

Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose/Layered Double Hydroxide Bionanocomposites

Mehdi Yadollahi* and Sana Farhoudian

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz,
P.O. Box: 51666-16471, Tabriz,

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 clays,
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 یدالهی مقصودلو*، ثنا فرهودیان

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

دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۲۹

چکیده

در این مطالعه، روش هم‌رسوبی برای وارد کردن کربوکسی متیل سلولوز (CMC) به داخل هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه (LDH) و تهیه نانوکامپوزیت‌های میان‌لایه‌ای CMC-LDH استفاده شد. نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH از واکنش محلول‌های آبی مخلوط نمک‌های فلزات با نسبت $M^{2+}Mg$ یا Ni به Al^{3+} برابر ۲، با محلول بازی حاوی CMC سنتز شدند. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (SEM) و تجزیه گرمائزنی (TGA) بررسی شدند. همچنین، رفتار تورمی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در محلول‌های آبی با pHهای مختلف بررسی شد. وارد شدن زنجیرهای پلیمری کربوکسی متیل سلولوز میان ورقه‌های هیدروکسیدهای لایه‌ای دوتایی با طیف‌سنجی FTIR و آزمون XRD تأیید شد. فاصله میان صفحه‌ها برای Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH به ترتیب مقادیر ۱/۷۳ و ۲/۲۳ nm به دست آمد که آرایش چندلایه‌ای CMC را درون فضاها میان لایه‌ای هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه تأیید کرد. آزمون TEM شکل‌شناسی میان‌لایه‌ای شده را برای نانوکامپوزیت‌ها نشان داد که با نتایج حاصل از XRD تطابق کامل داشت. بررسی تخریب گرمایی کربوکسی متیل سلولوز و نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH با آزمون تجزیه گرمائزنی، مقاومت گرمایی بهتر را برای CMC با وجود ورقه‌های LDH نشان داد. پایداری گرمایی CMC در نانوکامپوزیت‌ها در حدود ۵۰ و ۱۳۳°C برای Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH افزایش یافت. نانوکامپوزیت‌های به دست آمده رفتار تورمی وابسته به pH را نشان دادند. مقدار تورم نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با ازدیاد pH از ۲ تا ۱۰ به آرامی افزایش یافت و در pHهای بیش از ۱۰ افزایش شدیدی نشان داد.

واژه‌های کلیدی

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

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 دو ظرفیتی 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 $M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot YH_2O$ نوشته می شود که M^{II} یک یون فلزی دو ظرفیتی مانند Ca^{2+} ، Mg^{2+} یا Zn^{2+} است، M^{III} نیز یون فلزی سه ظرفیتی مانند Fe^{3+} ، Cr^{3+} یا Al^{3+} یا 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 نیترات، 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

نترات فلز دوظرفیتی Mg یا Ni و ۱۶/۵ mmol آلومینیم نترات 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 نگه داری 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.

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

W₁ و W₂ به ترتیب وزن اولیه نمونه و وزن آن پس از جذب آب به مدت ۵۰۰ min است.

تهیه نانوکامپوزیت های CMC-LDH

نانوکامپوزیت های CMC-LDH با واکنش محلول های آبی مخلوط نمک های فلزات با محلول بازی پلیمر حل شده سنتز شدند. تمام نانوکامپوزیت ها با نسبت M²⁺Mg یا Ni به Al³⁺ 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 نترات فلز دوظرفیتی Mg یا Ni و ۵ mmol آلومینیم نترات 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 نگه داری 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.

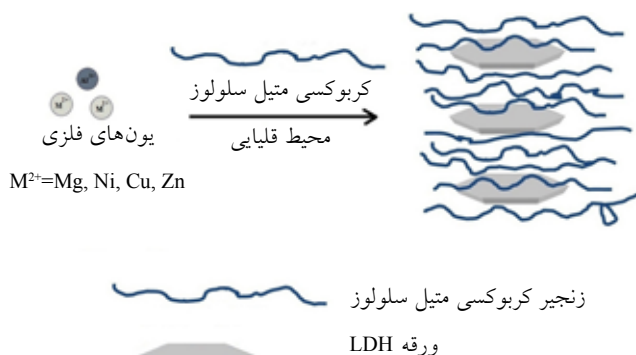
نتایج و بحث

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 با روش هم رسوبی نشان می دهد. هنگامی که محلول آبی مخلوط نمک های فلزی M²⁺/Al³⁺Mg یا Ni 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

آزمون های شناسایی

طیف زیرقرمز با طیف سنج FTIR مدل Agvinox 55 ساخت شرکت Bruker آلمان در محدوده ۴۰۰۰-۴۰۰ 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 گرمای (TGA) با تجزیه گرمایی مدل TGA-PL و زیر جو نیتروژن از دمای محیط تا ۸۰۰°C با سرعت گرمادهی



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

محلول در آب به ژل نامحلول منجر می شوند.

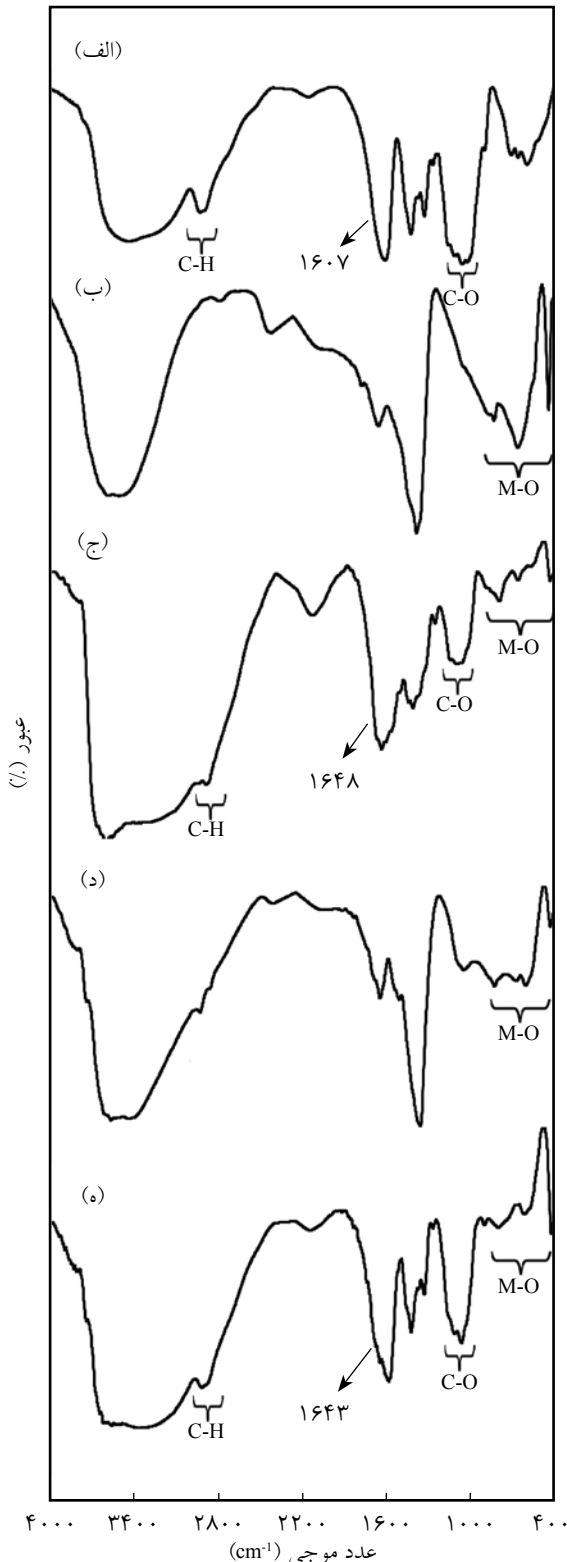
طیف سنجی FTIR

شکل ۲ طیف FTIR برای Na-CMC خالص، LDH واکنش نداده و نانوکامپوزیت های CMC-LDH مربوط را نشان می دهد. طیف FTIR نانوکامپوزیت CMC-LDH دو نوع پیک جذب را نشان می دهد. یکی مربوط به CMC میان لایه ای شده و دیگری مربوط به ورقه های LDH میزبان است. طیف FTIR سدیم کربوکسی متیل سلولوز پیک پهنی را در 3420 cm^{-1} نشان می دهد، که مربوط به ارتعاش های کششی گروه های -OH و پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی است. پیک مربوط به ارتعاش های کششی پیوند C-H در 2913 cm^{-1} ظاهر شده است. پیک های موجود در حدود 1622 و 1607 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های کششی متقارن و نامتقارن گروه های کربوکسیلات است. پیک های جذبی میان 1000 cm^{-1} و 1300 cm^{-1} به ارتعاش های کششی پیوند C-O روی پیکره پیوندی نسبت داده می شود [۷]. این پیک های ارتعاشی در طیف نانوکامپوزیت CMC-LDH هم مشاهده شده اند، اما پیک های مربوط به ارتعاش های کششی نامتقارن گروه های کربوکسیلات به سمت عدد موجی بزرگ تر تغییر مکان داده اند که دلیل آن را می توان به تداخل های قوی با یون های فلزی نسبت داد [۲۰]. در مقایسه با طیف زیرقرمز Na-CMC، پیک های جدیدی در طیف CMC-LDH در ناحیه $800-400 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است که می توان آنها را به ارتعاش های پیوندی ورقه های LDH نسبت داد که ناشی از پیوندهای M-O و $(O-M-OM = \text{Mg, Ni, Al})$ است [۲۱].

الگوی XRD

مقایسه الگوی XRD مربوط به LDH های خالص (Ni-Al-LDH، Mg-Al-LDH) و LDH های با CMC میان لایه ای شده Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH در محدوده 2θ برابر $70^\circ-2^\circ$ در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک پراش اصلی Ni-Al-LDH و Mg-Al-LDH که ترتیب در 2θ برابر با $10/26^\circ$ و $10/84^\circ$ به دست می آید، به صفحه d_{003} نسبت داده می شود. این پیک ها تشکیل ساختار لایه ای LDH ها را تأیید می کند [۱۱].

فاصله صفحه ها برای Ni-Al-LDH و Mg-Al-LDH با استفاده از معادله براگ به ترتیب $0/862 \text{ nm}$ و $0/816 \text{ nm}$ محاسبه شد. پیک های پراش اصلی برای نانوکامپوزیت های 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

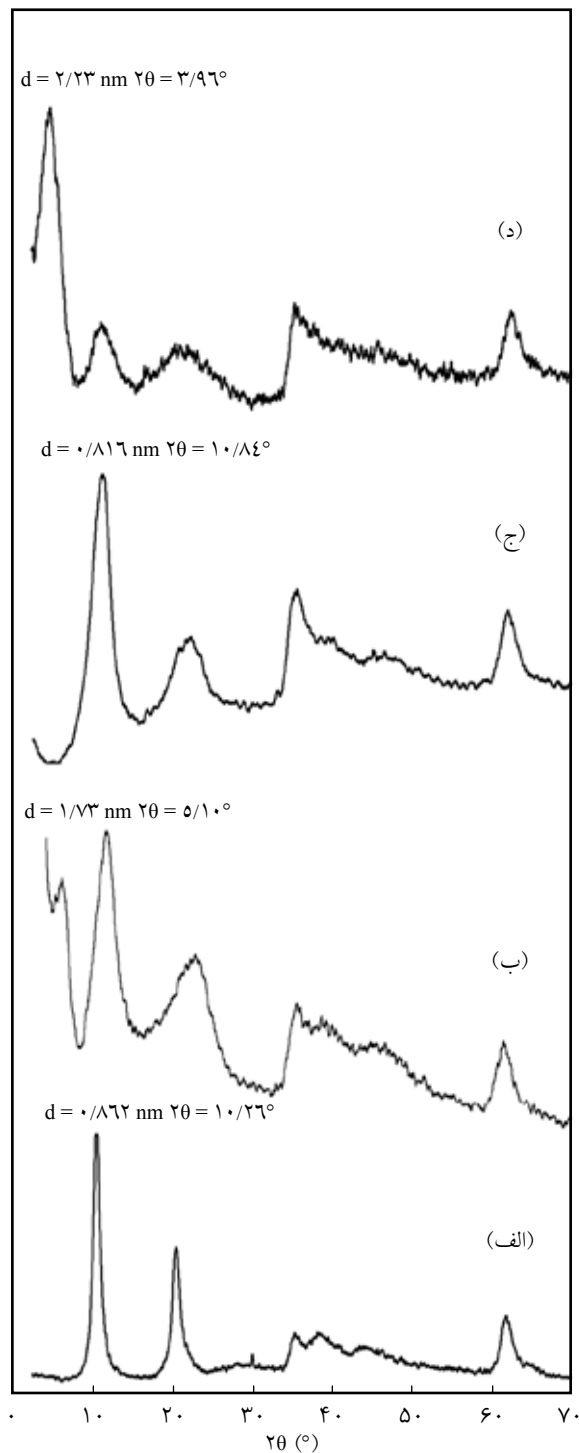
نانوکامپوزیت‌های Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH به ترتیب $1/25$ و $1/75$ تخمین زده می‌شود. با در نظر گرفتن $0/40$ nm برای اندازه حلقه گلوکوز در مولکول سلولوز [۲۳]، شکل میان‌لایه‌ای می‌تواند آرایشی چندلایه‌ای از CMC در میان ورقه‌های LDH باشد. فاصله میان‌لایه‌ای Ni-Al-CMC-LDH از Mg-Al-CMC-LDH بیشتر است که نشان‌دهنده 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 نانوکامپوزیت‌هاست، TEM نیز به‌عنوان بهترین وسیله برای بررسی شکل‌شناسی و نشان دادن مقدار میان‌لایه‌ای شدن یا ورقه‌ای شدن پرکننده در نانوکامپوزیت‌ها به‌شمار می‌آید. شکل ۴ ریزنگارهای زمینه روشن برای LDH‌های میان‌لایه‌ای شده با کربوکسی متیل سلولوز (Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH) را در بزرگ‌نمایی کم (سمت چپ) و بزرگ‌نمایی زیاد (سمت راست) نشان می‌دهد. مناطق تیره LDH‌ها و مناطق طوسی رنگ ماتریس CMC را نشان می‌دهد. بررسی TEM نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH شکل‌شناسی پیچیده را برای ذرات پخش شده LDH نشان می‌دهد. ماهیت میان‌لایه‌ای شده نانوکامپوزیت‌ها از تصاویر TEM مشخص است. چنین ذراتی همیشه تقارن ضعیفی را در منظر بلورشناسی نشان می‌دهند که تأییدکننده و توضیح‌دهنده ضعیف و پهن شدن پیک‌های با مرتبه بیشتر در طیف XRD است. نتایج TEM با XRD در توافق بوده و علت تغییر مکان پیک در الگوی XRD را برای نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH شرح می‌دهد. افزون بر ساختار میان‌لایه‌ای شده بعضی لایه‌های ورقه‌ای شده LDH هم در شکل دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، بعضی نقاط سیاه که مربوط به تجمع لایه‌های LDH است، وجود ساختارهای غیرمیان‌لایه‌ای را نیز تأیید می‌کنند. شکل فقط منطقه‌ای کوچک از تجمع لایه‌های LDH را برای Ni-Al-CMC-LDH نشان می‌دهد، در حالی که مناطق بزرگ‌تری از بخش‌های تجمع یافته در نانوکامپوزیت Mg-Al-CMC-LDH دیده می‌شود. به‌طور خلاصه می‌توان گفت، شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH از مناطق میان‌لایه‌ای شده با درجه زیاد در کنار ناحیه‌هایی با لایه‌های ورقه‌ای شده و ناحیه‌های تجمع یافته تشکیل شده است.

تجزیه گرمائزنی (TGA)

دمانگاشت‌های مربوط به Na-CMC خالص، Mg-Al-CMC-LDH و



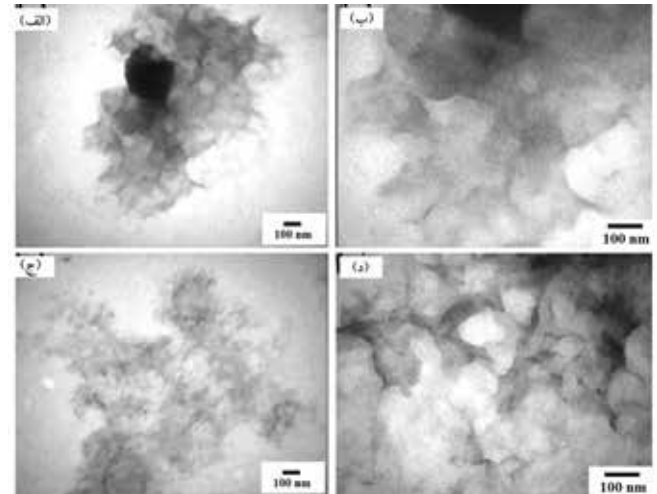
شکل ۳- الگوی XRD: (الف) Mg-Al-LDH ، (ب) Mg-Al-CMC-LDH ، (ج) Ni-Al-LDH و (د) Ni-Al-CMC-LDH .

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

می‌شود. برای هر دو نانوکامپوزیت CMC-LDH کاهش وزن در حدود ۵٪ در دمای ۲۰۰°C (مرحله اول) دیده می‌شود که مربوط به آبی است که به‌طور 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 ۲۰۰°C تا ۳۰۰°C و ۲۰۰°C تا ۳۶۰°C برای Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH مشاهده شد. این مرحله به هیدروکسیل‌زدایی از ورقه‌های 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 ۶۰۰°C با پیک‌های پیشینه تخریب در ۳۴۲°C برای Ni-Al-CMC-LDH و ۴۲۵°C برای Mg-Al-CMC-LDH به احتراق CMC‌های میان‌لایه‌ای شده مربوط می‌شود. با مقایسه پیشینه دمای تخریب CMC (۲۹۲°C) با نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH، ۳۴۲°C برای Ni-Al-CMC-LDH و ۴۲۵°C برای Mg-Al-CMC-LDH به‌وضوح مشخص می‌شود که پایداری گرمایی CMC در نانوکامپوزیت‌ها در حدود ۵۰°C و ۱۳۳°C برای Ni-Al-CMC-LDH و Mg-Al-CMC-LDH افزایش یافته است. چنین بهبودهایی برای پایداری گرمایی CMC در نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند به خواص عایق‌کنندگی و اثر سدگری یا ممانعتی لایه‌های LDH نسبت داده شود [۲۵]. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، Mg-Al-CMC-LDH پایداری گرمایی بیشتری نسبت به Ni-Al-CMC-LDH نشان می‌دهد. این موضوع را می‌توان به پایداری گرمایی بیشتر Mg-Al-LDH در مقایسه با Ni-Al-CMC-LDH نسبت داد [۲۶]. مقادیر زغال باقی‌مانده نهایی در دمای ۸۰۰°C برای Ni-Al-CMC-LDH و Na-CMC، Mg-Al-CMC-LDH به ترتیب ۹، ۳۴ و ۳۲٪ به‌دست آمد. با در نظر گرفتن مقدار حدود ۵٪ رطوبت جذب شده برای نانوکامپوزیت‌ها، درصد وزنی کربوکسی متیل سلولوز میان‌لایه‌ای شده برای Mg-Al-CMC-LDH و Ni-Al-CMC-LDH به ترتیب مقادیر ۶۱ و ۳۲٪ محاسبه شد.

خواص تورمی

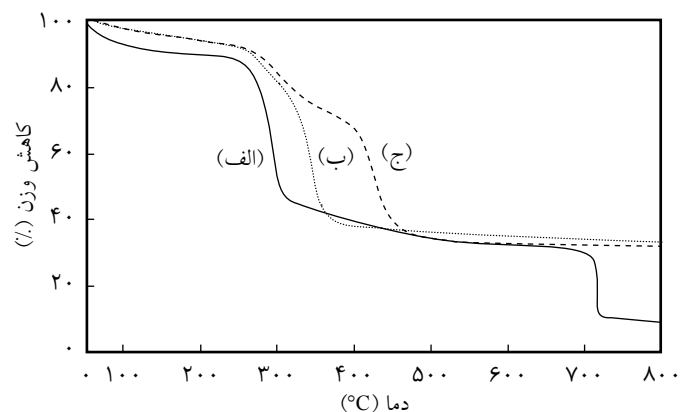
نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH به‌دلیل وجود برهم‌کنش‌های قوی الکتروستاتیکی میان لایه‌های با بار مثبت LDH و بار منفی گروه‌های CO_2^- روی زنجیرهای پلیمری CMC میان‌لایه‌ای شده محلول در آب نیستند. بنابراین، LDH‌ها به‌عنوان اتصال‌دهنده‌های عرضی معدنی در نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH عمل می‌کنند. رفتار تورمی نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH در مقادیر pH ۱۲-۲ در دمای محیط مطالعه شد (شکل ۶). همان‌طور که در شکل ۶ هم نشان داده شده است، تورم نانوکامپوزیت‌ها به‌آهستگی با افزایش pH از



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 شده‌اند. تخریب چهار مرحله‌ای برای Na-CMC مشاهده می‌شود. کاهش وزن در مقادیر دمای کمتر از ۲۰۰°C (مرحله اول، در حدود ۱۰٪) به تبخیر شدن رطوبت جذب شده مربوط است. کاهش وزن از دمای حدود ۲۰۰°C تا ۶۰۰°C، با پیشینه پیک تخریب در ۲۹۲°C (مرحله دوم، حدود ۴۴٪)، که با تخریبی ملایم ادامه می‌یابد (مرحله سوم، حدود ۱۱٪) مربوط به کربوکسیل‌زدایی و تخریب ساختار CMC و تشکیل زغال کربنی است. کاهش وزن نهایی (حدود ۲۳٪) را می‌توان به فرار بودن و اکسایش زغال و ایجاد Na_2CO_3 نسبت داد [۲۴].

همان‌طور که در شکل ۵ هم مشخص است، رفتار دمایی Na-CMC به‌طور واضح در نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH تغییر می‌کند. تخریب سه‌مرحله‌ای برای نانوکامپوزیت‌های CMC-LDH مشاهده

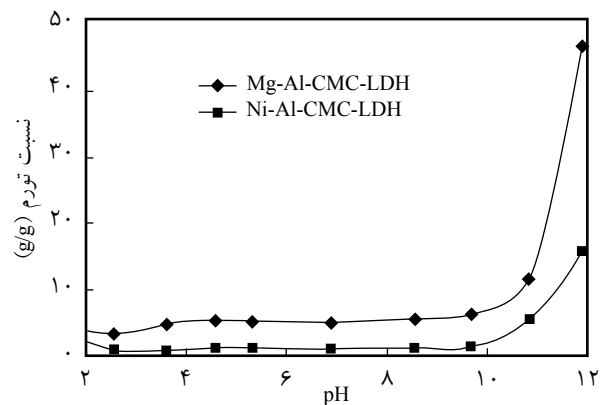


شکل ۵- دمانگاشت‌های: (الف) Na-CMC خالص، (ب) Mg-Al-CMC-LDH و (ج) Ni-Al-CMC-LDH

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 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 این وجود، تورم نانوکامپوزیت های تهیه شده به شدت در pH های بیش از 10 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

- 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.
- Pavlidou S. and Papaspyrides CD., A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119-1198, 2008.
- 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.
- 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.
- Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P., and Ariga K., Advances in Biomimetic and Nanostructured Biohybrid Materials, *Adv. Mater.*, **22**, 323-336, 2010.
- 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 Hydrotalcite-Like Anionic Clay Composite Systems: Synthesis, Characterization and Application Studies, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **158**, 241-246, 2012.
 10. Gorrasi 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 Carboxymethylcellulose 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 Razaavi-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 GQM., Surface Charging of Layered Double Hydroxides During Dynamic Interactions of Anions at the Interfaces, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **326**, 522-529, 2008.