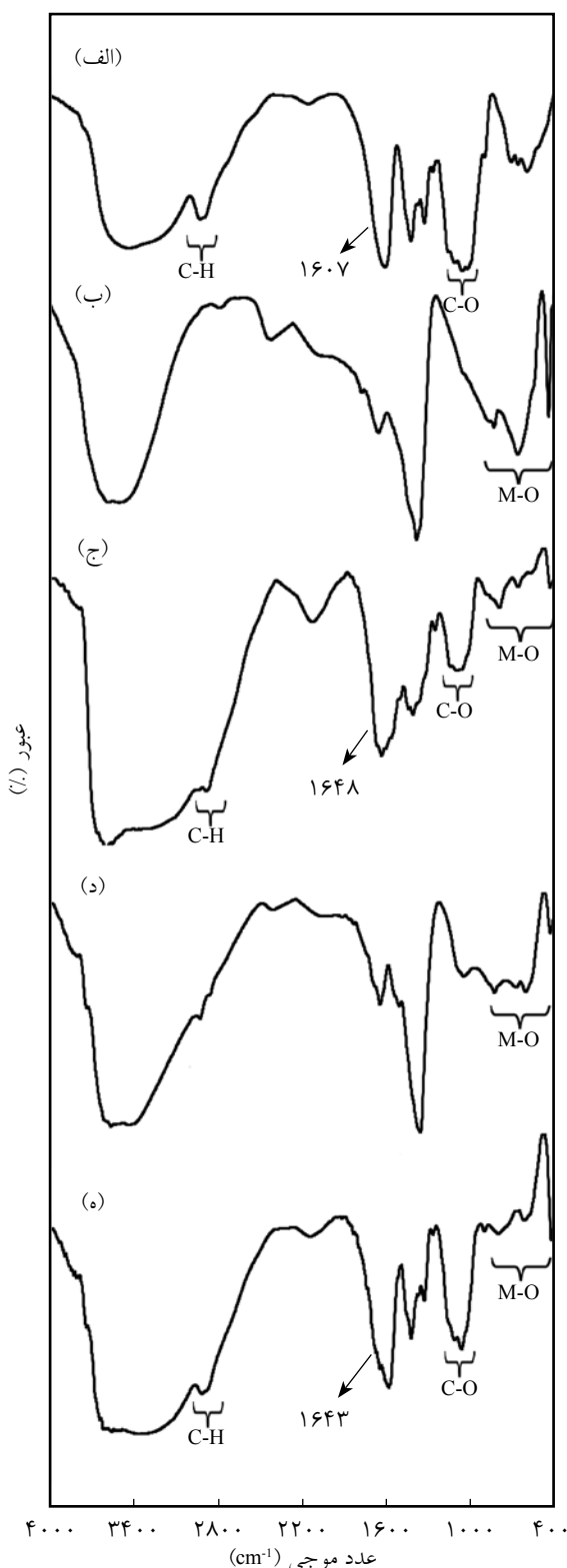
طیف سنجی FTIR

شکل ۲ طیف FTIR برای Na-CMC خالص، LDH واکنش نداده و نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH مربوط را نشان می‌دهد. طیف FTIR نانوکامپوزیت CMC-LDH دو نوع پیک جذبی را نشان می‌دهد. یکی مربوط به CMC میان‌لایه‌ای شده و دیگری مربوط به ورقه‌های LDH میزبان است. طیف FTIR سدیم کربوکسی متیل سلولوز پیک پهنی را در 3420 cm^{-1} نشان می‌دهد، که مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های OH- و پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی است. پیک مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-H در 2913 cm^{-1} ظاهر شده است. پیک‌های موجود در حدود 1622 و 1607 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های کربوکسیلات است. پیک‌های جذبی میان 1000 cm^{-1} و 1300 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی پیوند C-O روی پیکره پیوندی نسبت داده می‌شود [۷]. این پیک‌های ارتعاشی در طیف نانوکامپوزیت CMC-LDH هم مشاهده شده‌اند، اما پیک‌های مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن گروه‌های کربوکسیلات به سمت عدد موجی بزرگ‌تر تغییر مکان داده‌اند که دلیل آن را می‌توان به تداخل‌های قوی با یون‌های فلزی نسبت داد [۲۰]. در مقایسه با طیف زیرقرمز Na-CMC، پیک‌های جدیدی در طیف CMC-LDH در ناحیه $800-400\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است که می‌توان آنها را به ارتعاش‌های پیوندی ورقه‌های LDH نسبت داد که ناشی از پیوندهای M-O و (O-M-OM= Mg, Ni, Al) است [۲۱].

الگوی XRD

مقایسه الگوی XRD مربوط به LDH‌های خالص (Ni-Al-LDH, Mg-Al-LDH) و LDH‌های با CMC میان‌لایه‌ای شده Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH در محدوده 2θ برابر $7.0^\circ-2^\circ$ در **شکل ۳** نشان داده شده است. پیک پراش اصلی $10/84^\circ$ به دست می‌آید، به صفحه d_{003} نسبت داده می‌شود. این پیک‌ها تشکیل ساختار لایه‌ای LDH‌ها را تأیید می‌کند [۱۱].

فاصله صفحه‌ها برای Ni-Al-LDH و Mg-Al-LDH با استفاده از معادله براگ به ترتیب 0.862 nm و 0.816 nm محاسبه شد. پیک‌های پراش اصلی برای نانوکامپوزیت‌های Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH در مقادیر 2θ برابر با $5/10^\circ$ و $3/96^\circ$ ظاهر شد. فاصله صفحه d_{003} برای Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH



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

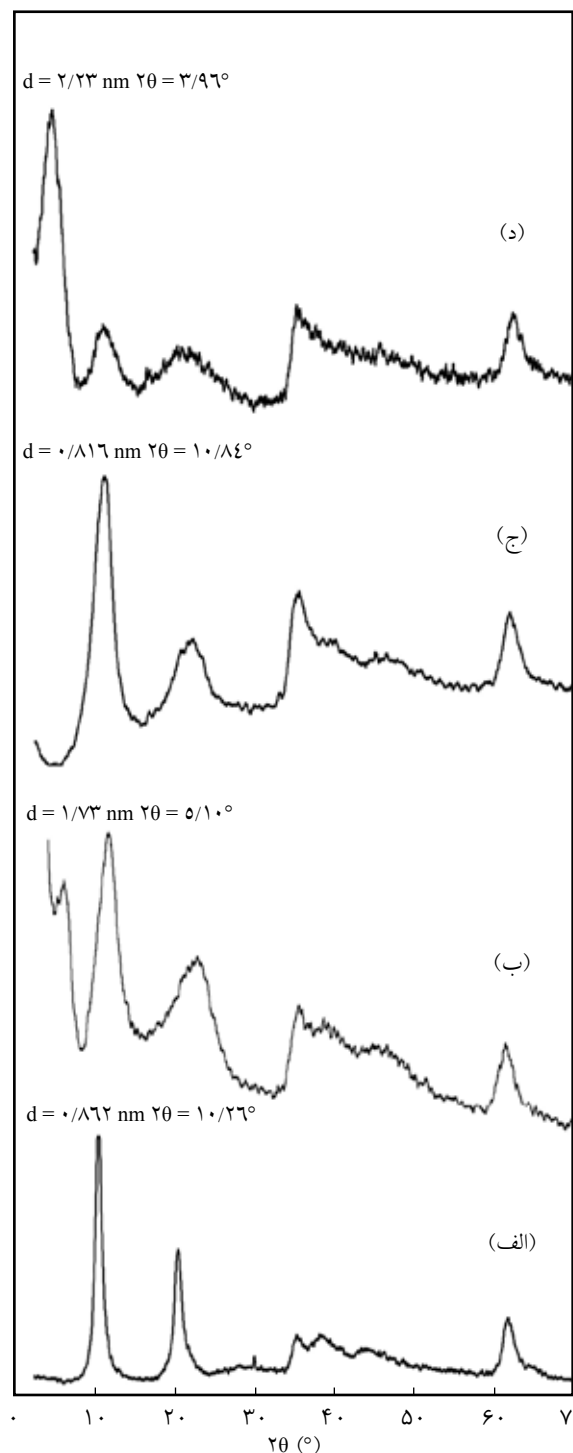
نانوکامپوزیت های Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH به ترتیب $1/25$ و $1/75$ تخمین زده می شود. با در نظر گرفتن $0/40$ nm برای اندازه حلقه گلوکوز در مولکول سلولوز [۲۳]، شکل میان لایه ای می تواند آرایشی چند لایه ای از CMC در میان ورقه های LDH باشد. فاصله میان لایه ای Ni-Al-CMC-LDH از فاصله میان لایه ای موجود در Mg-Al-CMC-LDH بیشتر است که نشان دهنده وارد شدن زنجیرهای CMC بیشتر در Ni-Al-CMC-LDH نسبت به Mg-Al-CMC-LDH است.

میکروسکوپی TEM

اگر چه XRD روشی قدرتمند و ضروری برای بررسی میکروساختار در نانوکامپوزیت هاست، TEM نیز به عنوان بهترین وسیله برای بررسی شکل شناسی و نشان دادن مقدار میان لایه ای شدن یا ورقه ای شدن پرکننده در نانوکامپوزیت ها به شمار می آید. شکل ۴ ریزنگارهای زمینه روشن برای LDH های میان لایه ای شده با کربوکسی متیل سلولوز Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH را در بزرگ نمایی کم (سمت چپ) و بزرگ نمایی زیاد (سمت راست) نشان می دهد. مناطق تیره LDH ها و مناطق خاکستری رنگ ماتریس CMC را نشان می دهد. بررسی TEM نانوکامپوزیت های CMC-LDH شکل شناسی پیچیده را برای ذرات پخش شده LDH نشان می دهد. ماهیت میان لایه ای شده نانوکامپوزیت ها از تصاویر TEM مشخص است. چنین ذراتی همیشه تقارن ضعیفی را در منظر بلورشناسی نشان می دهند که تأیید کننده و توضیح دهنده ضعیف و پهن شدن پیک های با مرتبه بیشتر در طیف XRD است. نتایج TEM با XRD در توافق بوده و علت تغییر مکان پیک در الگوی XRD را برای نانوکامپوزیت های CMC-LDH شرح می دهد. افزون بر ساختار میان لایه ای شده بعضی لایه های ورقه ای شده LDH هم در شکل دیده می شود. همان طور که در شکل ۴ دیده می شود، بعضی نقاط سیاه که مربوط به تجمع لایه های LDH است، وجود ساختارهای غیر میان لایه ای را نیز تأیید می کنند. شکل فقط منطقه ای کوچک از تجمع لایه های LDH را برای Ni-Al-CMC-LDH نشان می دهد، در حالی که مناطق بزرگ تری از بخش های تجمع یافته در نانوکامپوزیت Mg-Al-CMC-LDH دیده می شود. به طور خلاصه می توان گفت، شکل شناسی نانوکامپوزیت های CMC-LDH از مناطق میان لایه ای شده با درجه زیاد در کنار ناحیه هایی با لایه های ورقه ای شده و ناحیه های تجمع یافته تشکیل شده است.

تجزیه گرماوزنی (TGA)

دمانگشت های مربوط به Na-CMC خالص، Mg-Al-CMC-LDH و



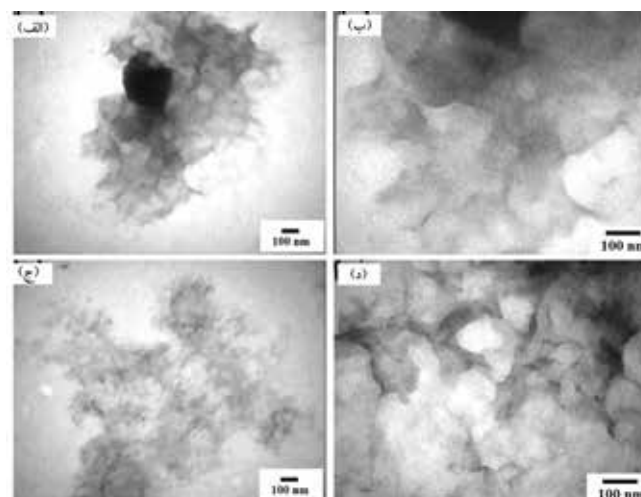
شکل ۳- الگوی XRD: (الف) Mg-Al-LDH ، (ب) Mg-Al-CMC-LDH ، (ج) Ni-Al-LDH و (د) Ni-Al-CMC-LDH .

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

می شود. برای هر دو نانوکامپوزیت CMC-LDH کاهش وزن در حدود ۵٪ در دمای 200°C (مرحله اول) دیده می شود که مربوط به آبی است که به طور فیزیکی جذب شده است. مرحله کاهش وزن دوم ۲۱٪ برای نانوکامپوزیت Mg-Al-CMC-LDH و ۱۳٪ برای Ni-Al-CMC-LDH به ترتیب حدود 200°C تا 300°C و 200°C تا 360°C برای Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH مشاهده شد. این مرحله به هیدروکسیل زدایی از ورقه های LDH و نیز تخریب نسبی CMC نسبت داده شد. مرحله تخریب بعدی ۳۰٪ برای Mg-Al-CMC-LDH و ۴۶٪ برای Ni-Al-CMC-LDH تا 600°C با پیک های پیشینه تخریب در 342°C برای Ni-Al-CMC-LDH و 425°C برای Mg-Al-CMC-LDH به احتراق CMC های میان لایه ای شده مربوط می شود. با مقایسه پیشینه دمای تخریب CMC (292°C) با نانوکامپوزیت های CMC-LDH، 342°C برای Ni-Al-CMC-LDH و 425°C برای Mg-Al-CMC-LDH به وضوح مشخص می شود که پایداری گرمایی CMC در نانوکامپوزیت ها در حدود 50°C و 133°C برای Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH افزایش یافته است. چنین بهبودهایی برای پایداری گرمایی CMC در نانوکامپوزیت ها می تواند به خواص عایق کردن و اثر سدگری یا ممانعتی لایه های LDH نسبت داده شود [۲۵]. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، Mg-Al-CMC-LDH پایداری گرمایی بیشتری نسبت به Ni-Al-CMC-LDH نشان می دهد. این موضوع را می توان به پایداری گرمایی بیشتر Mg-Al-LDH در مقایسه با Ni-Al-CMC-LDH نسبت داد [۲۶]. مقادیر زغال باقی مانده نهایی در دمای 800°C برای Ni-Al-CMC-LDH و Na-CMC، Mg-Al-CMC-LDH به ترتیب ۹، ۳۴ و ۳۲٪ به دست آمد. با در نظر گرفتن مقدار حدود ۵٪ رطوبت جذب شده برای نانوکامپوزیت ها، درصد وزنی کربوکسی متیل سلولوز میان لایه ای شده برای Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH به ترتیب مقادیر ۶۱ و ۳۲٪ محاسبه شد.

خواص تورمی

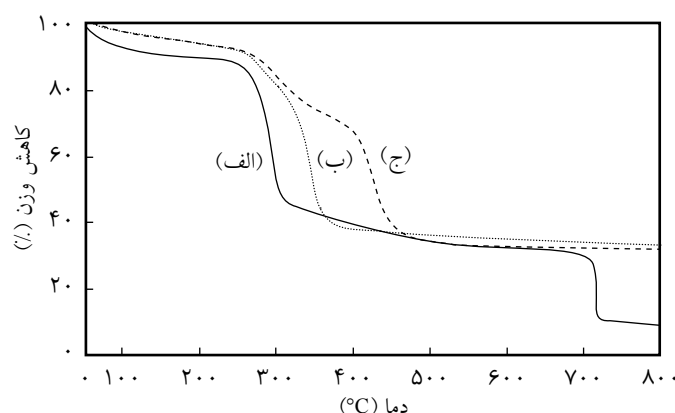
نانوکامپوزیت های CMC-LDH به دلیل وجود برهم کنش های قوی الکتروستاتیکی میان لایه های با بار مثبت LDH و بار منفی گروه های CO_2^- روی زنجیرهای پلیمری CMC میان لایه ای شده محلول در آب نیستند. بنابراین، LDH ها به عنوان اتصال دهنده های عرضی معدنی در نانوکامپوزیت های CMC-LDH عمل می کنند. رفتار تورمی نانوکامپوزیت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



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

Ni-Al-CMC-LDH در شکل ۵ نشان داده شده اند. تخریب چهار مرحله ای برای Na-CMC مشاهده می شود. کاهش وزن در مقادیر دمای کمتر از 200°C (مرحله اول، در حدود ۱۰٪) به تبخیر شدن رطوبت جذب شده مربوط است. کاهش وزن از دمای حدود 200°C تا 600°C ، با پیشینه پیک تخریب در 292°C (مرحله دوم، حدود ۴۴٪)، که با تخریبی ملایم ادامه می یابد (مرحله سوم، حدود ۱۱٪) مربوط به کربوکسیل زدایی و تخریب ساختار CMC و تشکیل زغال کربنی است. کاهش وزن نهایی (حدود ۲۳٪) را می توان به فرار بودن و اکسایش زغال و ایجاد Na_2CO_3 نسبت داد [۲۴].

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

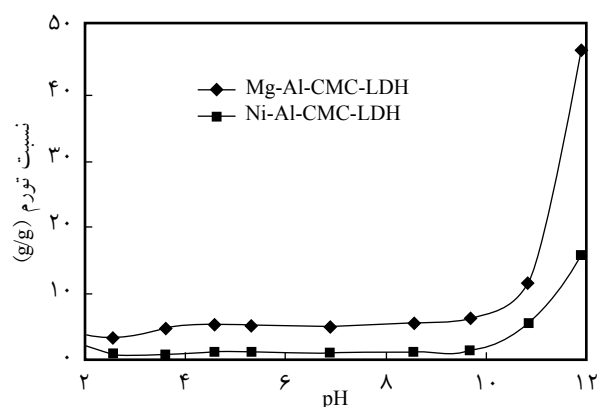


شکل ۵- دمانگشت های: (الف) Na-CMC خالص، (ب) Mg-Al-CMC-LDH و (ج) Ni-Al-CMC-LDH

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

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت های کربوکسی متیل سلولوز-هیدروکسید لایه ای دوگانه (CMC-LDH) با میان لایه ای کردن CMC درون لایه های با بار مثبت Mg-Al-LDH و Ni-Al-LDH به روش هم رسوبی تهیه شدند. جزئیات ساختاری به روش های TEM، XRD، FTIR و TGA بررسی شد. همچنین، رفتار تورمی آنها در pH های مختلف مطالعه شد. XRD و FTIR میان لایه ای شدن زنجیرهای پلیمری CMC به داخل ورقه های LDH و تشکیل ساختارهای نانوکامپوزیتی را تأیید کرد. مقدار فاصله صفحه d_{003} برای Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH حدود $1/73$ و $2/23$ nm اندازه گیری شد. الگوهای XRD آرایش چندلایه ای از زنجیرهای پلیمری CMC را میان ورقه های LDH تأیید کرد. بررسی TEM شکل شناسی میان لایه ای شده را برای نانوکامپوزیت ها نشان داد که با نتایج حاصل از XRD تطابق کامل داشت. نتایج TGA مقاومت گرمایی بهتر را برای CMC با وجود ورقه های LDH نشان داد. پایداری گرمایی در نانوکامپوزیت ها حدود 50°C و 133°C برای Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH افزایش یافت. نانوکامپوزیت های به دست آمده رفتار تورمی وابسته به pH نشان دادند. تورم نانوکامپوزیت ها با افزایش pH به آرامی افزایش یافت. با وجود این، تورم نانوکامپوزیت های تهیه شده به شدت در pH های بیش از ۱۰ افزایش یافت.



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

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

مراجع

1. Darder M., Aranda P., and Ruiz-Hitzky E., Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials, *Adv. Mater.*, **19**, 1309-1319, 2007.
2. Pavlidou S. and Papaspyrides C.D., A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119-1198, 2008.
3. Kuang Y., Zhao L., Zhang S., Zhang F., Dong M., and Xu S., Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-Nanostructures, *Materials*, **3**, 5220-5235, 2010.
4. Wang Q. and O'Hare D., Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets, *Chem. Rev.*, **112**, 4124-4155, 2012.
5. Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P., and Ariga K., Advances in Biomimetic and Nanostructured Biohybrid Materials, *Adv. Mater.*, **22**, 323-336, 2010.
6. Yu B., Bian H., and Plank J., Self-assembly and Characterization of Ca-Al-LDH Nanohybrids Containing Casein Proteins as Guest Anions, *J. Phys. Chem. Solid.*, **71**, 468-472, 2010.
7. Wu D., Chang P.R., and Ma X., Preparation and Properties of

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