

Triple Stimuli Responsive Poly(vinyl alcohol)Chitosan/ Nanoclay/Nanosilver Nanocomposite Hydrogel

Vahide Jamali Firouzabadi and Mehrdad Kokabi*

Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University,
P.O. Box 14115-114, Tehran, Iran

Received: 28 April 2018, accepted: 18 February 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Sensitizing the nanocomposite hydrogel systems to multiple stimuli ensures increasing their efficiency from the viewpoint of the magnitude and rate of response of the system. Adding nanosilver to dual stimuli (pH and temperature) responsive chitosan/poly(vinyl alcohol)/nanoclay nanocomposite hydrogel system increases the sensitivity of the chosen system to the third stimulus, i.e. the electric field, and enhances the overall rate of response of the system.

Methods: The reduction of a silver salt to silver nanoparticles was performed by a green synthesis method within the nanocomposite hydrogel system using chitosan as a reducing agent and poly(vinyl alcohol) as a stabilizer. Silver nanoparticle formation was investigated by UV-Vis spectroscopy. SEM was used to study the distribution of silver nanoparticles in the nanocomposite system. The structural characterization of nanocomposite hydrogel was carried out by FTIR. Cyclic voltammetry was employed to evaluate the conductivity of the system.

Findings: The peak observed at the wavelength of 410 nm confirmed the synthesis of nanosilver. The SEM micrograph showed the uniform distribution of nanosilver in the system. The results of the sensitivity of the responsive system to multiple stimuli indicated that the nanosilver increased the rate of response of the system in acidic and alkaline solutions. The maximum swelling rate of the system was at pH 2 and the temperature of 55°C, while the minimum rate was at pH 5 and the temperature of 20°C. The presence of nanosilver increased the rate of response of dual stimuli (pH and temperature) responsive system up to three times and its swelling rate to 1.5 times. By applying an electric field at pH 2, the time of response of system decreased from hours to minutes and its swelling ratio increased up to 1.7 times.

Keywords:

multiple-stimuli,
nanosilver,
electrical field responsive,
temperature and pH
responsive,
nanocomposite

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mehrir@modares.ac.ir

Please cite this article using:

Jamali Firouzabadi V. and Kokabi M., Triple Stimuli Responsive Poly(vinyl alcohol)Chitosan/Nanoclay/Nanosilver Nanocomposite Hydrogel, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 3-14, 2019.

هیدروژل نانوکامپوزیتی پلی(وینیل الکل)-کیتوسان- نانوآکارس-نانونقره پاسخگو به محرک سه گانه

وحیده جمالی فیروزآبادی، مهرداد کوکبی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۷/۲/۸، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۹

چکیده

فرضیه: حساس کردن سامانه‌های هیدروژلی نانوکامپوزیتی به محرک چندگانه متضمن افزایش کارایی آن‌ها از نظر سرعت و دامنه پاسخگویی است. افزودن نانونقره به سامانه هیدروژلی نانوکامپوزیتی کیتوسان-پلی(وینیل الکل)-نانوآکارس حساس به محرک دوگانه (دما و pH)، موجب افزایش حساسیت سامانه انتخاب شده به محرک سوم یعنی میدان الکتریکی و در نتیجه افزایش سرعت پاسخگویی کلی سامانه می‌شود.

روش‌ها: در این پژوهش، کاهش نمک نقره به نانونقره با روش سنتز سبز در سامانه هیدروژل نانوکامپوزیتی کیتوسان-پلی(وینیل الکل)-نانوآکارس و استفاده از کیتوسان به عنوان کاهنده و پلی(وینیل الکل) به عنوان پایدارکننده انجام شد. تشکیل نانونقره با آزمون طیف‌نمایی UV-Vis و نحوه توزیع و پراکنش آن‌ها در سامانه نانوکامپوزیتی با آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی بررسی شد. بررسی مشخصه‌های ساختاری نانوکامپوزیت هیدروژلی با آزمون FTIR انجام شد. ولت‌سنجی چرخه‌ای برای ارزیابی رسانندگی الکتریکی سامانه به کار گرفته شد.

یافته‌ها: پیک ظاهر شده در عدد موجی ۴۱۰ nm به کمک طیف‌نمایی UV-Vis، سنتز نانونقره را تأیید کرد. ریزنگارهای SEM، توزیع یکنواخت نانونقره را در سامانه نشان دادند. نتایج حساسیت سامانه پاسخگو به محرک چندگانه نشان داد، وجود نانونقره، سرعت پاسخگویی سامانه را در محلول‌های اسیدی و بازی افزایش داده است. بیشینه نسبت تورم سامانه در pH برابر ۲ و دمای ۵۵°C و کمینه آن در pH برابر ۵ و دمای ۲۰°C مشاهده شد. وجود نانونقره موجب افزایش سه برابر سرعت پاسخگویی سامانه حساس به محرک دوگانه (دما و pH) و افزایش ۱/۵ برابر نسبت تورم آن شد. با اعمال میدان الکتریکی در pH برابر ۲ زمان پاسخگویی سامانه از چند ساعت به چند دقیقه و نسبت تورم آن به ۱/۷ برابر افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی

محرک چندگانه،
نانونقره،
پاسخگو به میدان الکتریکی،
پاسخگو به دما و pH،
نانوکامپوزیت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mehrir@modares.ac.ir

مقدمه

هیدروژل‌ها شبکه‌های سه‌بعدی پلیمری آب‌دوست با قابلیت جذب زیاد آب هستند. هیدروژل‌های پاسخگو به عوامل محیطی یا هوشمند، دارای قابلیت تغییر حجم بازگشت‌پذیر در آب، در پاسخ به محرک بیرونی ویژه هستند [۱]. این محرک ممکن است، فیزیکی، شیمیایی، زیستی و زیست‌شیمیایی باشد [۲]. در این پژوهش، از دما و pH به دلیل شباهت با بدن انسان [۳] و میدان الکتریکی به دلیل کنترل‌پذیر بودن آن [۴] استفاده شده است. پلیمرهای دارای قابلیت کار مکانیکی مانند انقباض، انبساط و خمش با استفاده از انرژی آزاد در پلیمر و پاسخگو به میدان الکتریکی را پلیمرهای فعال الکتریکی می‌نامند [۵]. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی رسانای الکتریکی، کامپوزیت، ترکیب یا کوشبکه‌ای از هیدروژل‌ها و پلیمرهای رسانای الکتریکی دارای نانوذرات رسانا هستند و نسبت به پلیمرهای رسانا، عکس‌العمل سریع‌تری دارند [۶]. آن‌ها می‌توانند به‌عنوان زیست‌حسگرها، زیست‌رساناها و در سامانه‌های رهایش داروی حساس به میدان الکتریکی و مهندسی بافت به‌کار گرفته شوند [۷].

Shiga و Kurauchi برای اولین بار رفتار تورم یا انقباض هیدروژل‌های الکترولیتی در اثر اعمال میدان الکتریکی را در سال ۱۹۹۰ گزارش کردند، هیدروژل‌ها در اثر اعمال میدان الکتریکی رفتار تورم، انقباض یا خمش نشان می‌دهند [۸]. Shamsudeen و همکاران [۹] دریافتند، ژل‌ها با اعمال میدان الکتریکی در جهت‌های مختلف خم می‌شوند و این ناشی از ماهیت الکترولیت یعنی آنیونی یا کاتیونی بودن آن‌هاست. Kim و همکاران [۱۰] این خمش را ناشی از حرکت یون‌های القاشده در اثر ولتاژ تحت میدان الکتریکی، انبساط در یک سمت و انقباض در سمت دیگر تفسیر کردند. آن‌ها، در پژوهش دیگری اثر ولتاژ اعمال‌شده و غلظت محلول استفاده‌شده برای غوطه‌وری هیدروژل را بر زاویه و سرعت خمش بررسی کردند. نسبت تورم به حالت گروه‌های یونی و تمایل آن‌ها به آب بستگی دارد [۱۱].

در پژوهش‌های انجام‌شده رفتار تورم-انقباض یا رفتار خمش هیدروژل‌ها در اثر اعمال میدان الکتریکی به منظور بهبود، افزایش دامنه و سرعت پاسخگویی بررسی شده است [۱۲]. حساس کردن سامانه به محرک دیگری مانند pH در کنار میدان الکتریکی، می‌تواند سرعت پاسخگویی سامانه را افزایش دهد [۱۳]. Grady و همکاران [۱۴] با ایجاد ساختار متخلخل داخل شبکه‌های هیدروژل پلی‌الکترولیتی با الگوبرداری از ماهیت بافت‌های زیستی در پی بهینه‌کردن، مهندسی و بهبود عملکرد محرک‌های هیدروژلی بودند. نتایج نشان داد، با افزایش تخلخل می‌توان به محرک‌های سریع‌تری دست یافت. Wu و

همکاران [۱۵] با اعمال میدان الکتریکی به هیدروژل کامپوزیتی PNIPAAm درشت‌متخلخل، که سطح آن با CNT پوشش یافته بود، مشاهده کردند، هیدروژل کامپوزیتی تراکم ناشی از گرما-القایی نشان می‌دهد.

در این پژوهش، برای افزایش سرعت و دامنه پاسخگویی سامانه هیدروژل نانوکامپوزیتی، محرک سوم (حساسیت به میدان الکتریکی)، به سامانه هیدروژلی پلی (وینیل الکل) - کیتوسان - نانوخاک رس حساس به دو عامل دما و pH که در این گروه پژوهشی توسعه یافته [۱۶] اضافه شده است. برای افزایش رسانایی سامانه مزبور، کاهش درجای نمک نقره نیترات در سامانه با هدف توزیع و پراکنش مطلوب نانونقره انجام شد.

بیشتر روش‌های سنتز نانوذرات فلزی با استفاده از حلال‌های آلی و عوامل کاهنده سمی انجام می‌شود [۱۷]. اما، در روش‌های سنتز سبز سه نکته مهم انتخاب حلال سبز، عامل کاهنده دوست‌دار محیط‌زیست و پایدارکننده غیرسمی مدنظر است. Raveendran و Wallen [۱۸] از پلی‌ساکاریدها به‌عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده برای دست‌یابی به نانوذرات فلزی بهره جستند. آن‌ها، از گلوکوز به‌عنوان عامل کاهنده و نشاسته به‌عنوان عامل پایدارکننده برای تهیه نانونقره استفاده کردند. کیتوسان برای اولین بار برای کاهش و پایدارسازی یون‌های طلا به‌کار گرفته شد [۱۹]. همچنین، در برخی پژوهش‌ها از کیتوسان به‌عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده نانونقره [۲۰-۲۳] و از پلی (وینیل الکل) برای پایدارسازی نانونقره استفاده شد [۲۴]. استفاده از پلیمرهای زیست‌سازگار در کاهش نمک نقره، روشی سبز، آسان، نسبتاً ارزان و سریع است [۲۵]. از این‌رو در پژوهش حاضر، کیتوسان به‌عنوان عامل کاهنده و پلی (وینیل الکل) برای پایدارسازی نانونقره به‌کار گرفته شد. از مونت‌موریلونیت برای بهبود خواص مکانیکی هیدروژل کیتوسان استفاده شد.

تجربی

مواد

پلی (وینیل الکل) با درجه پلیمرشدن ۱۷۰۰ از شرکت Nippon Gohsei ژاپن و کیتوسان با وزن مولکولی متوسط وزنی ۷۳۹۵۱۶ Da و درجه استیل‌زدایی ۹۵-۸۵ از شرکت Sigma-Aldrich آمریکا تهیه شد. نانوخاک رس (سدیم مونت‌موریلونیت) با وزن مولکولی ۵۴۰/۴۶، چگالی $2/86 \text{ g/cm}^3$ و ظرفیت تبادل کاتیونی $92/6 \text{ eq/100g}$ از شرکت Southern Clay Products Inc. آمریکا، تری‌پلی‌فسفات با

در هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی به کار گرفته شد. از فیلم‌های بسیار نازکی از نمونه PCM و PCMag برای انجام آزمون استفاده شد.

ولت‌سنجی چرخه‌ای

در این آزمون، الکتروود کالومل اشباع (یعنی Hg/Hg_2Cl_2) و الکتروود پلاتینی به ترتیب به عنوان الکترودهای مرجع و شمارنده به کار گرفته شدند. الکتروود کار نیز هیدروژل بود. از محلول ۰/۵٪ وزنی سدیم کلرید به عنوان الکتروولیت استفاده شد. آزمون با سرعت پویش ۵۰ mA/s در محدوده ۰ V تا ۳ V، برای یک چرخه کامل روی هر یک از نمونه‌ها انجام شد. دستگاه ولت‌سنجی به کار گرفته شده ساخت شرکت Iviumstat هلند بود.

پاسخگویی به محرک‌های دوگانه (دما و pH)

نمونه خشک‌شده (m_0) به طور جداگانه در ۵۰ mL محلول بافر با pH مشخص در دمای معین غوطه‌ور شد. در فواصل زمانی مشخص نمونه از محلول بافر خارج و با دستمال کاغذی خشک و سپس وزن شد ($m(t)$). برای بررسی اثر دما و pH بر رفتار تورم نمونه‌ها، آزمون تورم برای هر نمونه در سه سطح دما (۲۰، ۳۷ و ۵۵°C) و سه سطح pH مختلف (۲، ۵ و ۹) انجام شد. برای کنترل دما، از گرم‌خانه استفاده شد. برای بررسی قابلیت جذب آب نمونه‌ها، نسبت تورم (q) به عنوان معیاری کمی، از معادله (۱) محاسبه شد:

$$q(t) = \frac{m(t)}{m_0} \quad (1)$$

هر آزمون سه مرتبه تکرار شد. مقادیر نسبت تورم هر نمونه با میانگین‌گیری از نتایج حاصل برای سه نمونه به ازای هر ترکیب درصد در هر آزمون تعیین شد.

پاسخگویی به محرک‌های سه‌گانه (میدان الکتریکی، دما و pH)

برای بررسی حساسیت و پاسخگویی سامانه به میدان الکتریکی، pH و دما، محلول الکتروولیت از بافرهای با مقادیر مختلف pH انتخاب شد. بررسی در دمای ۲۰°C در محیط انجام شد و برای دماهای بیشتر از همزن مغناطیسی صفحه داغ برای گرم کردن محلول بافر بهره گرفته شد. میدان الکتریکی با دو الکتروود کربن رسانا متصل به منبع تغذیه، به نمونه هیدروژلی اعمال شد. نمونه درون ۵۰ mL محلول بافر با pH مشخص در دماهای مختلف میان دو الکتروود موازی با اعمال ولتاژ ثابت قرار گرفت. نمونه به طور موازی با الکتروودها و در وسط آن‌ها قرار داده شد. فاصله بین الکتروودها ۱۰ cm تنظیم شد. در شکل ۱

خلوص ۵۹-۵۷٪ و وزن مولکولی ۳۶۷/۸۶ Da از شرکت Scharlab اسپانیا، استیک اسید، نقره نیترات و محلول‌های بافر با مقادیر pH برابر ۲، ۵ و ۹ از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

برای تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی پلی(وینیل الکل)-کیتوسان-نانو خاک کرس-نانونقره، به ترکیب از پیش‌تهیه‌شده دو محلول ۱۰٪ وزنی پلی(وینیل الکل)، PVA، در آب و محلول ۲٪ وزنی کیتوسان (Cs) در محلول ۲٪ حجمی استیک اسید در آب، تعلیق نانو خاک کرس (MMT) اضافه شد. با اختلاط کامل PVA/Cs/MMT محلول نقره نیترات با غلظت مدنظر، به تدریج به سامانه افزوده و کاملاً مخلوط شد. محلول حاصل درون حمام روغن ۹۰°C به مدت ۴۸ h قرار گرفت. سپس، محلول ۱۰٪ وزنی تری‌پلی فسفات (TPP) در آب، به تدریج به آن اضافه شد. محلول‌ها درون قالب در عملیات سرماایش-گرمایش قرار گرفتند. این فرایند متوالی برای هر نمونه سه مرتبه تکرار شد. در نهایت، نمونه‌ها با آب مقطر کاملاً شسته شدند. نمونه‌ها با کد PCMag نام‌گذاری شدند که عدد کنار هر کد نشانگر غلظت نقره نیترات است. نمونه PCM فاقد نقره نیترات بود.

طیف‌نمایی مرئی-فرا بنفش

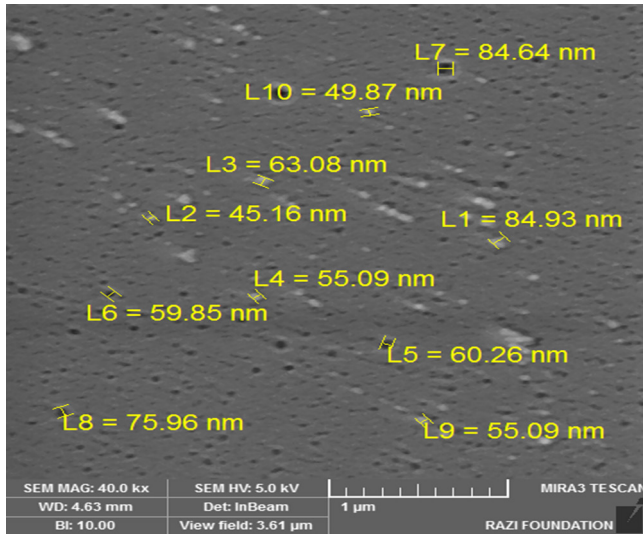
بررسی وجود و تشکیل نانوذرات نقره و توزیع اندازه آن‌ها، با دستگاه طیف‌نمایی مرئی-فرا بنفش مدل Optizen 3220UV ساخت کره جنوبی انجام شد. برای انجام این آزمون، محلول هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی پیش از ایجاد اتصالات عرضی در سامانه، در محدوده طول موج ۳۰۰-۶۰۰ nm با معرض تابش نور قرار گرفتند و مقدار جذب آن‌ها مقایسه شد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

برای بررسی اندازه نانوذرات نقره و توزیع آن‌ها در سامانه هیدروژلی از میکروسکوپ الکترونی پویشی ساخت شرکت Zeiss آلمان استفاده شد. از آنجا که سطوح نمونه برای انجام آزمون، به منظور دفع الکترون تابیده، تشکیل‌نشدن بار ساکن و ثبات تصویر باید رسانای الکتریکی باشد، سطح نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشانده شد.

طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوری

این آزمون برای تشخیص برهم‌کنش‌های ایجادشده در اثر فرایند افزودن نقره نیترات و کاهش آن بین زنجیرهای پلیمری و صفحه‌های نانو خاک کرس

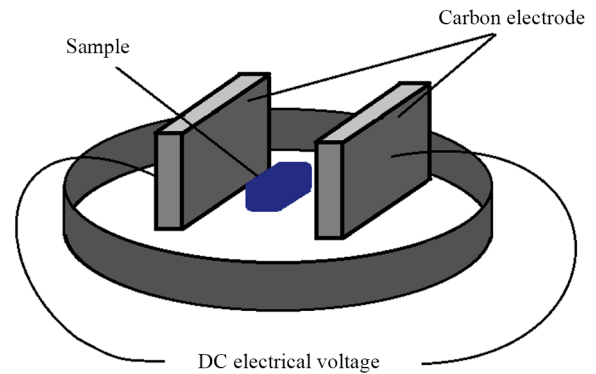


شکل ۳- توزیع و پراکنش نانونقره‌ها در نمونه PCMAg10.

Fig. 3. Distribution and dispersion of nanosilvers in PCMAg10 sample.

در طیف‌های شکل ۲ نمونه PCMAg10، دیده می‌شود، با گذشت زمان و ادامه گرمادهی، ارتفاع و شدت پیک افزایش یافته که حاکی از افزایش غلظت نانونقره است. با گرمادهی به سامانه هیدروژلی، مقدار بیشتری از یون‌های نقره کاهش یافته است که موجب افزایش غلظت نانوذرات نقره تشکیل شده، در نتیجه افزایش شدت پیک در نمودار می‌شود. ابتدا، نانوذرات تولیدشده توزیع پهنی نشان دادند، اما با گذشت زمان و همزدن محلول این توزیع باریک‌تر و یکنواخت‌تر شد. نحوه توزیع و اندازه نانونقره‌ها در عکس SEM نمونه PCMAg10 در شکل ۳ نشان داده شده است. نانونقره‌ها در سامانه هیدروژل نانوکامپوزیتی از توزیع و پراکنش نسبتاً خوب و یکنواختی برخوردارند. محدوده اندازه ذرات بین ۳۵ nm تا ۱۸۰ nm و متوسط قطر آن‌ها ۶۰ nm است. در شکل ۴ نداشتن نقره حاصل از تصاویر SEM نمونه PCMAg10 نشان داده شده است.

طیف‌های FTIR نمونه هیدروژل نانوکامپوزیتی PCM و PCMAg10 به ترتیب در شکل‌های ۵ (a) و ۵ (b) نشان داده شده است. طیف PCM دارای پیک‌های هر دو پلیمر PVA و کیتوسان است. پیک‌های مشخصه PVA در این طیف شامل پیک پهن در عدد موجی 3400 cm^{-1} مربوط به گروه O-H، پیک C-H در محدوده عدد موجی 2943 cm^{-1} ، پیک C=O گروه استات با عدد موجی 1714 cm^{-1} و پیک C-O با عدد موجی 1093 cm^{-1} است. همچنین، پیک‌های کیتوسان شامل پیک‌های تیز در اعداد موجی 1383 و 1427 cm^{-1} به دلیل تغییر شکل متقارن گروه CH_3 ، پیک پهنی در حدود 1083 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی C-O و پیک‌های گروه‌های آمید در اعداد موجی 1660 و 1572 cm^{-1}



شکل ۱- نمایی از نحوه چینش الکترودها و نمونه هیدروژلی.

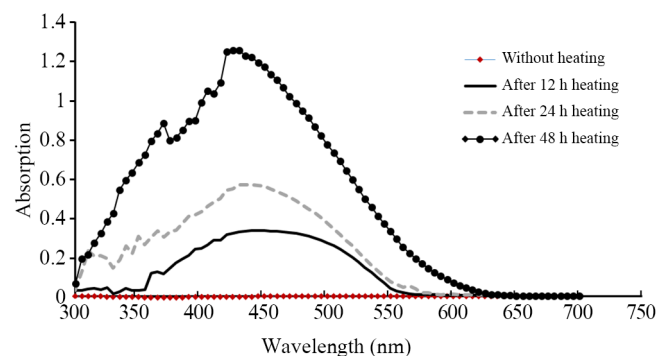
Fig. 1. Schematic representation of electrodes and hydrogel sample arrangement.

دستگاه اعمال میدان الکتریکی به‌طور طرح‌وار نشان داده شده است. نمونه هیدروژلی در وسط دو الکترود کربنی قرار گرفت. در بازه‌های زمانی مشخص، با اندازه‌گیری وزن، نسبت تورم از معادله (۱) محاسبه شد. هر آزمون سه مرتبه تکرار و مقادیر نهایی نسبت تورم با میانگین‌گیری از نتایج حاصل در زمان مشخص، تعیین شد.

نتایج و بحث

سنتر نانوذرات نقره در سامانه هیدروژلی

کاهش موفق نمک نقره با طیف‌نمایی مرئی-فرابنفش با ظهور پیک در محدوده 410 nm تأیید شد. نانوذرات نقره در اثر برهم‌کنش یون‌های نقره با گروه‌های عاملی OH و NH_2 و گروه‌های COOH، NH_2 و OH به ترتیب در کیتوسان و پلی(وینیل الکل) حاصل می‌شوند [۲۶].



شکل ۲- طیف‌های UV-Vis در زمان‌های مختلف گرمادهی.

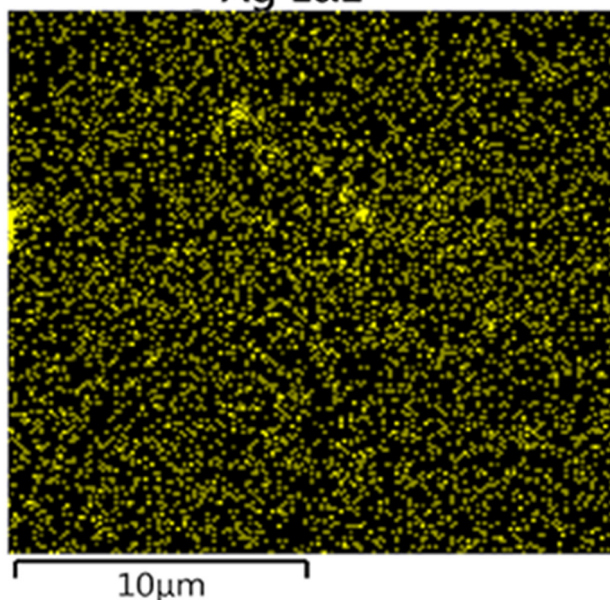
Fig. 2. UV-Vis spectra under different times of heating.

مکان پیک‌ها در طیف‌های دو هیدروژل نانوکامپوزیتی (نمونه PCMAg10) دیده نشد. این موضوع نشان می‌دهد، در برهم‌کنش‌های آن‌ها، تفاوت مشخصی دیده نمی‌شود. پهن بودن پیک گروه‌های عاملی OH- در طیف ناشی از پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های OH- در مونت‌موریلونیت با پلی(وینیل الکل) است. گروه‌های عاملی OH- در پلی(وینیل الکل) و کیتوسان با O- موجود در مونت‌موریلونیت و سایر زنجیرهای کیتوسان پیوندهای هیدروژنی برقرار می‌کنند و نانونقره‌ها با گروه عاملی OH- در پلی(وینیل الکل) و با گروه‌های عاملی OH- و NH₂- در کیتوسان برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی دارد. برای درک بهتر برهم‌کنش‌ها مراجعه به مراجع ۲۶-۲۸ توصیه می‌شود.

انتخاب مقدار بهینه درصد نقره نترات

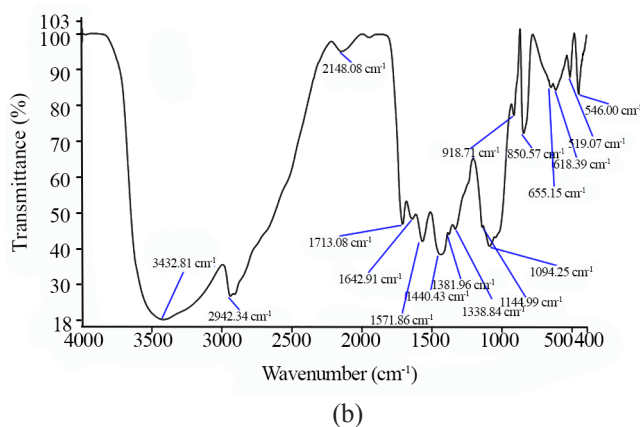
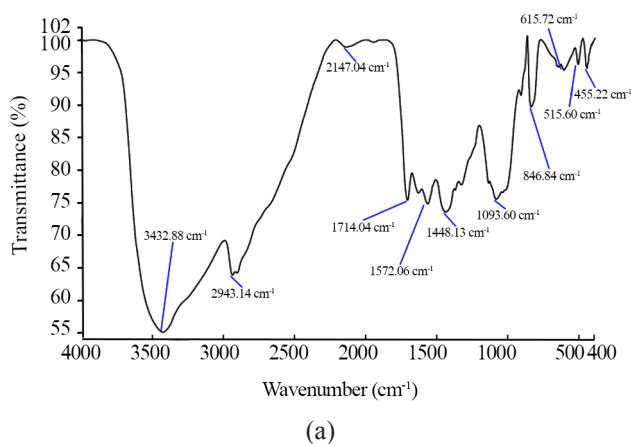
برای مقایسه مقدار رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها و انتخاب درصد مناسب نانوذرات رسانا، از آزمون ولت‌سنجی چرخه‌ای استفاده شد. این آزمون به دلیل قابلیت داشتن محیط الکترولیت نسبت به سایر آزمون‌های اندازه‌گیری رسانایی، گزینه مناسب‌تری برای سامانه‌های هیدروژلی است [۲۹،۳۰]. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، به ترتیب نمودارهای رفت و برگشت به دست‌آمده از نمونه‌های PCM و PCMAg10 در این آزمون، بدون هیچ پیکی و تقریباً بر هم منطبق هستند. این نتیجه ناشی از آن است که در این آزمون، همواره نمونه‌ها خشک و عاری از آب هستند. برهم‌کنش‌های آن‌ها با آب و محلول الکترولیت و تورم آن‌ها در اثر واکنش‌های اکسایش و کاهش به پیدایش پیک در نمودار منجر می‌شود. اما، در آزمون انجام‌شده در این پژوهش، هیدروژل از ابتدا دارای آب بوده، در نتیجه برهم‌کنش‌های گروه‌های یونی با آب حذف شده است [۳۱].

Ag Lα1



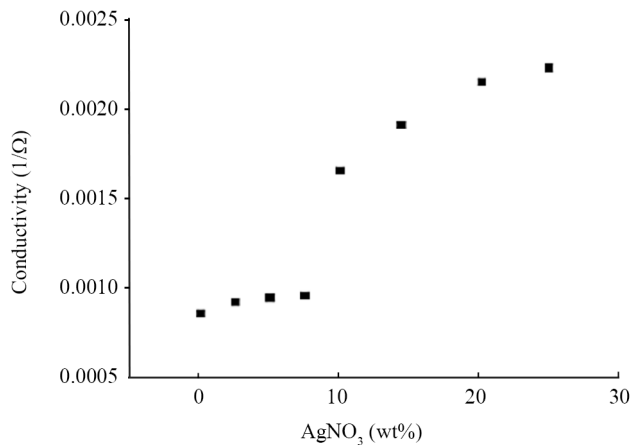
شکل ۴- تصویر نگاشت نقره در نمونه PCMAg10.
Fig. 4. Silver SEM-mapping of PCMAg10 sample.

به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی C=O آمید نوع اول و خمشی N-H آمید نوع دوم است. پیک پهن در محدوده عدد موجی ۳۴۳۲ cm⁻¹ مربوط به هم‌پوشانی پیوند هیدروژنی OH- و NH₂- بوده که نشانگر برهم‌کنش بین گروه‌های عاملی NH₂- در کیتوسان با OH- در پلی(وینیل الکل) است. همچنین، ارتعاش کششی CH₂- نیز در عدد موجی ۲۹۴۳ cm⁻¹ دیده شد. پیک مشخصه MMT مربوط به Si-O نیز در ۵۱۵ و ۱۰۹۳ cm⁻¹ ظاهر شد. اما، پیک مشخصه در عدد موجی ۳۶۴۲ cm⁻¹ به دلیل تداخل با پیک گروه‌های عاملی OH- در زنجیرهای پلیمری قابل تشخیص نبود. با افزودن نانونقره تغییر مشخصی در



شکل ۵- طیف‌های FTIR نمونه‌ها: (a) PCM و (b) PCMAg10.

Fig. 5. FTIR Spectra of samples: (a) PCM and (b) PCMAg10.



شکل ۷- روند تغییرات رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها برحسب درصد نقره نیترات.

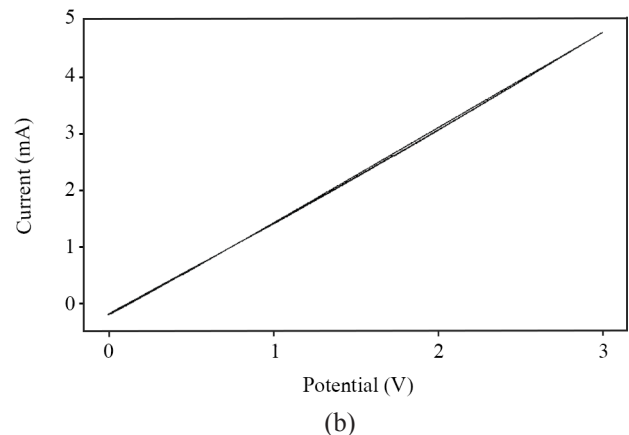
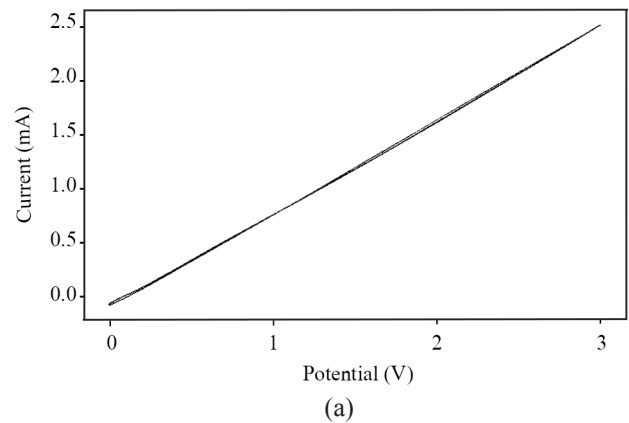
Fig. 7. The variation trend of electrical conductivity of samples against silver nitrate percentage.

کمترین درصدی که در آن بیشترین افزایش رسانایی دیده شده، به عنوان درصد مناسب انتخاب می‌شود. برای بررسی رفتار تورم نمونه نسبت به دما، pH و میدان الکتریکی، نمونه دارای ۱۰٪ وزنی جزء رسانا (PCMAg10)، انتخاب و آزمون‌های تورم روی آن انجام شده است.

رفتار تورم سامانه هیدروژل نانوکامپوزیتی نسبت به دما و pH

نسبت تورم نمونه‌های PCM و PCMAg10 در دما و مقادیر مختلف pH در نمودارهای شکل ۸ رسم شده است. با قرارگرفتن نمونه در آب، ابتدا تورم (افزایش حجم) شدیدی دیده می‌شود. این موضوع ناشی از ماهیت آب‌دوست هیدروژل به‌ویژه با وجود پلی(وینیل الکل) در سامانه است. با افزایش دما در سامانه هیدروژلی نسبت تورم افزایش می‌یابد. دو دلیل برای آن می‌توان در نظر گرفت، کیتوسان پلیمری حساس به دماست و با افزایش دما، مقدار انحلال‌پذیری در آب و آب‌دوستی و در نتیجه نسبت تورم آن افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، دما سرعت پدیده‌ها و واکنش‌های شیمیایی را با ازدیاد سرعت حرکت یون‌ها افزایش می‌دهد. از این رو، هیدروژل سریع‌تر به تورم تعادلی می‌رسد. با افزودن نانوذرات نقره به سامانه سرعت پاسخگویی به دما افزایش یافته است. نانوذرات فلزی رسانای گرما هستند و با افزایش دما در محیط نسبت به سامانه پلیمری عایق گرما، سریع‌تر دما را انتقال می‌دهند. این موجب شده است تا هیدروژل نانوکامپوزیتی سریع‌تر به تورم تعادلی خود برسد. اما نسبت‌های تورم در مقایسه با نمونه بدون نانونقره تفاوت فاحشی ندارند.

با وجود افزودن نانونقره به سامانه پلی(وینیل الکل)-کیتوسان-



شکل ۶- نمودارهای CV نمونه‌ها: PCM (a) و PCMAg10 (b).

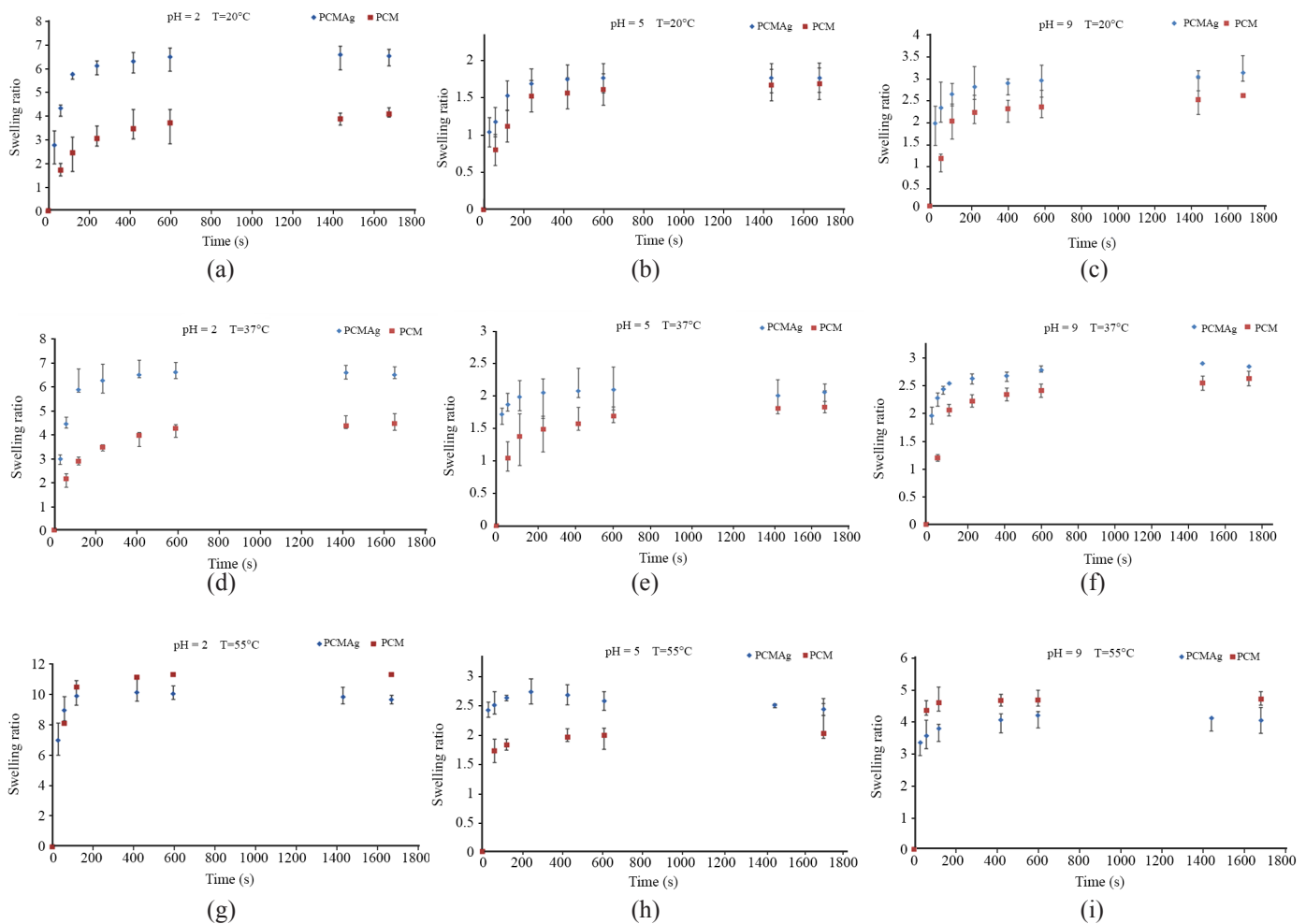
ظهور پیک در نمودار ناشی از تغییر جریان به علت حرکت یون‌ها و الکترون‌ها به سمت الکترودها یا برعکس است. در صورت نبود پیک می‌توان گفت، حرکت یون‌ها و الکترون‌ها به‌سختی صورت می‌گیرد [۳۲]. در پژوهش حاضر، وجود اتصالات عرضی، نانوآکرس و نانونقره در سامانه هیدروژل نانوکامپوزیتی موجب سختی حرکت و ظاهر نشدن پیک می‌شود.

نمودارهای رفت برای محاسبه شیب در نظر گرفته می‌شوند. شیب نمودارها (جریان برحسب پتانسیل)، بیانگر رسانایی (عکس مقاومت) است. رسانایی نمونه‌ها برحسب درصدهای وزنی مختلف جزء رسانا در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش مقدار جزء رسانا، شیب نمودار افزایش می‌یابد. ابتدا تا ۷/۵٪ وزنی، تغییر مشخصی در مقدار رسانایی نمونه‌ها دیده نمی‌شود. در ۱۰٪ وزنی، رسانایی یکباره افزایش می‌یابد. پس از آن، با افزودن بیشتر درصد جزء رسانا، رسانایی افزایش و تقریباً ثابت می‌ماند و تفاوت چشمگیری دیده نمی‌شود. با توجه به نظریه آستانه نفوذ (percolation threshold theory)

نسبت تورم و سرعت پاسخگویی افزایش یافته است. بدین ترتیب، نمونه PCMag10 نسبت به PCM با سرعت بیشتری به حالت تعادل می‌رسد. انتظار می‌رود، با افزایش pH، با توجه به کاتیونی بودن کیتوسان و خنثی بودن پلی(وینیل الکل)، مقدار تورم کاهش یابد. با وجود کیتوسان هیدروژل‌های تهیه شده پلی کاتیونی هستند و تورم در محیط‌های با pH کمتر از ۶/۵ نسبت به محیط‌های بازی باید بیشتر باشد. کاهش نسبت تورم در pH بافر برابر ۵ نسبت به pH برابر ۲ به دلیل کاهش مقدار پروتون‌دار شدن کیتوسان است.

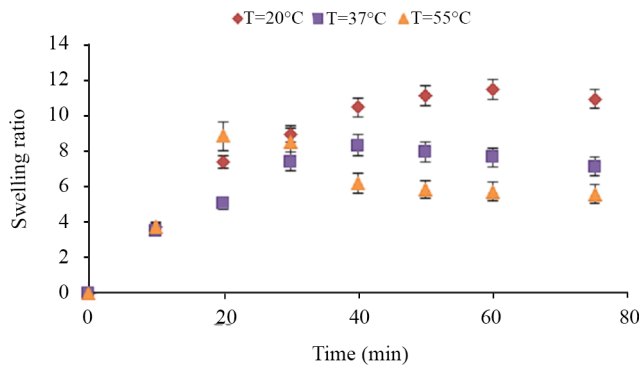
در حالی که پیش‌بینی می‌شد، کمترین مقدار تورم برای pH برابر ۷ باشد. از نتایج می‌توان دریافت، پلی(وینیل الکل) رفتاری خنثی نسبت به pH ندارد، بلکه به آن حساس است [۱۶]. این ناشی از درجه آبکافت پلی(وینیل الکل) است. در واقع PVA با درجه آبکافت ۸۷-۹۸٪ کولپمر استات و وینیل الکل است. بنابراین، پلیمر به صورت سامانه

مونت‌موریلونیت و پرشدن فضاهای خالی در هیدروژل و حساس نبودن این نانوذره به pH انتظار می‌رود، نسبت تورم کاهش یابد یا تغییری نداشته باشد. اما دیده شد، در تمام مقادیر pH (بجز در pH برابر ۵) نسبت تورم افزایش یافته است. سازوکار پاسخگویی سامانه‌های هیدروژلی به pH ناشی از برهم‌کنش گروه‌های عاملی روی زنجیر اصلی پلیمر با یون‌های محیط است [۳۳]. کیتوسان پلیمری کاتیونی است که در محیط اسیدی، با پروتون‌دار شدن گروه‌های عاملی و افزایش نیروی دافعه بین آن‌ها متورم می‌شود، اما در محیط بازی با پروتون‌زدایی گروه‌های عاملی، انقباض اتفاق می‌افتد. نانوذرات نقره دارای الکترون‌های آزاد هستند که در pH اسیدی باعث جذب یون‌های مثبت محیط به درون شبکه پلیمری می‌شوند. به عبارت دیگر، هیدروژل بیشتر پروتون‌دار شده، تورم بیشتری حاصل می‌شود. همان‌طور که در نمودارهای شکل ۸ دیده می‌شود، با افزودن نانونقره،



شکل ۸- نسبت تورم نمونه‌های PCM و PCMag10 در مقادیر دما و pH مختلف.

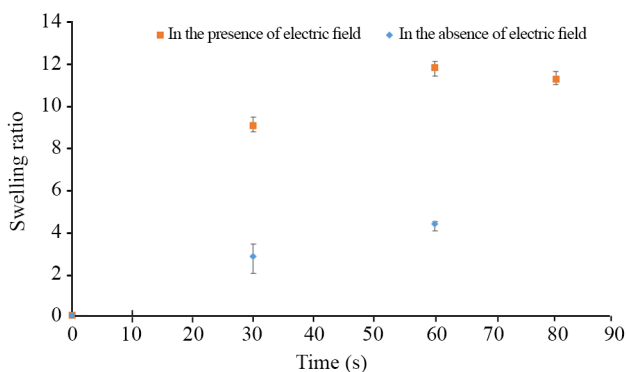
Fig. 8. Swelling ratio of PCM and PCMag10 at different pH and temperature values.



شکل ۹- نسبت تورم نمونه PCMAg10 در دماهای مختلف (ولتاژ ۲۰ V و pH برابر ۲).

Fig. 9. Swelling ratio of PCMAg10 sample at different temperatures (20 Volts and pH=2).

مقدار کمتری متورم شدند. در نتیجه، نسبت تورم با افزایش دما روند کاهشی نشان داد. تفکیک یونها نیز با افزایش مقدار تورم هیدروژل بیشتر شد. بدین ترتیب، در دمای ۲۰°C، به دلیل وقوع کمتر این پدیده، بیشترین مقدار تورم حاصل شد. سرعت پاسخگویی و مقدار تورم نسبت به اعمال تنها دو محرک دما و pH، افزایش داشته است. می توان دریافت، اگر همه محرک همزمان اعمال شوند، اثر هم افزایی در پاسخدهی آنها ایجاد شده، پاسخ چشمگیرتری دریافت می شود. در شکل ۱۰ نسبت تورم نمونه PCMAg 10 با اعمال میدان الکتریکی و بدون آن مقایسه شده است. مهم ترین مسئله در پاسخگویی سامانه های هوشمند، سرعت پاسخگویی است. همان طور که در این شکل دیده می شود، با اعمال میدان الکتریکی، زمان پاسخدهی از چند ساعت (حدود ۱۰-۶ h) به چند دقیقه (۲۰-۴۰ min) کاهش یافته



شکل ۱۰- نسبت تورم نمونه PCMAg10 در ۲۰°C و pH برابر ۲ با و بدون وجود میدان الکتریکی (ولتاژ ۲۰ V).

Fig. 10. Swelling ratio of PCMAg10 sample at 20°C and pH=2 in the presence and absence of an electric field (20 Volts).

دومحیطدوست عمل می کند و تعادل بین گروه های آب دوست هیدروکسیل و وینیل الکل و گروه های آب گریز استات، حساسیت در برابر pH را موجب می شود. گروه های استات در محیط بازی و در اثر گرما قابل آبکافت شدن هستند. در محیط بازی و با افزایش pH، غلظت یون های OH افزایش می یابد، سبب آبکافت بازی گروه های استات باقی مانده می شود. بنابراین، زنجیرها به مقدار زیادی یونی می شوند، بارهای یکسان همدیگر را دفع می کنند، در نتیجه نسبت تورم افزایش می یابد.

در دمای ۵۵°C و pH برابر ۲ ابتدا نسبت تورم نمونه PCMAg10 با سرعت بیشتری (شیب تند نمودار) نسبت به PCM به حالت تعادل نزدیک می شود. سپس، مقادیر تورم بر هم منطبق شده، پس از این انطباق، مقدار نسبت تورم در مقایسه با نمونه PCM کاهش می یابد. این کاهش تورم تعادلی، ناشی از پدیده تفکیک یونهاست. پدیده تفکیک یونها سبب می شود تا یونها به دلیل دما و مقدار زیاد تورم هیدروژل، راحت تر از ساختار هیدروژل جدا شوند و در محیط محلول حل شده، سبب کاهش نسبت تورم شوند [۳۴]. همان طور که در نمودارها دیده می شود، این پدیده در دماها و نسبت های تورم بیشتر مشهودتر است. در دمای بیشتر، سرعت جداسدن و حرکت یونها از سامانه افزایش می یابد، در نسبت های تورم بیشتر، یونها آسان تر از ساختار خارج می شوند. باید توجه داشت، این کاهش تورم ناشی از تخریب نیست، زیرا در ته محلول بافر اثری از رسوب دیده نمی شود.

رفتار تورم سامانه هیدروژل نانوکامپوزیتی نسبت به اعمال میدان الکتریکی

برای ارزیابی پاسخگویی سامانه به محرک سه گانه (میدان الکتریکی، دما و pH)، با در نظر گرفتن بیشینه تورم سامانه در pH برابر ۲، آزمون در این pH انجام شد. مقدار ولتاژ اعمال شده، ۲۰ V بود. در شکل ۹، تغییرات تورم در دماهای مختلف نشان داده شده است. همه نمودارها دارای نقطه بیشینه ای هستند و پس از آن تورم کاهش می یابد که نشانگر پدیده تفکیک یونها از نمونه است. این موضوع پیش تر برای نمودارهای شکل ۸ تفسیر شد. نمونه با افزایش دما سریع تر به نقطه بیشینه می رسد. اما گفتنی است، پس از آن تورم با شدت بیشتری کاهش می یابد. انتظار می رود، با افزایش دما، نسبت تورم با توجه به نمودارهای حاصل در شکل ۸ افزایش یابد، اما نتایج چنین نشان نمی دهند. همان طور که در شکل ۹ دیده می شود، با افزایش دما، نسبت تورم در زمان کمتری (سرعت بیشتری) به مقدار بیشینه رسیده است. برخلاف انتظار افزایش نسبت تورم با ازدیاد دما، به دلیل افزایش پدیده تفکیک یونها و جداسدن گروه های یونی با افزایش دما و شروع آن از زمان های اولیه، نمونه ها پیش از رسیدن به مقدار بیشینه

pH و دما، ایجاد حساسیت به محرک سوم یعنی میدان الکتریکی بررسی شده است. ایجاد پاسخگویی به محرک سوم، با هدف افزایش سرعت پاسخگویی و مقدار نسبت تورم هیدروژل در سامانه بوده است. نانوذرات نقره در اثر کاهش درجای یونهای نقره با استفاده از کیتوسان به عنوان عامل کاهنده و پلی(وینیل الکل) به عنوان عامل پایدارکننده در سامانه سنتز شدند. تشکیل نانونقرهها با ظهور پیک در محدوده ۴۱۰ nm در طیفهای فرابنفش-مرئی تأیید شد که محدوده اندازه آنها در میکروسکوپی الکترونی پویشی بین ۳۵ nm تا ۱۸۰ nm و متوسط اندازه آنها ۶۰ nm بود. در بررسی نتایج مقدار تورم نسبت به محرک اعمال شده، دیده شد، وجود نانونقره موجب افزایش سه برابر سرعت پاسخگویی سامانه حساس به محرک دوگانه (دما و pH) و افزایش ۱/۵ برابر نسبت تورم در این سامانه شده است. همچنین، با اعمال میدان الکتریکی در pH برابر ۲ و دمای ۲۰°C، سرعت پاسخگویی نسبت به اعمال دو محرک، از چند ساعت به چند دقیقه و نسبت تورم ۱/۷ برابر افزایش یافته است.

قدردانی

از حمایت‌های دانشگاه تربیت مدرس و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو برای انجام پژوهش حاضر تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Endo T., Ikeda R., Yanagida Y., and Hatsuzawa T., Stimuli-Responsive Hydrogel-Silver Nanoparticles Composite for Development of Localized Surface Plasmon Resonance-Based Optical Biosensor, *Analytica Chimica Acta*, **611**, 205-211, 2008.
- Sood N., Bhardwaj A., Mehta Sh., and Mehta A., Stimuli-Responsive Hydrogels in Drug Delivery and Tissue Engineering, *Drug Deliv. J.*, **26**, 1-23, 2014.
- Stular D., Jerman I., Naglic I., Simoncic B., and Tomsic B., Embedment of Silver into Temperature and pH Responsive Microgel for the Development of Smart Textiles with Simultaneous Moisture Management and Controlled Antimicrobial Activities, *Carbohydr. Polym.*, **159**, 161-170, 2017.
- Cirillo G., Curcio M., Gianfranco Spizzirri U., Vittorio O., Tucci P., and Picci N., Carbon Nanotube Hybrid Hydrogels for Electrically Tunable Release of Curcumin, *Eur. Polym. J.*, **90**, 1-12, 2017.
- Kim S., Kim H., Park S., Kim I., Lee S., Lee T., and Kim S., Behavior in Electric Fields of Smart Hydrogels with Potential Application as Bio-inspired Actuators, *Smart Mater. Struct.*, **14**, 511-514, 2005.
- Guisseppi-Elie A., Electroconductive Hydrogels: Synthesis, Characterization and Biomedical Applications, *Biomaterials*, **31**, 1-16, 2010.
- Shi Zh., Gao X., Wajid Ullah M., Li S., Wang Q., and Yang G., Electroconductive Natural Polymer-based Hydrogel, *Biomaterials*, **111**, 40-54, 2016.
- Shiga T. and Kurauchi T., Deformation of Polyelectrolyte Gels under the Influence of Electric Field, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2305-2320, 1997.
- Shamsudeen R., Jayakumari V., Rajeswari R., and Mukundan T., Polyelectrolyte Hydrogels of Chitosan and Polyacrylamide: A Comparison of Electroactive Characteristics, *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, **19**, 331-337, 2012.

10. Kim S., Shin S., Lee J., Lee S., and Kim S., Electrical Response Characterization of Chitosan/Polyacrylonitrile Hydrogel in NaCl Solutions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 91-96, 2003.
11. Kim S., Park S., Kim I., Shin M., and Kim S., Electric Stimuli Responses to Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Interpenetrating Polymer Network Hydrogel in NaCl Solutions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2285-2289, 2002.
12. Sarmad S., Yenici G., Gurkan K., Keceli G., and Gurdag G., Electric Field Responsive Chitosan-Poly(N,N-dimethyl acrylamide) Semi-IPN Gel Films and Their Dielectric, Thermal and Swelling Characterization, *Smart Mater. Struct.*, **22**, 055010-055024, 2013.
13. Kim S., Lee Ch., Lee Y., Kim I., and Kim S., Electrical/pH-Sensitive Swelling Behavior of Polyelectrolyte Hydrogels Prepared with Hyaluronic Acid-Poly(vinyl alcohol) Interpenetrating Polymer Networks, *React. Funct. Polym.*, **55**, 291-298, 2003.
14. O'Grady M.L., Kuo P.L., and Parker K.P., Optimization of Electroactive Hydrogel Actuators, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 343-346, 2010.
15. Wu J., Ren Y., Sun J., and Feng L., Carbon Nanotube-Coated Macroporous Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogel and Its Electrosensitivity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 3519- 3523, 2013.
16. Amjadi A., *Experimental Validation of Swelling Model for Dual Stimuli Sensitive (Temperature and pH) PVA/Chitosan/MMT Nanocomposite Hydrogel*, MSc Thesis, Polymer Engineering Department, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, 2014.
17. Abdelgawad A.M., Hudson S.M., and Rojas O.J., Antimicrobial Wound Dressing Nanofiber Mats from Multicomponent (Chitosan/Silver-NPs/Polyvinyl alcohol) Systems, *Carbohydr. Polym.*, **100**, 166-178, 2014.
18. Raveendran P. and Wallen F.J., Completely Green Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13940-13941, 2003.
19. Huang H. and Yang X., Synthesis of Chitosan-stabilized Gold Nanoparticle in the Absence/Presence of Tripolyphosphate, *Biomacromolecules*, **5**, 2340-2346, 2004.
20. Murugadoss A. and Chattopadhyay A., A Green Chitosan-Silver Nanoparticle Composite as a Heterogeneous as Well as Micro-heterogeneous Catalyst, *Nanotechnology*, **19**, 5603-5609, 2008.
21. Sanpui P., Murugadoss A., Prasad P.V.D., Ghosh S.S., and Chattopadhyay A., The Antibacterial Properties of a Novel Chitosan-Ag-Nanoparticle Composite, *Int. J. Food Microbiol.*, **124**, 142-146, 2008.
22. Wei D., Sun W., Qian W., Ye Y., and Ma X., The Synthesis of Chitosan-based Silver Nanoparticle and Their Antibacterial Activity, *Carbohydr. Res.*, **344**, 2375-2382, 2009.
23. Venkatesham M., Ayodhya D., Madhusudhan A., Babu N.V., and Veerabhadram G., A Novel Green One-Step Synthesis of Silver Nanoparticle Using Chitosan: Catalytic Activity and Antimicrobial Studies, *Appl. Nanosci.*, **4**, 113-119, 2014.
24. Zhao Y., Zhao Y., Wu X., Wang L., Xu L., and Wei Sh., A Facile Method for Electrospinning of Ag Nanoparticle/Pol(vinyl alcohol)/Carboxymethyl-Chitosan Nanofibers, *Appl. Surface Sci.*, **258**, 8867-8873, 2012.
25. Thomas V., Yallapu M.M., Sreedhar B., and Bajpai S.K., Fabrication, Characterization of Chitosan/Nanosilver Film and Its Potential Antibacterial Application, *J. Biomater. Sci.*, **20**, 2129-2144, 2009.
26. Hadipour-Goudarzi E., Montazer M., Latifi M., and Ghare Aghaji A., Electrospinning of Chitosan/Sericin/PVA Nanofibers Incorporated with In Situ Synthesis of Nano Silver, *Carbohydr. Polym.*, **113**, 231-239, 2014.
27. Salehi E. and Farahani A., Macroporous Chitosan/Polyvinyl Alcohol Composite Adsorbents Based on Activated Carbon Substrate, *J. Porous Mater.*, **24**, 1197-1207, 2017.
28. Shabanzadeh P., Senu N., Shameli K., Ismail F., Zamanian A., and Mohaghehtabar M., Prediction of Silver Nanoparticles' Diameter in Montmorillonite/Chitosan Bionanocomposites by Using Artificial Neural Networks, *Res. Chem. Int.*, **41**, 3275-3287, 2015.
29. Cirpan A., Alkan S., Toppare L., David G., and Yagci Y., Synthesis and Electroactivity of Pyrrole End-functionalized Poly(2-methyl-2-axazoline), *Eur. Polym. J.*, **37**, 2225-2229, 2001.
30. Zhang Y., Thomas Y., Kim E., and Payne G.F., pH- and Voltage-Responsive Chitosan Hydrogel through Covalent Cross-Linking with Catechol, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 1579 -1585, 2012.
31. Dispenza C., Presti C.L., Belfiore C., Spadaro G., and Piazza S., Electrically Conductive Hydrogel Composites Made of Polyaniline Nanoparticles and Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), *Polymer*, **47**, 961-971, 2006.
32. Small C.J., Too C.O. and Wallace G.G., Responsive Conducting Polymer-Hydrogel Composites, *Polym. Gels Networks*, **5**, 251-265, 1997.

33. Wang Y., Programmable Hydrogels, *Biomaterials*, **178**, 663-680, 2018.
34. Kaith B.S., Jindal R., Mittal H., and Kumar K., Temperature, pH and Electric Stimulus Responsive Hydrogels from Gum Ghatti and Polyacrylamide-Synthesis, Characterization and Swelling Studies, *Der Chemica Sinica*, **1**, 44-54, 2010.
35. Migliorini L., Santaniello T., and Yan Y., Lenardi C., and Milani P., Low-Voltage Electrically Driven Homeostatic Hydrogel-Based Actuators for Underwater Soft Robotics, *Sensor. Actuat., B: Chem.*, **228**, 758-766, 2016.