

key words

Chitosan
acrylic-acid
Nanohydrogel, Nanosilver
Water-Uptake

Water Uptake Improvement in Hygiene Papers by NanoHydrogel Prepared from Chitosan/Nano silver/ PolyAcrylic Acid Composite

Abdollah Aabedi bafraajerd¹, Hossein Jalali Torshizi^{*2}, Reza
Shidpoor³.

1. M.Sc. Graduated. Faculty of New Technologies Eng., Shahid Beheshti University, Iran.
2. Assist. Prof., Faculty of New Technologies Eng., Shahid Beheshti University, Iran.
3. Assist. Prof., Faculty of Materials and Industry Eng. Babol Noshirvani University of Technology.

Abstract

Research Subject: Superabsorbent hydrogel is a three-dimensional hydrophilic polymer that can absorb and store large amounts of water and aqueous solutions. Among various polymers, the chitosan as a biodegradable and non-toxic polymer has been widely used to fabricate superabsorbent hydrogels. In this research, a nanohydrogel composed of chitosan, acrylic acid as water absorbent with/without silver nanoparticles was synthesized by radical polymerization and the hydrogels coated on paper surfaces. Then the hydrogels and its coated papers water uptakes were measured.

Research Approach: Swelling properties of chitosan/Nano silver/ acrylic acid hydrogel were studied and then this hydrogel was treated under ultra-sonication. Finally, this hydrogel was coated on paper samples with 1.5, 1, 0 and 2 w % of hydrogels. FTIR spectroscopy was used to determine the functional groups and dynamic light scattering method (DLS) was applied to identify the size of hydrogel's nano and micro particles

Main Results: The images of scanning electron microscopy (SEM) showed a hydrogel coating layer on paper and water uptake tests revealed that adding 1.5 w% of nano hydrogels to the paper surface increased its water absorption from to %95.5 compared to the blank (%64.3). Particles with dimension of 100-50 nm were observed in DLS monographs and FTIR spectra approved the functional groups in hydrogels. Other worthwhile fact was that that the addition of silver nanoparticles effectively facilitated the formation of a three-dimensional hydrogel structure and increased the water swelling in nanohydrogel from 130 ± 10 g / g to 232 ± 7 g / g.

*To whom correspondence should be addressed:

Email: H_Jalali@sbu.ac.ir

پژوهش‌های کاربردی مهندسی پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال سوم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۳۹۸، صفحه ۶۰-۵۱

کلمات کلیدی

کیتوسان
آکرلیک اسید
نانونقره
نانوهیدروژل
جذب آب

افزایش قابلیت جذب آب کاغذهای بهداشتی با استفاده از نانوهیدروژل کیتوسان/نانونقره/پلی آکرلیک اسید

عبداله عابدی بفرآورد^۱، حسین جلالی ترشیزی^{۲*}، رضا شیدپور^۳

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی
۲. استادیار، دانشکده مهندسی فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، صندوق پستی: ۴۷۸۱۵۱۶۸
۳. استادیار، دانشکده مهندسی مواد و صنایع، دانشگاه صنعتی بابل نوشیروانی،
کد پستی ۷۱۱۶۷-۴۷۱۴۸

چکیده

هیدروژل ابرجاذب، پلیمری آب دوست با شبکه سه بعدی است که قابلیت جذب و نگه داری مقادیر زیاد آب و محلول های آبی را دارد. از طرفی کیتوسان به عنوان پلیمری زیست تخریب پذیر و غیرسمی با وزن مولکولی بالا به طور گسترده ای در ساخت هیدروژل های ابرجاذب استفاده شده است. در طی این پژوهش، از طریق سنتز بسپارش رادیکالی نانوهیدروژلی از کیتوسان به همراه آکرلیک اسید، به عنوان مونومر جاذب آب و نانوذرات نقره چگونگی و تأثیر افزودن نانوذرات نقره بر ویژگی جذب آب نانوهیدروژل و نیز تأثیر اندودسازی کاغذ با نانوهیدروژل ها بر جذب آب کاغذ بررسی شد.

هیدروژل های کیتوسان-آکرلیک اسید واجد و فاقد نانونقره با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی ساخته شد و پس از آن نانوهیدروژل های مزبور با استفاده از روش فراصوت تهیه شد. نانوهیدروژل های ساخته شده با درصدهای ۰، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد بر سطح نمونه های کاغذ تیمار شد. جهت تعیین گروه های عاملی از آزمون طیف سنجی مادون قرمز FTIR و همچنین برای تعیین اندازه ذرات از روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS) استفاده شد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پوشش هیدروژل بر سطح کاغذ را نشان داده و آزمون های جذب آب اثبات کرد که با افزودن نانوهیدروژل بر سطح کاغذ میزان جذب آب از ۶۴/۳٪ در نمونه شاهد به ۹۵/۵٪ در نمونه کاغذی اندودشده با ۱/۵ درصد هیدروژل، افزایش یافت. در آزمون DLS اندازه ذرات بین ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر نیز مشاهده شد و آزمون FTIR گروه های عاملی موجود در نانوهیدروژل را تأیید کرد. در نهایت نشان داده شد که افزودن نانوذرات نقره، کمک موثری به تشکیل ساختار سه بعدی هیدروژل کرده و خاصیت جذب آب را در نانوهیدروژل از $10 \pm g/g$ به $130 \pm 7 g/g$ افزایش داد.

*مسئول مکاتبات:

Email: H_Jalali@sbu.ac.ir

مقدمه

هیدروژل ابرجاذب، پلیمری آب دوست با شبکه سه بعدی است که قابلیت جذب و نگه داری مقادیر زیادی آب و محلول های آبی را دارد، حتی اگر تحت فشار باشد. ابرجاذب، شبکه پلیمری به شدت آب دوستی است که در آب به شدت متورم می شود، اما به دلیل وجود تعداد اندکی پیوندهای عرضی، حل نمی شود. بنابراین ابرجاذب، پلیمری با اتصالات عرضی است که گروه های عاملی آب-دوست (مانند OH ، NH_2 ، COOH ، SO_3H ، COONa) نیز دارد. بنابراین برخلاف هیدروژل های معمولی، مقادیر فوق العاده زیادی آب را جذب می کند [۵-۱]. به طور کلی، پلیمر ابرجاذب (ابر جاذب ها) به ماده پلیمری خشک و به طور معمول شکر مانند با توانایی جذب محلول آبی به میزان چندین برابر وزن خود (به عنوان مثال ۱۰۰-۱۰ برابر) با قابلیت نگه داری آن در خود اطلاق می شود [۵]. با توجه به خصوصیات منحصر به فرد پلیمرهای ابرجاذب، استفاده از آن ها به طور پیوسته در حال افزایش و کاربرد آن ها نیز در حال رشد است که از جمله کاربرد در محصولات بهداشتی (عمدتاً پوشک ها و دستمال های یک بار مصرف)، و کاربردهای زیستی، کشاورزی و باغبانی (به عنوان مثال حفظ آب در خاک و کنترل پخش مواد شیمیایی کشاورزی)، تصفیه فاضلاب، سامانه رهایش دارویی، پدهای جاذب و زمینه های خاص دیگر [۶]. کیتوسان دارای یک گروه آمین آزاد بوده که به واسطه حذف گروه استیل از ساختار کیتین، مفیدتر و کارآمدتر از آن است. کیتوسان پلیمری زیست تخریب پذیر و غیرسمی با وزن مولکولی بالا و فراوان ترین زیست پلیمر پس از سلولز و لیگنین است. این ماده از جمله مواد پلیمری تجدیدپذیر برای گستره کاربردی وسیع در صنایع دارویی و زیست پزشکی برای بی اثر کردن آنزیم است. کیتوسان برای تصفیه فاضلاب های شیمیایی و صنایع غذایی و نیز در فرمول بندی های غذایی به عنوان عامل اتصال دهنده، ژل ساز، ضخیم ساز و تثبیت کننده مورد استفاده قرار می گیرد [۷]. کیتوسان ماده مشتق شده از کیتین است. تعداد گروه های استیل موجود بر زنجیره پلیمر، تفاوت بین این دو پلیمر را مشخص می کند. به طور قراردادی وجود ۵۰ درصد گروه های آمیدی به عنوان مرز بین کیتین و کیتوسان در نظر گرفته می شود. یعنی پلیمر با درجه استیل زدای Degree of Deacetylation (DD) یا (DD) کم تر از ۵۰ درصد را کیتین و DD بیش از ۵۰ درصد را کیتوسان می نامند. از این رو کیتوسان به دلیل وجود گروه های آمین آزاد در طول زنجیره پلیمر و توانایی تشکیل کلیلت و حلالیت خوب در اسیدهای ضعیفی چون اسیداستیک، جایگاه مناسبی را در بین پلی ساکاریدها به خود اختصاص داده است [۸]. با توجه به زیست سازگاری و

زیست تخریب پذیری کیتوسان و مشتقات آن، به طور گسترده در ساخت مواد زیست پزشکی، آنزیم و بی حرکت سازی سلول، به ویژه برای رهایش دارویی مورد استفاده قرار می گیرد. به دلیل اینکه کیتوسان به راحتی در محلول های اسیدی حل می شود، اتصال عرضی [Cross linking] کیتوسان به شکل شبکه ای، تنها روش تهیه هیدروژل های کیتوسان است. وقتی یک مونومر آنیونی مانند آکرلیک اسید به کیتوسان (در حضور یک مونومر عامل اتصال عرضی) پیوندزده می شود، هیدروژل آب دوست حاوی هر دو بارهای کاتیونی و آنیونی تهیه می شود. بنابراین، با قرار گیری گروه های آنیونی (COO^-) در هیدروژل کیتوسانی مزبور، هیدروژلی با توانایی تورم در pH های مختلف تهیه می شود [۹]. پلی آکرلیک اسید ابرجاذب تجاری و غیرسمی و حساس به pH و درجه حرارت است که به طور معمول در pH های بیشتر از ۵، رفتار تورمی را نشان می دهد [۱۰].

کاغذهای بهداشتی، شامل گستره وسیعی از فرآورده های سلولزی است که از کاغذهایی با وزن پایه کم، خشک و ریزکنگره ای شده (کرپ دار) و یا فاقد ریزکنگره (بدون کرپ) و عمدتاً از الیاف طبیعی تولید می شوند. منشأ الیاف ممکن است از نوع دست اول (بکر) یا بازیافتی باشد. جذب زیاد انرژی کششی، انعطاف پذیری خوب، نرمی سطح، چگالی حجمی بسیار کم و توانایی زیاد جذب مایعات از ویژگی های مورد انتظار در این نوع کاغذها است. تأمین جذب بالای سیال در فرآورده های بهداشتی، از طریق به کاربردن هیدروژل ها میسر است که ابرجاذب بودن هیدروژل، بر ظرفیت جذب فرآورده سلولزی می افزاید [۱۱]. اصلاح سطح کاغذ با روش های شیمیایی و مکانیکی به منظور کنترل جذب رطوبت در انواع کاغذ انجام می شود [۱۲]. اندود کردن سطحی کاغذ با هیدروژل علاوه بر عدم مداخله هیدروژل در فرایند ساخت متداول کاغذ در محیط آبی، تسریع و بهبود جذب آب به واسطه حفظ حداکثری هیدروژل بر سطح کاغذ و نیز دسترسی سریع به سطح تماس خیس، بویژه در مقیاس نانو هیدروژل به دلیل سطح ویژه بسیار زیادتر را موجب می شود [۱۳]. در حالیکه پلیمرهای متداول کاغذسازی همچون نشاسته فاقد چنین نقشی می باشند. در این پژوهش سعی شد تا از طریق سنتز نانو هیدروژلی مرکب از کیتوسان به عنوان زیست پلیمر شناخته شده ایجاد مقاومت خشک و تر کاغذ، به همراه آکرلیک اسید به عنوان زیست پلیمر جاذب آب؛ چگونگی و گستره تأثیر آن بر ویژگی های متنوع فرآورده های بهداشتی کنترل و رصد شود. بنابراین، در راستای بهبود فرآورده های سلولزی و حرکت به سمت فرآورده هایی کاملاً سبز، هم از حیث فرایند و نیز مواد بکاررفته، سنتز نانو هیدروژل پلیمری

استفاده شد. تهیه ریزنگاره از ضخامت کاغذها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی [Scanning Electron Microscope] یا (SEM) مدل HITACHI صورت گرفت.

روش ها

سنتز هیدروژل های کیتوسان-آکرلیک اسید و کیتوسان-آکرلیک اسید به همراه نانوقره: سنتز هیدروژل های مبتنی بر کیتوسان-آکرلیک اسید بر اساس روش Spagnol و همکاران (۲۰۱۲) صورت گرفت. بدین منظور میزان ۰/۱۵ گرم اتصال دهنده عرضی [Cross Linker] نوع NMBA به محلول حاوی ۰/۰۱ گرم کیتوسان و ۰/۴۹ گرم آکرلیک اسید در حجم ۱۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده و تا ۵۰ °C حرارت داده شد. سپس ۰/۰۱ گرم پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر [Initiator] به محلول افزوده شد. در سنتز هیدروژل های حاوی نانوقره، در این مرحله میزان ۲/۵ میلی لیتر نانوقره با غلظت ۴۰۰۰ ppm به محلول افزوده شد. سپس دما به ۶۰ °C افزایش یافته و در حالت همزدن به مدت ۲ ساعت حفظ شد. سپس محلول هیدروژل توسط تیتراسیون با محلول NaOH یک مولار خنثی شده و در نهایت در دمای ۸۰ °C به مدت ۲۴ ساعت در کوره خشک شد [۱۴].

تهیه نانوهیدروژل از هیدروژل های کیتوسان-آکرلیک اسید و کیتوسان-آکرلیک اسید-نانوقره: به منظور

واجد اتصالات عرضی که بتواند اهداف و وظایف فراورده های بهداشتی را تأمین کند، حائز توجه و انتظار است. چراکه گروه های عاملی فراوان آب دوست هیدروکسیلی و آمینی در کیتوسان، استعداد بالایی برای جذب آب و نیز پیوندیابی عرضی را دارا هستند.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات: کیتوسان با وزن مولکولی متوسط (۳۱۰-۱۹۰ کیلودالتون) و میزان استیل زدایی ۷۵-۸۵٪ از شرکت Sigma-Aldrich، آکرلیک اسید از شرکت Merck، و (NMBA) یا -N,N' Methylenebisacrylamid و پتاسیم پرسولفات (K₂S₂O₈) از شرکت شیمی پژوهش آسیا تهیه شد. کاغذ با گراماژ (۷۰ g/m²)، روشنایی ۹۷/۶٪، ماتی ۹۱/۵٪، رطوبت ۴/۲٪ و خاکستر ۱۹٪ از کارخانه کاغذسازی تبریز-امیرآباد مازندران تهیه شد. برای تبدیل هیدروژل به نانوهیدروژل از دستگاه همگن ساز فراصوت مدل MISONIX استفاده شد و توسط دستگاه پراکنش نور پویا [Dynamic light Scattering] یا (DLS) مدل Nanophox 90-246V و دامنه اندازه گیری ۱-۱۰۰۰۰ نانومتر، محدوده اندازه ذرات مشخص شد. همچنین مقدار مشخصی از نمونه های هیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید و کاغذهای شاهد و تیمار شده با نانوهیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید، به همراه برومید پتاسیم به نسبت ۱ به ۱۰۰ مخلوط و پس

جدول ۱ شرایط تبدیل هیدروژل ها به نانوهیدروژل توسط نیروی فراصوت

Table 1: Ultra sonication parameters toward hydrogel conversion to nano scale.

Treatment code	Replication	Time (min)	Frequency (KHz)
CAH1	2	10	40
CAH2	3	10	40
CAH3	3	10	50
CAH4	2	10	60
CAH5	2	10	70
CAH6	2	10	80
CAH7	2	10	90
Nano silver	2	10	70

تبدیل هیدروژل به نانوهیدروژل، پس از متورم سازی هیدروژل های تهیه شده در مدت زمان ۲۴ ساعت درون آب مقطر، از دستگاه همگن ساز فراصوت [Ultrasonic Homogenizer] مدل MISONIX به صورت دو دوره ۱۰ دقیقه ای با فرکانس ۷۰ kHz تحت اعمال تنش های مکانیکی قرار گرفت. شایان گفتن است که برای مقایسه نانوهیدروژل های تولیدی، تعداد ۷ تیمار

از تهیه قرص توسط دستگاه مدل Perkin-100 Elmer Precisely تحلیل شد. مقدار جذب نمونه ها با وضوح ۴ cm⁻¹ تعیین و در کل برای هر نمونه ۱۶ اسکن صورت پذیرفت. همچنین کلیه اندازه گیری ها در دامنه فرکانس ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ صورت گرفت. از کنش گاه، هم زن مکانیکی، آن خشک کن مدل آراد، ترازو با دقت ۰/۰۰۱ گرم و pH متر مدل Sartorius

درصد جذب آب کاغذ آندودشده: درصد جذب آب طبق استاندارد ISIRI 2421 اندازه گیری شد. طبق این روش نمونه هایی با ابعاد ۷۵×۷۵ میلی متر برش و توزین شده و به مدت ۲ دقیقه در آب مقطر با دمای (۲۰±۲) درجه سانتی گراد قرار داده شد. پس از خارج ساختن آزمون و اتصال آن به نوار کاغذ مرطوب به ابعاد ۳ میلی متر در ۴۰ میلی متر، از گوشه مقابل آن از بالای بشر به صورت بادکنک دنباله دار به مدت ۳۰ دقیقه آویزان می شود (شکل ۱). پس از جدا کردن دنباله، آزمون کاغذی درون شیشه ساعت دارای وزن مشخص توزین گشته و جرم آزمون اندازه گیری و درصد جذب آب طبق فرمول زیر محاسبه شد:

رابطه (۲)

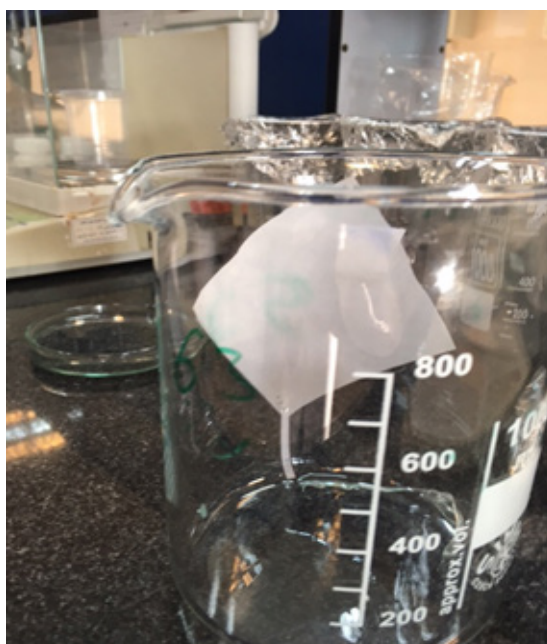
$$\text{درصد جذب آب} = \frac{\text{جرم اولیه آزمون} - \text{جرم ثانویه آزمون}}{\text{جرم اولیه آزمون}} \times 100$$

فراصوت دیگر نیز مطابق جدول ۱ بر هیدروژل های تهیه شده اعمال شد. در تیمارهای با زمان پایین و شدت فرکانس پایین، تغییری در شکل ظاهری نمونه ها مشاهده نشد (مانند CAH1 و CAH2)، ولی با افزایش زمان و شدت فرکانس؛ رنگ نمونه ها به تیرگی گرائید (CAH7). شرایط تولید نمونه های نانوهیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید از هیدروژل های سنتز شده در جدول ۱ آمده است.

اندودسازی نانوهیدروژل ها بر سطح کاغذ:

حجم های ۵، ۷/۵ و ۱۰ میلی لیتر آب مقطر و نیز به ترتیب محلول نانوهیدروژل حاوی ۱، ۱/۵ و ۲ درصد جرم کاغذ، به صورت سطحی بر کاغذ اعمال شده و پس از خشک کردن کاغذ تیمار شده در ۷۰ °C و به صورت مقید (برای ممانعت از چروک و هم کشیدگی)، در کیسه های زیپ دار نگه داری شد.

اندازه گیری تورم تعادلی هیدروژل: میزان ۰/۱ گرم پودر بسیار نرم هیدروژل های کیتوسان-آکرلیک اسید (واجد یا فاقد نانونقره) به درون کیسه چای از



شکل ۱ آزمون درصد جذب آب

Fig. 1. Water absorption test of paper.

نتایج و بحث

بررسی نتایج طیف سنجی فروسرخ FTIR نمونه هیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید: نتایج طیف های به دست آمده در شکل ۲، گروه های عاملی موجود در هیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید (۲-الف) و کاغذ آندودشده با هیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید را نشان می دهد. طیف FTIR کیتوسان دارای جذب در ۳۴۵۳، ۲۸۸۳، ۱۶۵۸، ۱۵۹۷، ۱۳۷۷، ۱۱۵۶ و ۱۰۸۳ cm^{-1} بوده که به ترتیب به ارتعاش کششی گروه های NH_2 و

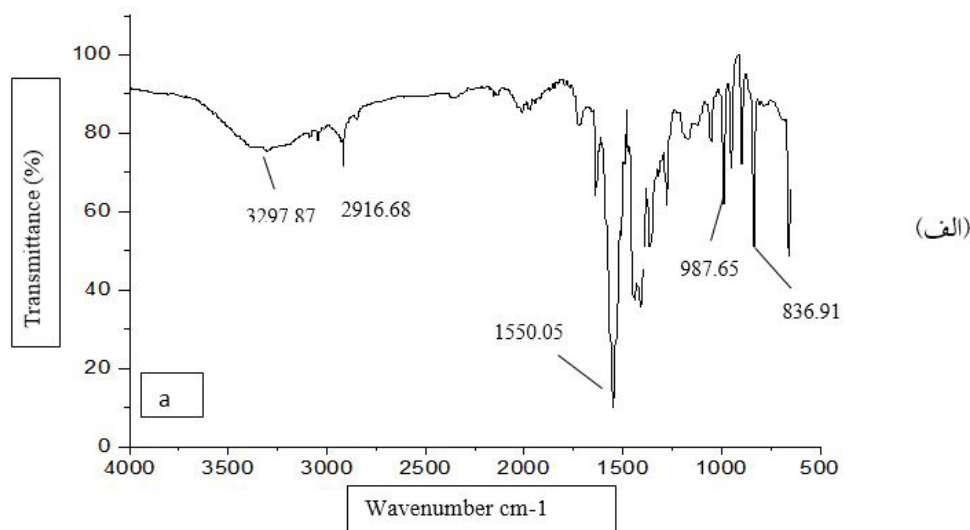
قبل توزین شده منتقل و در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۲ و ۲۴ ساعت در دمای اتاق غوطه ور شد. سپس حدود ۱۰ دقیقه به کیسه چای حاوی ژل متورم تعادلی، فرصت داده شد تا آب اضافی را زه کش کند. سپس کیسه چای برای تعیین وزن ژل متورم توزین شد. جذب [Absorbency] (تورم تعادلی) [Equilibrium Swelling] با استفاده از معادله زیر محاسبه شد [۹]:

$$\text{رابطه (۱)} = \frac{\text{وزن نمونه خشک} - \text{وزن نمونه متورم شده در آب}}{\text{وزن نمونه خشک}} = \text{تورم تعادلی هیدروژل}$$

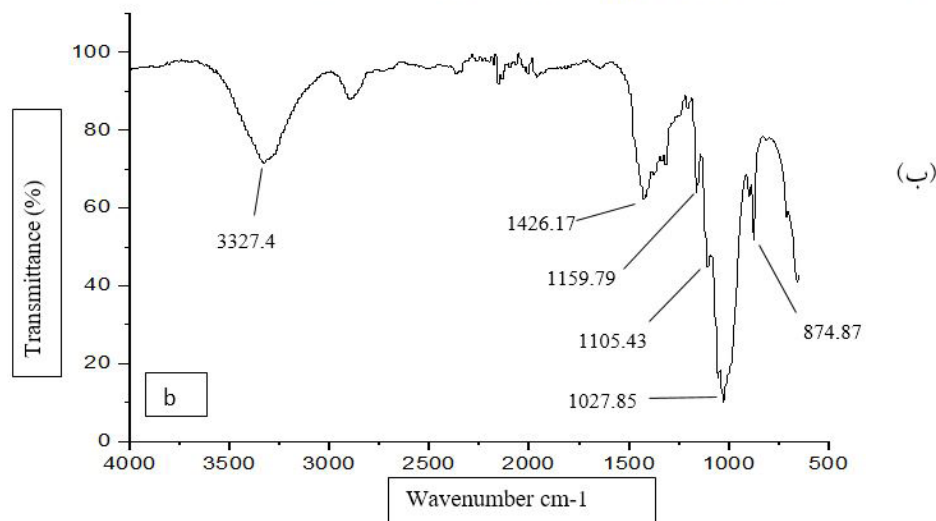
پلی آکرلیک اسید و کیتوسان و ارتعاش خمشی N-H است. در نمونه های هیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید سنتز شده در این پژوهش، طیف FTIR (شکل ۲-الف) نشان می دهد که قله های جذب، عمدتاً در ناحیه ۳۲۹۷، ۲۹۱۷، ۱۵۵۰، ۱۳۷۰، ۹۸۸ و ۸۳۷ cm^{-1} صورت می گیرد که به ترتیب ناشی از جذب به دلیل ارتعاش کششی گروه های NH_2 و OH ، ارتعاش کششی C-H ، ارتعاش کششی C=O ، ارتعاش کششی C-N ، ارتعاش خمشی مربوط به پیوند قوی C-H است. بررسی طیف FTIR کاغذ اندود شده با هیدروژل

OH ، ارتعاش کششی C-H ، ارتعاش کششی C=O ، ارتعاش خمشی N-H ، ارتعاش کششی C-N ، ارتعاش کششی نامتقارن O-C-O در حلقه پیرانوز [Pyranose Ring]، ارتعاش کششی C-OH گروه استری نسبت داده می شود. از طرفی طیف FTIR آکرلیک اسید شامل جذب در نواحی ۳۰۶۷، ۱۷۰۴، ۱۶۲۶ و 1435 cm^{-1} است که به ترتیب به ارتعاش کششی C=C ، C=O ، OH و ارتعاش خمشی نامتقارن C-H مربوط می شود [۹]. پس از سنتز کامپوزیت کیتوسان-پلی آکرلیک اسید برخی از قله های جذب در ۳۰۶۷، ۱۷۰۴، ۱۵۹۷،

هیدروژل کایتوزان - آکرلیک اسید



کاغذ اندود شده با نانوهیدروژل کایتوزان - آکرلیک اسید



شکل ۲. طیف فرورسرخ FTIR (الف) نانوهیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید و (ب) کاغذ اندود شده با نانوهیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید.

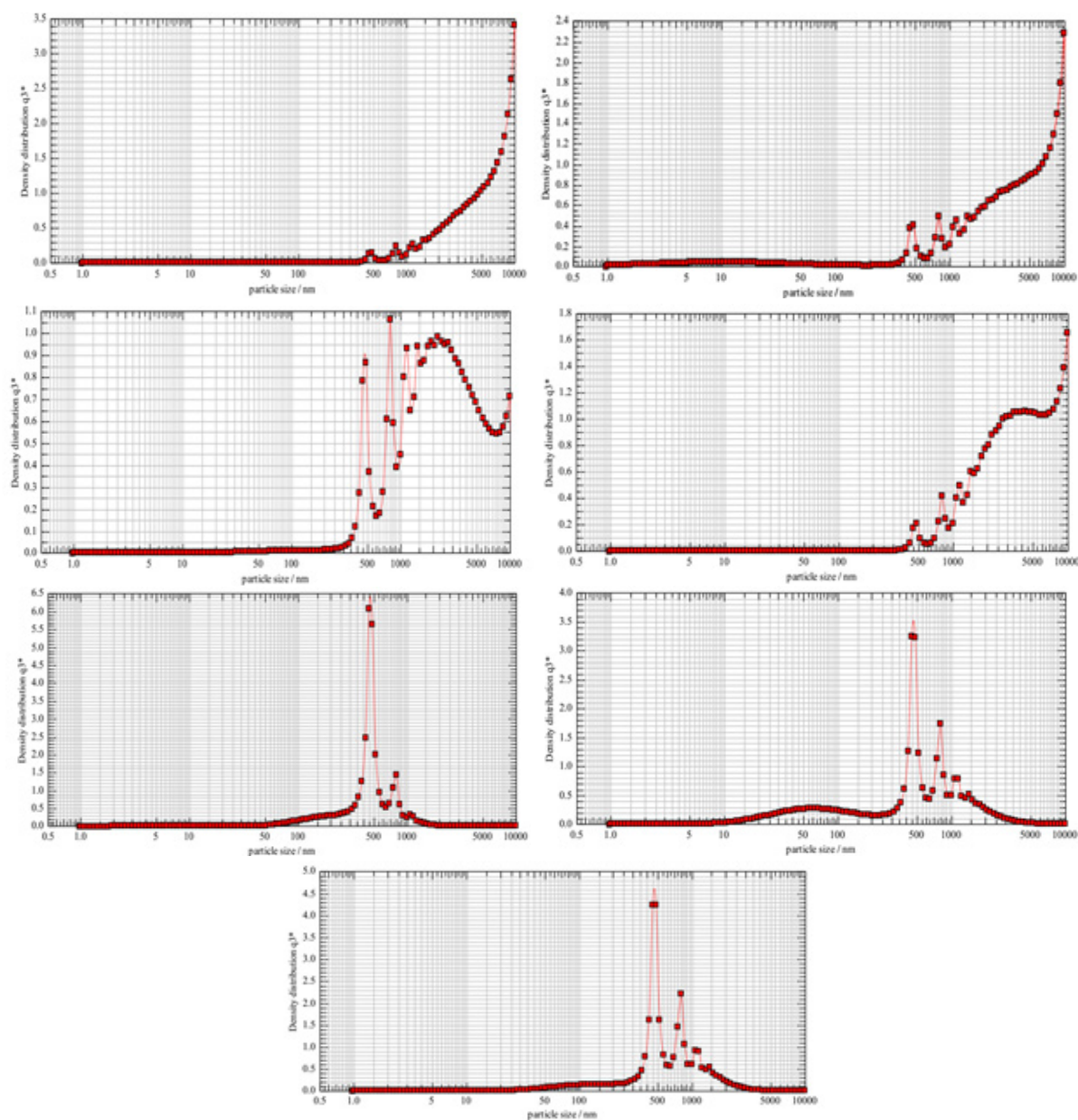
Fig. 2. FTIR spectra of chitosan/acrylic acid nano hydrogel (a) and its coated paper (b).

کیتوسان-آکرلیک اسید (شکل ۲-ب) تفاوت هایی را با هیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید نشان می دهد. همان طور که دیده می شود، قله های محدوده

1435 ، 1377 ، 1083 cm^{-1} ناپدید شده و برخی قله های جدید در 3461 ، 1720 و 1547 cm^{-1} ظاهر می شوند که به ترتیب ناشی از حضور آب و گروه کربوکسیل

بررسی نتایج آزمون پراکندگی دینامیکی نور (DLS): هر یک از نمونه های نانوهیدروژل تولیدشده طبق شرایط جدول ۱، توسط دستگاه پراکندگی دینامیک نور که آزمونی رایج برای اندازه گیری اندازه نانوذرات پلیمری پراکنده در محیط های کلئیدی است، مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی نمودارهای DLS موجود در شکل ۳ که محور افقی اندازه ذرات و محور عمودی فراوانی تعداد ذرات را نشان می دهد، مشاهده می شود که نمونه های هیدروژل کیتوسان-آکریلیک اسید فراصوت شده با شرایط ۱۰ دقیقه و ۷۰ کیلوهرتز (کد CAH5) حاوی درصد قابل توجهی از نانوذرات به اندازه ۵۰-۱۰۰ نانومتر است و به همین دلیل برای ادامه

طیف مشابهت دارند، ولی در چندین نقطه دارای تفاوت هستند؛ نظیر قله های 1550 cm^{-1} و دو قله جدید در نواحی 1028 cm^{-1} و 1426 cm^{-1} و قله پهن قوی در 3327 cm^{-1} که در طیف کاغذ اندودشده وجود دارد. این قله های جدید مشخصه الیاف کاغذند که در گزارش های قبلی ذکر شده است [۱۲]. از بین رفتن قله قوی و تیز در 1550 cm^{-1} نشان دهنده آن است که پیوند $\text{C}=\text{O}$ شکسته شده و وجود ندارد که می تواند نشان دهنده برقراری بین الیاف و هیدروژل از طریق تبدیل پیوند دوگانه به یگانه باشد.

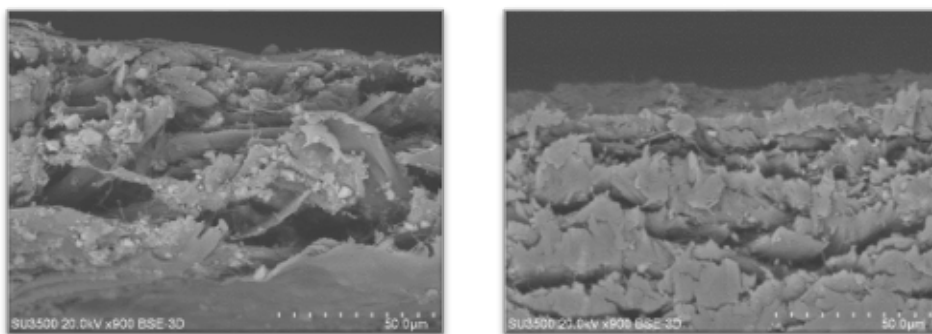


شکل ۳ نمودار توزیع اندازه ذرات نانوهیدروژل های کیتوسان-آکریلیک اسید تحت تیمار فراصوت طبق شرایط جدول ۱.
Fig. 3. Particles size distribution of Chitosan/ acrylic acid nano hydrogel prepared according to Table 1 parameters.

غیرمتخلخل را بر سطح کاغذ نشان می دهد. بنابراین تصاویر SEM نشان می دهد که پوشش دهی سطحی نانوهیدروژل کیتوسان-آکریلیک اسید بر روی کاغذ مورد آزمون صورت گرفته است. درصد جذب آب: نمونه های کاغذ آندودشده با درصدهای ۱، ۱/۵ و ۲ درصد نانوهیدروژل بر کاغذهای مورد آزمون آندود سطحی و سپس در آون ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت خشک شد. مطابق

مراحل آندود سطحی از این شرایط آماده سازی و تبدیل هیدروژل به نانوهیدروژل استفاده شد (جدول ۱).

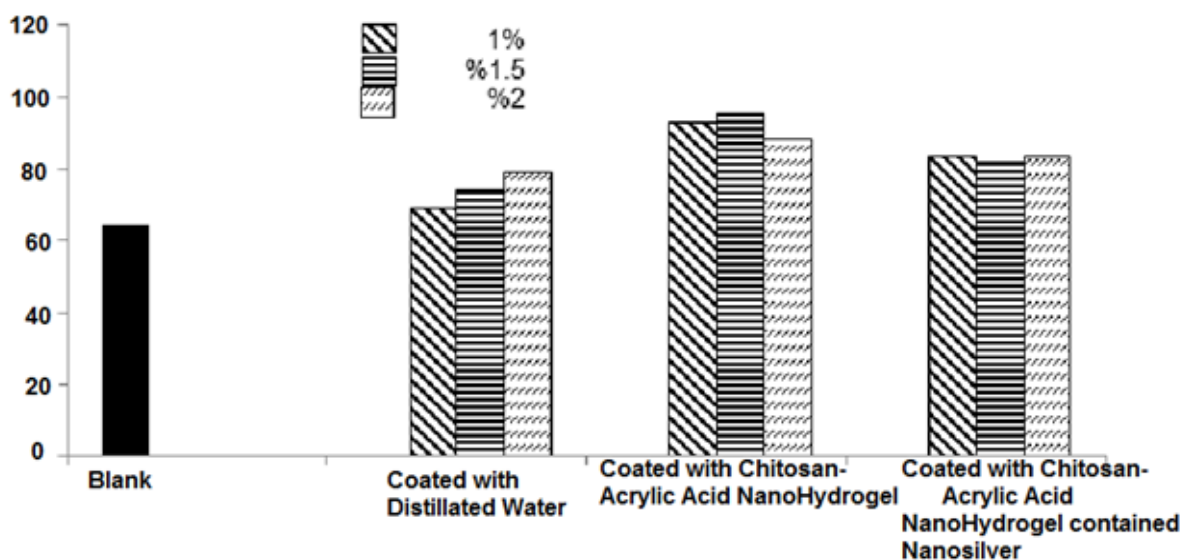
تورم تعادلی هیدروژل: با توجه به اندازه گیری تورم تعادلی مطابق رابطه ۱، مقدار جذب آب نمونه هیدروژل کیتوسان-آکریلیک اسید 130 ± 10 g/g به دست آمد.



شکل ۴ تصاویر SEM سطح کاغذها در بزرگ نمایی ۲۰۰۰ از الف) نمونه کاغذ شاهد، ب) نمونه حاوی نانوهیدروژل کیتوسان-آکریلیک اسید.
Fig. 4. SEM images (2000 X) of uncoated paper surface (a) and paper surface coated with chitosan/ acrylic acid nano hydrogel.

شکل ۵ نتایج نشان داد که درصد جذب آب از ۶۴/۳٪ در نمونه شاهد به ۹۵/۵٪ در نمونه ی کاغذ آندودشده با ۱/۵ درصد نانوهیدروژل رسید. در نتیجه با استفاده از نانوهیدروژل، جذب آب کاغذ به صورت محسوسی افزایش یافت. همچنین درصد جذب آب در کاغذهای تیمارشده با نانونقره نیز نسبت به کاغذ شاهد، افزایش را نشان داد که نمونه ۱/۵ درصد تیمار نانوهیدروژل در مقایسه

ریزساختار هیدروژل: برای مشاهده اثر کاربرد نانوهیدروژل در پوشش دهی سطحی کاغذ از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. بررسی میکروگراف های تهیه شده از راستای ضخامت کاغذهای تیمارشده (شکل ۴ ب) و مقایسه با نمونه شاهد (شکل ۴ الف)، به خوبی رسوب لایه ای متمایز از متن شبکه لیفی سلولزی به صورت توده ای پیوسته و



شکل ۵. مقایسه درصد جذب آب کاغذهای شاهد و آندودشده با نانوهیدروژل های مختلف.
Fig. 5. Water absorption of paper coated with different nano hydrogels.

طور میانگین، بالغ بر 232 ± 7 g/g شد. بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که افزودن نانونقره باعث بهبود تشکیل شبکه سه بعدی هیدروژل و متعاقباً افزایش جذب آب شد. سپس هیدروژل تولیدشده با استفاده از روش فراصوت به صورت مکانیکی از ذرات بزرگ تر به ریزتر تبدیل شد. در شرایطی که از انرژی ۷۰ کیلوهرتز در مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد، این ذرات هیدروژل به حدی ریز شدند که درصد قابل توجهی از آن ها در حدود ۲۰ درصد، به محدوده زیر ۱۰۰ نانومتر رسید. درصد و اندازه این ذرات نانوهیدروژل با استفاده از آزمون پراکندگی دینامیکی نور (DLS) به دست آمد. سپس از نانوهیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید-نانونقره به صورت اندود سطحی و به عنوان افزایش دهنده جذب آب محصولات سلولزی (نظیر دستمال های کاغذی) بر سطح کاغذ استفاده شد. نتایج نشان داد که اندود سطحی نانوهیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید-نانونقره موجب افزایش ۱۰۵ درصدی جذب آب نمونه های کاغذ اندودشده در مقایسه با کاغذ شاهد می شود.

با تیمارهای دیگر، درصد جذب آب بیشتری را نشان داد. این آزمون در چندین تکرار و شرایط یکسان انجام شد تا صحت نتیجه تأیید شود (شکل ۵).

اثر قدرت اسیدی بر جذب آب: در سنتز هیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید، مرحله خنثی سازی توسط سود یک مولار به-صورت تیتراسیون (ریختن قطره-قطره) محلول هیدروژل انجام شد که طی ساخت چندین نمونه، مقدار pH های متفاوتی به دست آمد. در pH های خنثی در محدوده ۷ تا ۹، مقدار جذب آب مطلوبی بوده؛ ولی در pH های قلیایی (۱۰ به بالا) مقدار جذب آب کاهش یافت.

نتیجه گیری

در این تحقیق ابتدا هیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید با استفاده از روش بسپارش رادیکالی با جذب آب نهایی 130 ± 10 g/g ساخته شد. پس از آن نانونقره نیز به فرایند ساخت افزوده شد و هیدروژل کیتوسان-آکرلیک اسید-نانونقره تولیدشد که ویژگی تورم در آب آن به

مراجع

- [1] Buchholz FL, and Graham AT, Modern Superabsorbent Polymer Technology, Wiley-VCH, NewYork, Ch -152 ,140 ,132 ,103-97 2 1998 ,217-187 ,176-174 ,158.
- [2] Buchholz FL, Peppas NA. (1994). Superabsorbent Polymers Science and Technology, ACS Symposium Series, 573, American Chemical society, Washington, DC; 124 ,111-99 ,97-92 ,35 ,34.
- [3] Sawut, A., Yimit, M., Sun, W., and Nurulla, I., Photopolymerisation and Characterization of Maleylatedcellulose-g-poly (Acrylic Acid) Superabsorbent Polymer. Carbohydrate Polymers, 2014 ,239-231 ,101.
- [4] Cipriano, B. H., Banik, S. J., Sharma, R., Rumore, D., Hwang, W., Briber, R. M., and Raghavan, S. R., Superabsorbent Hydrogels that are Robust and Highly Stretchable. Macromolecules, 2014 ,4452-4445 ,(13)47.
- [5] Brannon-Peppas L, and Harland RS., Absorbent Polymer Technology, Elsevier, Amsterdam, 1990 ,99 ,33 ,9.
- [6] Ferfera-Harrar, H., Aiouaz, N., Dairi, N., and Hadj-Hamou, A. S., Preparation of Chitosan-g-Poly (Acrylamide)/Montmorillonite Superabsorbent Polymer Composites: Studies on Swelling, Thermal, and Antibacterial Properties. Journal of Applied Polymer Science, 2014 ,(1)131.
- [7] Thillai Natarajan S, and Kalyanasundaram N, Ravi S., Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from Achatinodes. NaturalProducts Chemistry and Research 2017 ,281 :5.
- [8] Hudson, S.M., and Smith, C., Polysaccharide: Chitin and chitosan: Chemistry and Technology of Their Use as Structural Materials, Biopolymers from Renewable Resources, edited by Kaplan, D.L., Springer-Verlag, Newwork pp.1998 ,118-96.
- [9] Astrini, N., Anah, L., and Haryono, A., Water Absorbency of Chitosan Grafted Acrylic Acid Hydrogels. in IOP Conference Series: Materials Science And Engineering (Vol. 223, No. 1, p. 012045). IOP Publishing, 2017.
- [10] Sohail, M., Ahmad, M., Minhas, M. U., Khan, S., Khan, S., and Kousar, M., Novel Polymeric Composites Based on Carboxymethyl Chitosan and Poly (Acrylic Acid): in Vitro and in Vivo Evaluation. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2017 ,147 ,(10)28.
- [11] Md. Obaidul Haque and Md. Ibrahim H. Mondal, Cellulose-Based Hydrogel for Personal Hygiene Applications. Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels, Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series, 2016. https://doi.org/-319-3-978/10.1007-1-44_0-76573.
- [12] Elyasi, Sh. and Jalali Torshizi, H., The effect of concentration of Anionic Starch Solution in Paper Surface Sizing on Physical and Strength Properties of Recycled Paper. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, ,497-487 ,(4)7 2017.
- [13] Li, J., Zou, J., Xiao, H., He, B., Hou, X., and Qian, L. Preparation of Novel Nano-Sized Hydrogel Microcapsules via Layer-By-Layer Assembly as Delivery Vehicles for Drugs onto Hygiene Paper. Polymers 335 ,10 ,2018. <http://dx.doi.org/10.3390/polym10030335>
- [14] Spagnol, C., Rodrigues, F. H., Pereira, A. G., Fajardo, A. R., Rubira, A. F., and Muniz, E. C., Superabsorbent Hydrogel Composite Made of Cellulose Nanofibrils and Chitosan-Graft-Poly (Acrylic Acid). Carbohydrate Polymers, ,(3)87 .2012 ,2045-2038