

بررسی خواص مکانیکی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی پلی وینیل الکل

Investigation of the Mechanical Properties of Polyvinyl Alcohol Nanocomposite Hydrogels

محمد سیروس آذر^۱، مهرداد کوکبی^۲، زهیر محمدحسن^۳

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، ۱- گروه مهندسی شیمی، ۲- گروه مهندسی پلیمر،

صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۴۳

۳- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده پزشکی، گروه ایمنی شناسی، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۳۳۱

دریافت: ۸۲/۱۱/۲۵، پذیرش: ۸۳/۴/۲۳

چکیده

امروزه، ژل‌های پلیمری کاربرد زیادی دارند که با وجود داشتن مزایای گوناگون، خواص مکانیکی نامناسب از جمله معایب آنهاست. پژوهش‌ها نشان داده است که برخی خواص مکانیکی ژل‌های پلیمری با افزودن سیلیکات‌های لایه‌ای خاک رس بطور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. در این پژوهش، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی بر پایه پلی وینیل الکل و خاک‌های رس اصلاح نشده و اصلاح شده با استفاده از روش سرمایش - گرمایش چرخه‌ای تهیه و سپس ساختار و خواص مکانیکی آنها بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که در سیلیکات‌های لایه‌ای خاک رس، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای ساختار نفوذی درهم آمیخته با آرایش موازی با یکدیگرند. همچنین میزان ژل‌شدگی، مدول کششی، ازدیاد طول تا پارگی و سختی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با هیدروژل خالص افزایش و تنها استحکام کششی آنها کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی

هیدروژل نانوکامپوزیتی،
پلی وینیل الکل، مونت موریلونیت،
خواص مکانیکی، سرمایش - گرمایش

مقدمه

متداول در تهیه ژل‌های پلیمری، استفاده از عوامل شبکه‌ای کننده شیمیایی است. افزون بر این، روش‌های دیگری از قبیل استفاده از تابش اشعه گاما و فرایندهای سرمایش - گرمایش نیز برای برخی مواد پلیمری ارائه شده است [۴، ۵]. ژل‌های پلیمری به هر روشی که تهیه شوند

ژل‌های پلیمری به عنوان بخش قابل توجهی از محصولات پلیمری شبکه‌ای شده، کاربردهای متعددی در زمینه‌های مختلف از قبیل فرایندهای جداسازی و زیست‌جداسازی [۱]، کاربردهای پزشکی و زیست پزشکی [۲]، سیستم‌های نوین رهایش دارو [۳] دارند. روش

Key Words

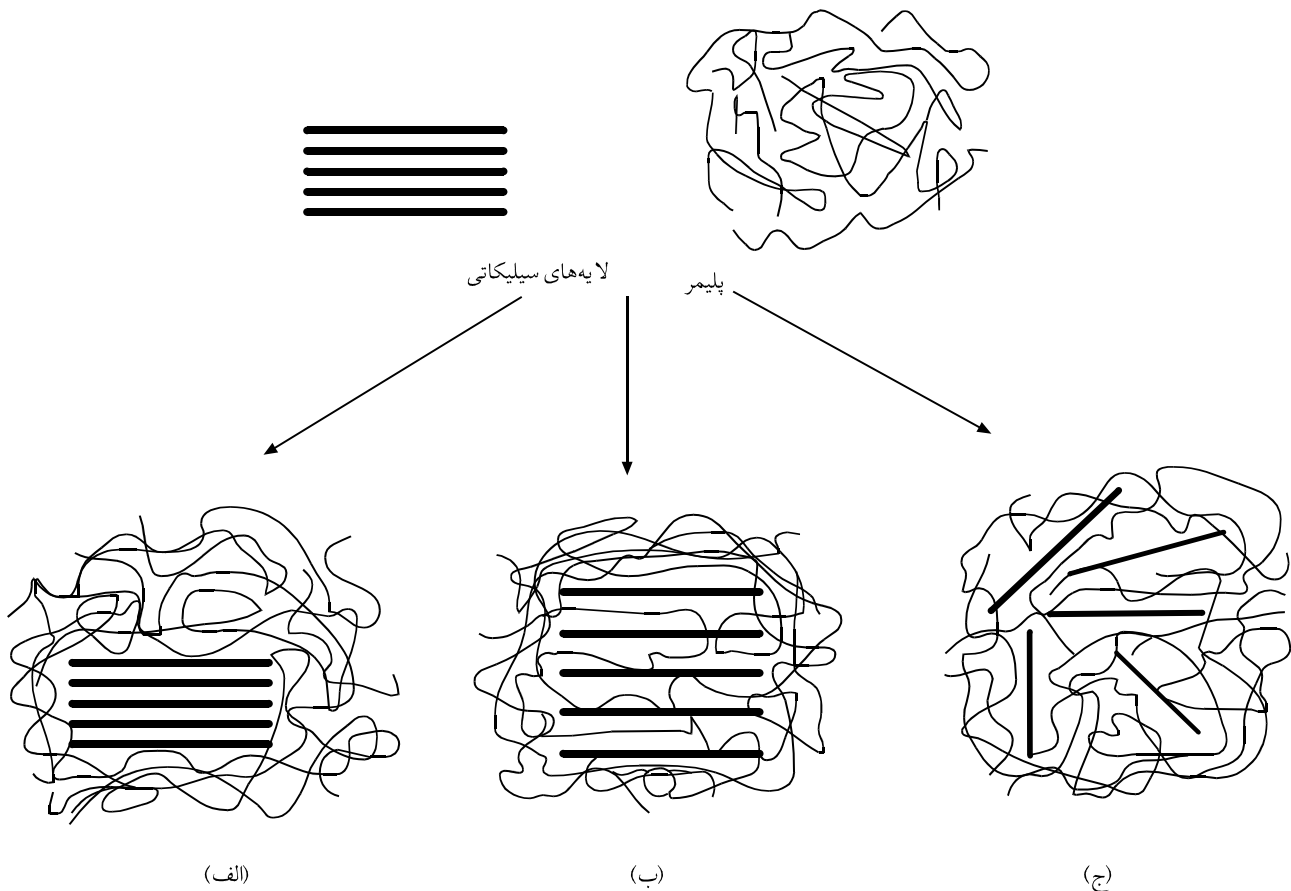
nanocomposite hydrogel,
polyvinyl alcohol, Montmorillonite,
mechanical properties, freezing-
thawing

که برخی از خواص این هیدروژل‌ها در مقایسه با هیدروژل PAAm خالص بهبود می‌یابد. چوروچکینا و همکارانش [9] نیز هیدروژل‌های پلیمر - خاک رس را با استفاده از PAAm خنثی و باردار کاتیونی و آنیونی تهیه و مشاهده کردند که مدول کشسان هیدروژل‌های دارای خاک رس بیشتر از هیدروژل خالص است.

نانوکامپوزیت‌های پلیمر - خاک رس از دو فاز کاملاً مجزا، شامل فاز زمینه از جنس مواد پلیمری و فاز تقویت‌کننده از نوع خاک رس تشکیل می‌شوند. کارایی این قبیل نانوکامپوزیت‌ها به میزان بسیار زیاد به ساختار و چگونگی آرایش فاز تقویت‌کننده بستگی دارد. خاک رس از سیلیکات‌های لایه‌ای شکل تشکیل شده است که این لایه‌ها طی فرایند اختلاط خاک رس با زمینه پلیمری به سه حالت مختلف توزیع می‌شوند. شکل ۱- حالت‌های ممکن از آرایش لایه‌های خاک رس را در زمینه‌های پلیمری نشان می‌دهد. اگر فرایند اختلاط خاک رس و پلیمر بطور مطلوب انجام نشود، لایه‌های سیلیکاتی خاک رس با حفظ فواصل بین لایه‌ای در زمینه پلیمری توزیع می‌شوند. چنین فرایندی منجر به تولید

چون بیشترین بخش تشکیل دهنده آنها آب یا سایر مایعات است در مقایسه با مواد پلیمری دیگر خواص مکانیکی مطلوبی ندارند. از این رو بکارگیری تدابیر مناسب برای بهبود خواص مکانیکی ژل‌های پلیمری و افزایش کارایی آنها در موارد مصرف لازم است. از روش‌های مناسب برای رسیدن به این هدف، استفاده از عوامل تقویت‌کننده معدنی است.

ذرات معدنی در مقیاس نانومتری، بطور گسترده در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری، برای بهبود عملکرد آنها استفاده می‌شوند [6]. بتازگی از میان این ذرات معدنی، توجه ویژه‌ای به خاک‌های رس در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری با توجه به ابعاد نانومتری ذرات و همچنین خواص مطلوب آنها در به هم آمیختگی با پلیمر شده است [7]. بر اساس پژوهش‌های انجام شده در زمینه ژل‌های نانوکامپوزیتی برخی خواص ژل‌های پلیمری با افزودن ذرات معدنی خاک، بطور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. گائو و همین [8] با بررسی خواص مکانیکی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی بر پایه پلی‌اکریل‌امید (PAAm)، دریافتند



شکل ۱ - نمای کلی حالت‌های ممکن از آرایش لایه‌های خاک رس در کامپوزیت‌های پلیمر - خاک رس: (الف) میکروکامپوزیت دوفازی، (ب) نانوکامپوزیت نفوذی بدون تغییر آرایش لایه‌ها و (ج) نانوکامپوزیت نفوذی با تغییر آرایش لایه‌ها [10].

روش‌ها

تهیه هیدروژل‌ها

فرایند کلی تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی و خالص به این شکل بود که در ابتدا محلول‌های آبی دارای ۱۵ درصد وزنی از PVA به همراه درصد‌های وزنی متغیر از خاک رس بین ۰ تا ۱۰ درصد (بر مبنای وزن PVA) تهیه شد، سپس در عملیات سرمایش - گرمایش چرخه‌ای، برای ایجاد پیوندهای عرضی زنجیرها قرار گرفت.

برای تهیه محلول‌های آبی، مقدار مشخصی از خاک رس (بر اساس درصد مورد نظر) توزین و سپس در آب مقطر دوبار تقطیر توزیع و دمای محلول به 90°C رسانده شد. PVA بتدریج در مدت ۴ h به محلول اضافه شد و همزمان عمل همزدن با مخلوط کن مکانیکی انجام شد. به دلیل زیاد بودن دمای اختلاط، مقدار نسبتاً زیادی از آب مقطر موجود در محلول طی عملیات اختلاط تبخیر شد. از این رو، در فواصل زمانی مشخص محلول توزین شده و به مقدار آب تبخیر شده، آب مقطر دوبار تقطیر اضافه شد.

عملیات اختلاط در مراحل اولیه، به دلیل کم بودن گرانشی محلول با سرعت 200 rpm و در مراحل پایانی به دلیل افزایش گرانشی محلول و برای ممانعت از شکل‌گیری حباب‌های هوا با سرعت کمتر از 100 rpm انجام شد.

پس از اتمام عملیات اختلاط، محلول همگن حاصل در قالب‌های پلاستیکی سربسته ریخته شد و تحت عملیات سرمایش - گرمایش قرار گرفت. بدین منظور، قالب دارای محلول به مدت ۲۴ h در دمای 20°C قرار داده شد. پس از عملیات سرمایش، نمونه به مدت ۲۴ h دیگر در دمای 23°C قرار داده شد تا مرحله گرمایش تکمیل شود. این فرایند به دفعات متوالی و برای هر نمونه سه بار تکرار شد. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی حاصل تا قبل از انجام آزمایش‌های مربوط در همان قالب‌های سربسته نگهداری شدند.

در جدول ۱، درصد وزنی هر کدام از اجزای تشکیل‌دهنده نمونه‌های تهیه شده آمده است. در این جدول، درصد وزنی اجزای هر نمونه نسبت به وزن کل آن است و باقیمانده درصد وزنی نمونه‌ها را آب مقطر دوبار تقطیر تشکیل می‌دهد.

تعیین ساختار

برای بررسی ساختار هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی و تعیین چگونگی توزیع و آرایش سیلیکات‌های لایه‌ای خاک رس در آنها، از آزمون تفرق اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. این آزمون روی دو نوع خاک رس و همچنین روی دو هیدروژل نانوکامپوزیتی انتخابی شامل نمونه‌های ۳

میکروکامپوزیت دوفازی می‌شود و کامپوزیت حاصل دارای خواص چندان مطلوبی نیست (شکل ۱ الف). هنگامی که فرایند اختلاط فازهای زمینه و تقویت‌کننده بطور مناسب انجام شود، زنجیرهای پلیمری به درون فضاهای خالی بین لایه‌های خاک رس نفوذ کرده، موجب تشکیل نانوکامپوزیت با خواص مطلوب می‌شود. در این حالت ممکن است آرایش اولیه صفحات موازی خاک رس حفظ شود و یا اینکه کاملاً بهم بریزد (شکل ۱ ب و ج) [۱۰].

در این پژوهش، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از پلیمر آبدوست پلی‌وینیل الکل (PVA) و خاک‌های رس مونت موریلونیت اصلاح نشده آبدوست (MONT) و اصلاح شده آلی دوست آبگریز (OMONT) برای بررسی اثر آبدوستی یا آبگریزی خاک رس بر خواص مکانیکی نمونه‌ها استفاده شده است. فرایند تهیه هیدروژل‌ها بر اساس روش سرمایش - گرمایش چرخه‌ای انجام شده است [۵]. ساختار، میزان ژل‌شدگی و برخی از خواص مکانیکی این هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی شامل استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی، مدول کششی و همچنین سختی بررسی شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی‌وینیل الکل تولید شرکت صنایع شیمیایی نیپون ژاپن با میزان صابونی شدن بزرگتر از ۹۸ درصد و درجه پلیمر شدن ۱۷۰۰ به شکل تجاری استفاده شده است. خاک‌های رس مونت موریلونیت اصلاح نشده (MONT) و اصلاح شده (OMONT) تولید شرکت Zhejian Fenghong Clay کشور چین و دارای یون‌های سدیم قابل تعویض است. ظرفیت کاتیون قابل تعویض آنها در حدود $100\text{ mg}/100\text{ mEq}$ است. برای تهیه تمام محلول‌ها از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شده است.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، از دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD) ساخت شرکت Philips هلند برای تعیین نمودارهای XRD خاک‌های رس و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی استفاده شد. برای تعیین استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی دستگاه کشش ۵ ton ساخت شرکت پارس پیگیر ایران و برای تعیین سختی نمونه‌ها نیز دستگاه سختی سنج Hartepuffer ساخت آلمان بکار گرفته شد.

جدول ۱- درصد وزنی اجزای موجود در هیدروژل های نانوکامپوزیت های تهیه شده.

نمونه	PVA	MONT	OMONT
۱	۱۵	—	—
۲	۱۵	۰/۷۵	—
۳	۱۵	۷۵	—
۴	۱۵	—	۰/۳
۵	۱۵	—	۰/۷۵
۶	۱۵	—	۷/۰۵
۷	۱۵	—	۷۵

۷ و انجام شد. قبل از شروع آزمایش، دو نمونه هیدروژل نانوکامپوزیتی در حدود ۴ h در معرض هوا قرار گرفت تا سطح بیرونی آنها کاملاً خشک شود.

تعیین مقدار ژل شدگی

این آزمون، در حالت کلی، برای تعیین میزان شبکه‌ای شدن ژل های پلیمری استفاده می شود.

با استفاده از این آزمون می توان دریافت که چه مقدار از اجزای تشکیل دهنده نمونه ها (OMONT، PVA و MONT) در شبکه ژل موجود و چه مقدار در شبکه قرار نگرفته است. این آزمایش روی همه هیدروژل های نانوکامپوزیتی تهیه شده (نمونه های ۱ تا ۷) انجام شد. برای تعیین مقدار ژل شدگی، تکه های تقریباً هم وزن (در حدود ۲g) از هر نمونه انتخاب و در خلأ و دمای محیط خشک می شود. در فواصل زمانی معین، نمونه در حال خشک شدن وزن می شود و تا زمانی که وزن نمونه خشک شده در مقدار ثابتی (W_f) تثبیت شود، عملیات خشک کردن ادامه می یابد. این عملیات حدود یک تا چند روز به طول می انجامد.

سپس، نمونه خشک شده را در حجم وسیعی از آب مقطر دو بار تقطیر غوطه ور می کنند تا اینکه اجزای شرکت نکرده در ساختار شبکه ای هیدروژل نانوکامپوزیتی به محیط آبی منتقل شود. این عمل تا مدت زمان زیادی (در حدود ۲ تا ۳ روز) ادامه می یابد و هر چند وقت یکبار، آب مقطر تازه جایگزین آب مقطر قبلی می شود. در نهایت، نمونه متورم شده را از آب مقطر خارج کرده در خلأ و دمای محیط خشک می کنند. عملیات خشک کردن تا زمانی که وزن نمونه خشک شده در مقداری ثابت (W_f) تثبیت شود ادامه می یابد.

با داشتن W_f و W_i که از وزن کردن نمونه بدست آمده است،

همچنین W_c که وزن خاک رس موجود در نمونه است، می توان درصد ژل شدن نمونه را طبق معادله ۱ محاسبه کرد:

$$\text{درصد ژل شدن} = [(W_i - W_c) / (W_f - W_c)] \times 100 \quad (1)$$

تعیین خواص مکانیکی

برای انجام آزمایش های کششی، از نمونه های ۱ تا ۷ که در قالب های دمبلی شکل از جنس رزین اپوکسی، بر اساس استاندارد ASTM D ۱۸۲۲ L با ضخامت ۳ mm تهیه شده بود، استفاده شد. دمای آزمایش نمونه ها دمای محیط (23°C) است و مشخصه های کششی آنها به وسیله دستگاه کشش، با سرعت کشش ۱۰۰ mm/min اندازه گیری شده است.

برای تعیین سختی هیدروژل های نانوکامپوزیتی، نمونه های ۱ تا ۷ به شکل ورقه هایی با ضخامت ۶ mm، بر اساس استاندارد ASTM D ۲۲۴۰ تهیه شدند. برای تعیین میزان سختی نمونه ها، از سختی سنج سوزنی در مقیاس شور A استفاده شد. بر اساس استاندارد موجود، سختی هر نمونه در پنج قسمت مختلف آن و در دمای محیط اندازه گیری شد. ثبت نتایج ۱۵ s پس از اصابت سوزن به نمونه انجام شد که نتیجه نهایی به عنوان میانگین پنج عدد ثبت شده برای هر نمونه گزارش شده است.

نتایج و بحث

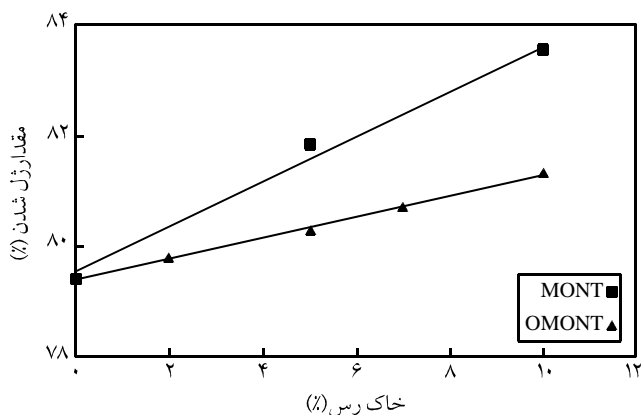
آرایش سیلیکات های لایه ای در هیدروژل های نانوکامپوزیتی

شکل های ۲ و ۳ به ترتیب نمودارهای XRD برای MONT و هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۱۰ درصد MONT و همچنین OMONT و هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۱۰ درصد OMONT را نشان می دهند. در شکل ۲ مشاهده می شود که نقطه ماکسیمم جذب خاک رس MONT در حدود زاویه $\theta = 7/8^\circ$ است که این مقدار در هیدروژل PVA دارای ۱۰ درصد MONT به حدود $2\theta = 2/6^\circ$ کاهش می یابد. از طرفی دیگر شکل ۳ نیز نشان می دهد که زاویه بروز بیشتر جذب خاک رس OMONT در حدود $2\theta = 6/7^\circ$ است که در ترکیب ۱۰ درصد وزنی از آن با PVA به حدود $2\theta = 2/2^\circ$ کاهش می یابد. چنین کاهش در زاویه بروز ماکسیمم جذب به این معنی است که در هر دو هیدروژل نانوکامپوزیتی، سیلیکات های لایه ای خاک رس بدون تغییر آرایش اولیه خود (موازی ماندن لایه ها) و تنها با افزایش فواصل بین لایه ای (فاصله با سال) در زمینه پلیمری توزیع شده اند [۱۱]. به عبارت دیگر، نمودارهای یاد شده نشان می دهند که هیدروژل های نانوکامپوزیتی PVA

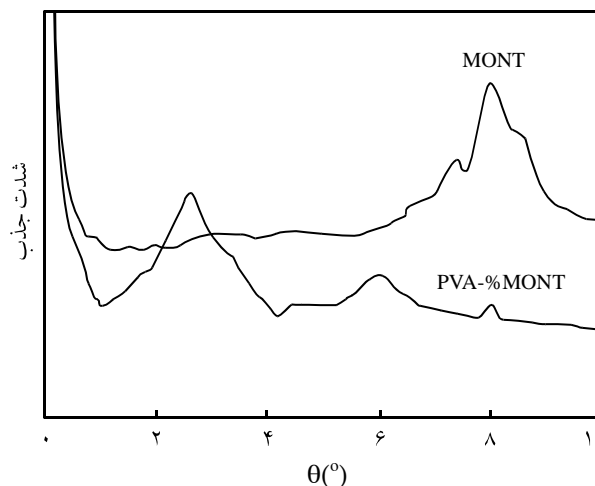
میزان ژل شدگی را دارد. افزایش مقدار خاک رس MONT یا OMONT موجب افزایش در مقدار ژل شدن هیدروژل‌ها می‌شود، بطوری که با افزایش ۱۰ درصد MONT به هیدروژل خالص، میزان ژل شدگی آن از ۷۹/۴ درصد به ۸۳/۵ درصد افزایش می‌یابد. شکل ۴ نشان می‌دهد که روند افزایش میزان ژل شدگی با افزایش مقدار خاک رس، برای هر دو گروه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای MONT و OMONT به شکل تقریباً خطی اتفاق می‌افتد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که وجود لایه‌های سیلیکاتی خاک رس در شبکه سه بعدی هیدروژل، موجب افزایش مقدار پیوندهای عرضی و شکل‌گیری شبکه‌ای تو در تو می‌شود. در واقع نتایج حاصل، نقش واسطه‌ای خاک رس، در برقراری واکنش‌ها و پیوندهای بین شبکه‌ای با زنجیرهای پلیمری PVA را نشان می‌دهد.

از طرفی دیگر، شکل ۴ نشان می‌دهد که در مقادیر یکسان از خاک رس، هیدروژل‌های دارای مونت موریلونیت اصلاح نشده (MONT)، مقدار ژل شدگی بیشتری در مقایسه با هیدروژل‌های دارای مونت موریلونیت اصلاح شده (OMONT) دارند. برای مثال، مقدار ژل شدگی هیدروژل دارای ۱۰ درصد OMONT برابر ۸۷/۳ درصد است، در حالی که این میزان برای هیدروژل دارای ۱۰ درصد MONT برابر ۸۳/۵ درصد است.

علت اصلی افزایش مقدار ژل شدگی در حالت استفاده از MONT (اصلاح نشده) در مقایسه با OMONT (اصلاح شده) را می‌توان به آبدوست بودن خاک رس در حالت اول و سازگاری بیشتر آن با PVA که خود پلیمری آبدوست است ارتباط داد. البته بیان نظر قطعی در خصوص انتخاب خاک رس مناسب برای پلیمرهای آبدوست به پژوهش‌های جداگانه و بیشتری نیاز دارد.



شکل ۴- مقدار ژل شدن هیدروژل‌های دارای مقادیر مختلف از MONT و OMONT.

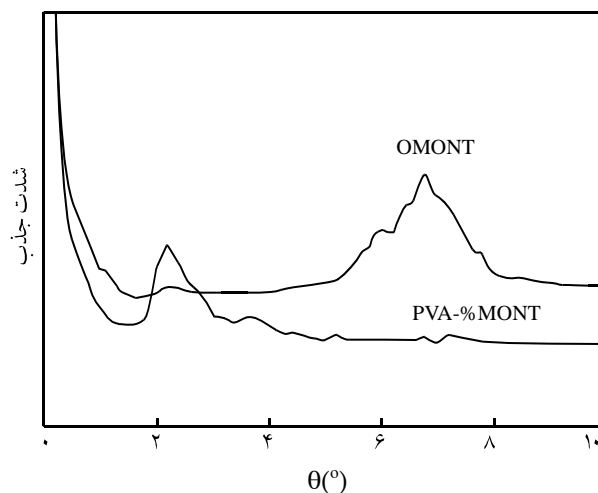


شکل ۲- نمودار XRD خاک رس MONT و هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۱۰ درصد MONT.

دارای MONT و OMONT ساختار نفوذی بدون تغییر آرایش سیلیکات‌های لایه‌ای خاک رس هستند که در شکل ۱ ب نشان داده شد.

مقدار ژل شدگی

مقدار ژل شدگی نمونه‌ها که در واقع مقیاسی از مقدار پیوندهای عرضی ایجاد شده در شبکه هیدروژل است، با توجه به مطالب پیش گفته در بخش تجربی معین شد. اثر نوع خاک رس و مقدار آن، به عنوان دو عامل اساسی تأثیرگذار بر مقدار ژل شدگی نمونه‌ها بررسی شده‌اند و نتایج در شکل ۴ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، از میان تمام نمونه‌های آزمایش شده، هیدروژل PVA خالص (نمونه ۱)، کمترین

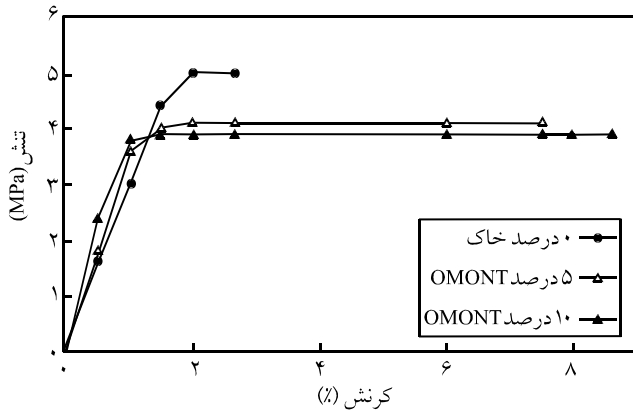


شکل ۳- نمودار XRD خاک رس OMONT و هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای ۱۰ درصد OMONT.

خواص مکانیکی

نمودارهای تنش - کرنش هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای ۵ و ۱۰ درصد MONT (نمونه‌های ۲ و ۳) و OMONT (نمونه‌های ۵ و ۷) و همچنین هیدروژل PVA خالص (نمونه ۱) در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. در شکل ۵ مشاهده می‌شود که هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای MONT، در برابر اعمال نیروهای کششی خارجی تغییراتی منظم و رفتاری مشابه نسبت به هیدروژل خالص نشان می‌دهند. نمودارهای تنش - کرنش این نمونه‌ها در مراحل اولیه به شکل خطی افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به نقطه ماکسیمم تنش، در تنش ثابت تا رسیدن به نقطه شکست به موازات محور کرنش ادامه می‌یابد. چنین رفتاری برای نمودارهای تنش - کرنش هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای OMONT در شکل ۶ نیز مشاهده می‌شود. با این حال تغییرات این نمودارها با نمودار تنش - کرنش هیدروژل خالص بکلی متفاوت است. این تفاوت در مقدار ماکسیمم تنش و ازدیاد طول قابل مشاهده است. برای مقایسه بهتر، نمودارهای ازدیاد طول تا پارگی و استحکام کششی نمونه‌ها بطور جداگانه برحسب درصد و نوع خاک بکار رفته در نمونه‌ها رسم شده است.

شکل ۷ نمودارهای ازدیاد طول تا پارگی را برای هیدروژل‌های دارای MONT و OMONT در ترکیب درصدهای متفاوت از خاک رس نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمودار ازدیاد طول تا پارگی برای نمونه‌های دارای MONT به شکل خطی با شیب بسیار کم افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر افزودن MONT به هیدروژل PVA تا مقدار ۱۰ درصد، افزایش جزئی در مقدار ازدیاد طول تا پارگی را ایجاد می‌کند. روند افزایش میزان ازدیاد طول تا پارگی برای هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای OMONT با افزایش درصد خاک رس موجود در آنها از یک رفتار خطی تبعیت نمی‌کند. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده

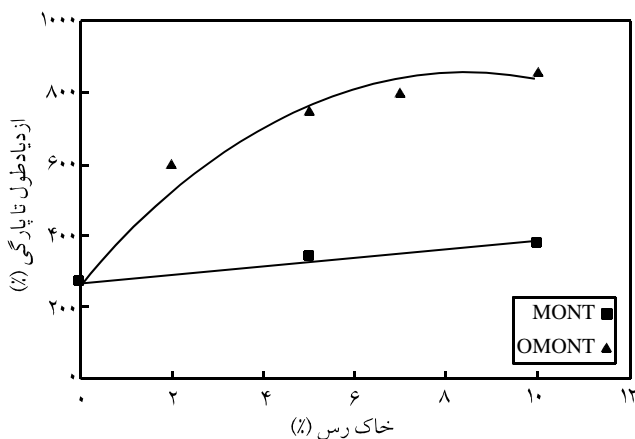


شکل ۶- نمودارهای تنش - کرنش هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای OMONT.

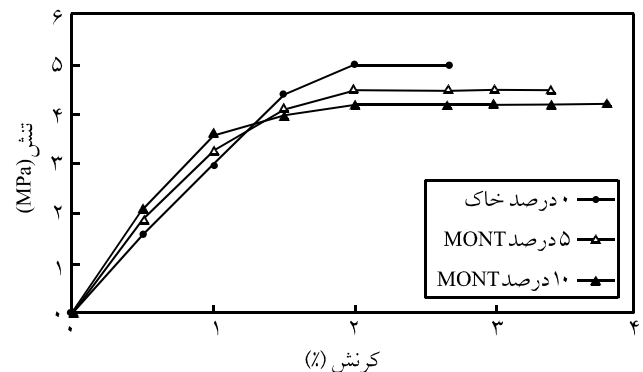
می‌شود، این نمودار در مراحل اولیه دارای شیب زیاد و در مراحل پایانی (در حدود پس از ۵ درصد) شیب نسبتاً کمی دارد. در حالت کلی می‌توان گفت که وجود خاک رس در شبکه هیدروژل PVA موجب افزایش مقدار ازدیاد طول تا پارگی آن می‌شود.

در هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، وجود عامل تقویت کننده خاک رس موجب می‌شود تا زنجیرهای پلیمری در فواصل خالی بین صفحات خاک رس نفوذ کرده با آنها پیوند برقرار کنند. بنظر می‌رسد که افزایش میزان ازدیاد طول تا پارگی در هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با هیدروژل خالص به دلیل وجود چنین صفحاتی است که به زنجیرهای پلیمری متصل به آنها اجازه می‌دهد تا در اثر تنش‌های خارجی برای مدت زیادتری (ازدیاد طول بیشتر) مقاومت نشان دهند.

مقایسه نمودارهای ازدیاد طول تا پارگی برای نمونه‌های دارای MONT و OMONT در شکل ۷ نشان می‌دهد که در ترکیب درصدهای



شکل ۷- ازدیاد طول تا پارگی هیدروژل‌ها برحسب نوع و مقدار خاک رس.



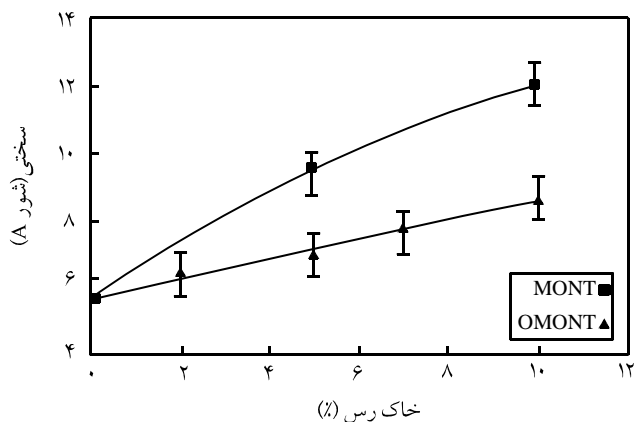
شکل ۵- نمودارهای تنش - کرنش هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای MONT.

نمونه‌های آزمایش شده، هیدروژل PVA خالص دارای بیشترین استحکام کششی است. از طرف دیگر در ترکیب درصد‌های یکسان از خاک رس، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای MONT استحکام کششی بیشتری نسبت به هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی OMONT دارند. مسأله کاهش استحکام کششی در اثر استفاده از خاک رس در ساختار هیدروژل که در مورد برخی نانوکامپوزیت‌های پلیمری دیگر نیز مشاهده و گزارش شده است از موضوعات روز و در دست پژوهش است.

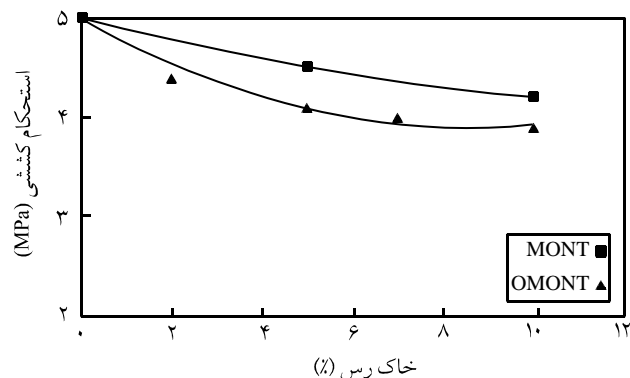
در حالت کلی مهمترین مشخصه نانوکامپوزیت‌های پلیمری که به دلیل وجود عوامل تقویت کننده بطور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد مدول کششی است. تقریباً در تمام نانوکامپوزیت‌ها، مدول کششی که برابر شیب مراحل اولیه نمودار تنش - کرنش است نسبت به مواد غیرکامپوزیتی مشابه افزایش می‌یابد. در جدول ۲، مدول کششی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی و خالص در کرنش برابر یک آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش خاک رس در ساختار هیدروژل PVA موجب افزایش مدول کششی آن می‌شود. افزون بر این مشاهده می‌شود که در نمونه‌های مشابه از لحاظ درصد خاک رس موجود، مدول کششی نمونه‌های دارای OMONT بیشتر از نمونه‌های دارای MONT است.

بنظر می‌رسد این امر در ارتباط با فاصله بیشتر بین صفحات لایه‌های OMONT در مقایسه با MONT و امکان وجود زنجیرهای بیشتری از پلیمر در این فواصل باشد که قبلاً نیز در بخش بررسی نتایج ازدیاد طول تا پارگی به آن اشاره شد.

نتایج حاصل از آزمایش تعیین سختی هیدروژل‌های دارای MONT و OMONT در ترکیب درصد‌های مختلف از خاک رس در شکل ۹ نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود که نمودارهای



شکل ۹ - سختی هیدروژل‌ها برحسب نوع و مقدار خاک رس.



شکل ۸ - استحکام کششی هیدروژل‌ها برحسب نوع و مقدار خاک رس.

یکسان از خاک رس، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای OMONT ازدیاد طول بیشتری در مقایسه با هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای MONT نشان می‌دهند. برای مثال، وجود ۱۰ درصد OMONT در ساختار هیدروژل PVA خالص موجب می‌شود تا میزان ازدیاد طول تا پارگی آن ۳/۱ برابر شود، در حالی که این نسبت هنگام استفاده از ۱۰ درصد MONT تنها ۱/۴ برابر می‌شود.

این امر به دلیل زیادتر شدن فاصله بین صفحات لایه‌ای در اثر اصلاح خاک رس برای OMONT در مقایسه با MONT است. زیاد بودن فاصله بین صفحات لایه‌ای OMONT موجب می‌شود که امکان وجود و نفوذ زنجیرهای پلیمری بیشتری در این فواصل فراهم آید و پیوندهای بیشتری بین آنها و صفحات لایه‌ای برقرار شود. افزایش چنین پیوندهایی در هیدروژل‌های دارای OMONT موجب می‌شود تا برای مدت طولانی‌تر (ازدیاد طول بیشتر) در برابر بار خارجی مقاومت نشان دهند.

شکل ۸ نمودارهای استحکام کششی برای هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای MONT و OMONT در درصد‌های وزنی متغیر از خاک رس موجود در آنها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در حالت کلی افزایش مقدار خاک رس موجب کاهش نسبی در استحکام کششی هیدروژل‌ها می‌شود بطوریکه در میان تمام

جدول ۲ - مدول کششی (برحسب MPa) هیدروژل‌های خالص و نانوکامپوزیتی.

درصد خاک رس		۱۰	۷	۵	۲	۱
نوع خاک رس						
MONT		۳/۶	—	۳/۳	—	۳
OMONT		۳/۸	۳/۷	۳/۶	۳/۳	۳

نتیجه‌گیری

وجود لایه‌های سیلیکاتی خاک رس در شبکه سه بعدی هیدروژل PVA موجب بروز تغییرات عمده‌ای در برخی خواص مکانیکی آن در مقایسه با هیدروژل خالص می‌شود. در صورت ترکیب ۱۰ درصد OMONT با هیدروژل PVA، ویژگی‌هایی در هیدروژل نانوکامپوزیتی حاصل از قبیل ازدیاد طول تا پارگی، مدول کششی و سختی به ترتیب از راست به چپ در حدود ۳/۱، ۷۳ و ۷۵ برابر ویژگی‌های هیدروژل خالص می‌شود. در مقابل، استحکام کششی هیدروژل PVA با افزودن خاک رس به آن، کاهش نسبی می‌یابد.

مقایسه دو نوع خاک رس مورد استفاده در این پژوهش نشان می‌دهد که در صورت استفاده از مقادیر یکسان از خاک رس، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای OMONT ازدیاد طول تا پارگی و مدول کششی بیشتر ولی استحکام کششی و سختی کمتری در مقایسه با هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای MONT نشان می‌دهند.

در واقع نتایج حاصل بیانگر آن است که نوع و میزان خاک رس، دو متغیر اساسی در تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی هستند که با انتخاب مناسب این متغیرها می‌توان به هیدروژل‌هایی با خواص مکانیکی مطلوب دست یافت.

سختی برای هر دو گروه از هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی روند صعودی دارد و افزایش مقدار خاک رس موجب افزایش سختی می‌شود. افزایش سختی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با هیدروژل PVA خالص، بدون تردید به دلیل وجود خاک رس در ساختار آنهاست. وجود خاک رس در میان زنجیرهای پلیمری هیدروژل نانوکامپوزیتی موجب برقراری پیوندهای بیشتر و متراکم‌تر شدن شبکه سه بعدی هیدروژل می‌شود. این حالت موجب می‌شود که هیدروژل نانوکامپوزیتی در مقایسه با هیدروژل خالص در برابر نفوذ عوامل خارجی، نفوذناپذیر و سخت‌تر بنظر برسد.

شکل ۹ نشان می‌دهد که در صورت استفاده از مقادیر یکسان از خاک رس، هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای MONT سختی بیشتری نسبت به هیدروژل نانوکامپوزیتی دارای OMONT دارد. نتایج نشان می‌دهد که سختی هیدروژل دارای ۱۰ درصد MONT ۷۴ برابر هیدروژل مشابه دارای OMONT است. بنظر می‌رسد که سخت‌تر بودن هیدروژل‌های دارای MONT در مقایسه با هیدروژل‌های دارای OMONT به دلیل آبدوستی زیاد MONT است. خاصیت آبدوستی MONT موجب می‌شود که در مرحله تهیه هیدروژل نانوکامپوزیتی، ارتباط بیشتری با پلیمر آبدوست PVA برقرار شده در نتیجه هیدروژلی متراکم‌تر و سخت‌تر حاصل شود.

مراجع

1. Peppas N.A., Development of Crosslinked PVA Biomembranes, *Polym. Prepr.*, **18**, 794-797, 1977.
2. Razzak M.T., Darwis D. and Sukirno Z., Irradiation of Polyvinyl Alcohol and Polyvinyl Pyrrolidone Blended Hydrogel for Wound Dressing, *Radiat. Phys. Chem.*, **62**, 107-113, 2001.
3. Peppas N.A., Bures P., Leobandung W. and Ichikawa H., Hydrogels in Pharmaceutical Formulations, *Eur. J. Pharmace. Biopharmace.*, **50**, 27-46, 2000.
4. Yoshii F., Makuuchi K., Darwis D., Iriawan T., Razzak M.T. and Rosiak J.M., Heat Resistance Poly(vinyl alcohol) Hydrogel, *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 169-174, 1995.
5. Stauffer S.R. and Peppas N.A., Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Prepared by Freezing-Thawing Cyclic Processing, *Polymer*, **33**, 3932-3936, 1992.
6. Theng B.K.G., *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Elsevier, Amsterdam, 1-22, 1979.
7. Ogata N., Kawakage S. and Ikada T., Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly(ethylene oxide)-Clay Blends, *Polymer*, **38**, 5115-5118, 1997.
8. Gao D. and Heimann R.B., Structure and Mechanical Properties of Super-absorbent Poly(acrylamide)-Montmorillonite Composite Hydrogels, *Polym. Gels. Networks*, **1**, 225-246, 1993.
9. Churochkina N.A., Starodoubtsev S.G. and Khokhlov A.R., Swelling and Collapse of the Gel Composite Based on Neutral and Slightly Charged Poly(acrylamide) Gels Containing Na-Montmorillonite, *Polym. Gels. Networks*, **6**, 205-215, 1998.
10. Alex M. and Dubois P., Polymer Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New of Materials, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1-63, 2000.
11. Cypes S.H., Saltzman W.M. and Giannelis E.P., Organosilicate-Polymer Drug Delivery Systems: Controlled Release and Enhanced Mechanical Properties, *J. Controll. Release*, **90**, 163-169, 2003.