

بررسی اثر بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر بر ایجاد اتصالات عرضی در نانوسلولز

نازنین مطیع^۱، مهدی جنوبی^{۲*}، محمدمهدی فائزی پور^۳ و اسونتا برزاکیلو^۴

۱- دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران، پست الکترونیک: mehdi.jonoobi@ut.ac.ir

۳- استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۴- استاد، گروه علوم شیمی و فناوری مواد، کامپوزیت و بایو مواد، مؤسسه پلیمر، انجمن تحقیقات ملی ایتالیا، ناپل، ایتالیا

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۷ تاریخ پذیرش: خرداد ۱۳۹۷

چکیده

در این تحقیق به بررسی ایجاد اتصالات عرضی در نانو الیاف سلولزی توسط ماده شیمیایی بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر (BDDE) به عنوان اتصال دهنده عرضی پرداخته شده و برخی خواص فیزیکی هیدروژل حاصل ارزیابی شد. زنجیره‌های پلیمری تجدیدپذیر و قابل بازیافت مورد مطالعه شامل نانوالیاف سلولزی و هیدروکسی اتیل سلولز می‌باشند. برای ایجاد اتصالات عرضی، از BDDE استفاده شد. BDDE یک ماده شیمیایی زیست تخریب پذیر است و نسبت به سایر اتصال دهنده‌های عرضی که گروه‌های عاملی با پیوند اتری دارند، به میزان قابل ملاحظه‌ای دارای سمیت کمتر است. برای بررسی اثر BDDE بر خواص فیزیکی نانوسلولز، آزمون‌های FTIR، FESEM، اندازه‌گیری قابلیت واکنش‌دهی و بررسی خواص حرارتی انجام شد. نمونه‌های با نسبت کمتر نانوسلولز به هیدروکسی اتیل سلولز به دلیل پخش شدن در آب و تشکیل اتصالات عرضی کم، در آزمون اندازه‌گیری قدرت واکنش‌دهی، نامناسب شناخته شدند. اتصال عرضی در میان نمونه‌های با مقدار کمتر نانوسلولز به خوبی ایجاد نشد. به طوری که با افزایش مقدار نانوسلولز هیدروژل‌ها مقاومت کافی در تماس با آب نشان دادند و در آب پخش نشدند. در میان نمونه‌های با مقدار بیشتر نانوسلولز، با افزایش مقدار اتصال دهنده عرضی از ۲۰٪ به ۴۰٪ جذب آب به دلیل ایجاد پیوندهای بیشتر و کاهش حضور گروه‌های هیدروکسیل در دسترس در نانوسلولزها کاهش یافت. با توجه به نتایج FTIR، اتصالات عرضی در هر دو نمونه با مقدار نانوسلولز بالا، در مقادیر مختلف BDDE به خوبی انجام شد. با افزایش مقدار BDDE پایداری حرارتی و دمای تبدیل شیشه به دلیل ایجاد پیوندهای عرضی مناسب در بین الیاف و تشکیل ساختار قوی‌تر و پایداری بیشتر افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: اتصال دهنده عرضی، بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر، نانوسلولز، واکنش‌دهی، ویژگی‌های حرارتی، هیدروژل.

مقدمه

اتصال عرضی، فرایند تشکیل شبکه سه‌بعدی توسط اتصال زنجیره‌های پلیمری با ایجاد پیوندهای کووالانسی یا غیرکووالانسی است که به دو دسته شیمیایی و فیزیکی تقسیم می‌شود. شبکه‌های با اتصال عرضی شیمیایی اتصالات دائمی دارند، در حالی که شبکه‌های فیزیکی دارای اتصالات گذرا

هستند. اتصال عرضی شیمیایی از پیوند کووالانسی بین زنجیره‌های پلیمری توسط اشعه، ولکانیزاسیون گوگرد یا واکنش‌های شیمیایی حاصل می‌شود؛ در حالی که اتصال عرضی فیزیکی ناشی از پیوندهای غیرکووالانسی مانند واکنش‌های یونی، پیوندهای هیدروژنی و واکنش‌های آب‌گریزی است (Ahmed, 2015; Azeredo & Waldron, 2016). به‌طور کلی

توانایی آن در ایجاد پیوند عرضی، به واکنش پذیری گروه‌های اپوکسی موجود در دو انتهای مولکول نسبت داده می‌شود. BDDE معمولاً برای پیوند عرضی پلی‌ساکاریدها و پلی‌آمین-ساکاریدها از طریق گروه‌های هیدروکسیل و آمینو واکنش‌پذیر استفاده می‌شود (Liu *et al.*, 2016). Subramanian و همکاران (۲۰۰۵) به منظور اصلاح ویژگی‌های مکانیکی داربست‌های بر پایه کایتوسان، از BDDE به عنوان اتصال‌دهنده عرضی استفاده کردند. پیوندهای عرضی در بستر کایتوسان از طریق واکنش BDDE با گروه‌های NH₂ کایتوسان ایجاد گردید. در پژوهشی دیگر، اتصالات عرضی کیتوسان با BDDE به دنبال واکنش با لیگاند‌های مصنوعی برای پیوند انتخابی آلومین سرم انسان انجام شد. همچنین در پژوهشی که توسط Tripathi و همکاران (۲۰۱۱) انجام شد، به منظور از بین بردن نقاط ضعف دکستران از جمله اندازه بزرگ ذرات، ظرفیت بافری ضعیف و دسترس‌پذیری ناکافی گروه‌های عاملی برای پیوند با DNA، ابتدا پیوندهای عرضی در دکستران توسط BDDE ایجاد شد؛ سپس برای ایجاد عملکرد آلدیدی، اکسیداسیون انجام گردید و متعاقباً از نانوذرات حاصل، به دلیل تشکیل پیوند با پلی‌اتیلن‌ایمین، نانوکامپوزیت‌های با خواص بهبود یافته برای پیوند با DNA به دست آمد. Yang و همکاران (۲۰۱۶) با ایجاد پیوند عرضی در اسید هیالورونیک (HA) توسط BDDE اقدام به ساخت هیدروژل اسید هیالورونیک کردند که می‌تواند به عنوان داربست تریقی برای بازسازی بافت‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

از مهمترین کاربردهای اتصال‌دهنده‌های عرضی، استفاده از آنها در تهیه هیدروژل‌ها است. محققان هیدروژل‌ها را به روش‌های مختلفی تعریف کرده‌اند؛ از رایج‌ترین تعاریف این است که هیدروژل یک شبکه پلیمری با اتصالات عرضی و قدرت بالای جذب آب است که توسط واکنش ساده یک یا چند مونومر تهیه می‌شود. تعریف دیگر این است که هیدروژل یک ماده پلیمری است که توانایی جذب و نگهداری مقدار قابل توجهی از آب را در ساختار خود دارد؛ اما در آب حل نمی‌شود (Ahmed, 2015). هیدروژل‌ها در ۵۰ سال اخیر توجه قابل ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده‌اند.

اتصال‌دهنده‌ها کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های بهبود ویژگی‌های مکانیکی (Dzulkifli *et al.*, 2015)، تهیه هیدروژل‌ها و سوپرژادها (Geng, 2018; Zhang *et al.*, 2018)، تولید فیلم و پوشاننده‌ها در صنایع بسته‌بندی (Azeredo & Waldron, 2016) دارند.

زنجیره‌های پلیمری که توسط این اتصال‌دهنده‌ها پیوند می‌شوند شامل پلیمرهای طبیعی یا مصنوعی هستند. پلیمرهای طبیعی شامل پروتئین‌هایی مانند کلاژن و ژلاتین و پلی-ساکاریدها مانند سلولز، نشاسته، آلژینات و آگاروز هستند. پلیمرهای مصنوعی به‌طور سنتی با استفاده از روش‌های پلیمریزاسیون شیمیایی تهیه می‌شوند (Ahmed, 2015). پلی‌ساکاریدها از جمله پلیمرهای طبیعی بسیار پرکاربرد در صنایع مختلف می‌باشند. در میان پلی‌ساکاریدها، سلولز فراوان‌ترین پلیمر بر روی کره زمین است. سلولز یک ماده خام پلیمری تقریباً پایان‌ناپذیر با خواص و ساختار جذاب است. امروزه منابع تجدیدپذیر و قابل بازیافت توجه زیادی را به دلیل اهمیت بالای آنها در حفاظت محیط‌زیست و توسعه پایدار به خود جلب کرده‌اند. سلولز دوست‌دار محیط‌زیست و زیست سازگار است (Gupta *et al.*, 2013). قیمت پایین و سازگاری این مواد با محیط‌زیست موجب سنتز محصولات سلولزی با کاربردهای گسترده شده است (Carrick *et al.*, 2013). با تبدیل سلولز به مقیاس نانو و دستیابی به فعالیت شیمیایی سطحی بالا به دلیل گروه‌های هیدروکسیل سطحی زیاد و همچنین ضریب لاغری بالا، مطلوبیت این پلیمر دوچندان می‌شود. اتصال عرضی میان الیاف سلولزی برای دستیابی به گستره وسیعی از کاربردها و تولید محصولات متنوع استفاده شده است (Lu *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2015). برای این منظور از انواع مختلف اتصال‌دهنده عرضی استفاده می‌شود. یکی از اتصال‌دهنده‌های عرضی مناسب پلی‌ساکاریدها، بوتان دیول دی‌گلیسیدیل اتر (BDDE) است.

BDDE یک ماده شیمیایی زیست‌تخریب‌پذیر است و نسبت به سایر اتصال‌دهنده‌های عرضی که گروه‌های عاملی با پیوند اتری دارند، به میزان قابل ملاحظه‌ای دارای سمیت کمتر است. BDDE یک اتصال‌دهنده با دو عامل اپوکساید است و

WEIDMANN سوئیس تهیه گردید. هیدروکسی اتیل سلولز با وزن مولکولی ۲۵۰ و گرانیروی ۸۰-۱۲۵ cm/s و بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر (BDDE) با دانسیته ۱/۱ و وزن مولکولی ۲۰۲/۲۵ از شرکت سیگما آلدریج خریداری شدند.

ایجاد اتصالات عرضی در نانوسلولز

برای ایجاد اتصالات عرضی، واکنش آبی عامل اتصال‌دهنده بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر با پلیمرهای نانوالیاف سلولزی و هیدروکسی اتیل سلولز انجام شد. نانوالیاف سلولز و هیدروکسی اتیل سلولز با نسبت‌های وزنی مختلف ۲ به ۱ و ۳ به ۱ با غلظت ۲٪ وزنی با یکدیگر مخلوط شدند. نانوسلولزها به صورت سوسپانسیون در آب تمایل زیادی به واکنش درون مولکولی و کلوخه شدن دارند. برای تقلیل این مشکل، از هیدروکسی اتیل سلولز برای کاهش واکنش‌های درون مولکولی در نانوسلولز و افزایش اتصالات بین مولکولی استفاده شد. ابتدا هیدروکسی اتیل سلولز به آب اضافه شد و هم زدن ادامه یافت تا زمانی که محلول شفاف و یکنواختی به دست آید، سپس نانوسلولز به محلول اضافه گردید و پس از یکنواخت شدن محلول، عامل اتصال‌دهنده عرضی بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر در غلظت‌های مختلف ۲۰ و ۴۰ درصد به محلول اضافه شد (جدول ۱). برای ایجاد اتصالات عرضی این واکنشگرها نیاز به حرارت می‌باشد. مخلوط واکنش به آون با دمای ۸۰°C به مدت ۱ ساعت منتقل شد. نمونه‌ها پس از خروج از آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شدند.

جدول ۱- کد آزمون‌ها براساس نسبت نانوالیاف سلولز به

هیدروکسی اتیل سلولز و همچنین مقدار BDDE

کد	MFC:HEC نسبت	CA (%)
B1	۲:۱	۲۰
B2	۳:۱	۲۰
B3	۲:۱	۴۰
B4	۳:۱	۴۰

هیدروژل‌ها را از جنبه‌های مختلف می‌توان طبقه‌بندی کرد؛ یکی از این جنبه‌ها طبقه‌بندی بر اساس نوع اتصالات عرضی است که بر این اساس به دو دسته شیمیایی و فیزیکی تقسیم‌بندی می‌شوند. هیدروژل‌های شیمیایی معمولاً به دو روش مختلف تهیه می‌شوند: "پلیمریزاسیون سه‌بعدی" که در آن یک مونومر آب‌دوست در حضور یک عامل اتصال‌دهنده عرضی پلیمریزه شده و یا با اتصالات عرضی مستقیم پلیمرهای محلول در آب می‌باشد (Calo & Khutoryanskiy, 2015).

مقالات متعددی اعم از مقالات مروری علمی و مقالات پژوهشی بر سنتز، خواص و کاربرد هیدروژل‌ها متمرکز شدند (Peppas *et al.*, 2000; Majmudar, 2012; Bouten *et al.*, 2014). از جمله کاربردهای هیدروژل‌ها می‌توان به استفاده از آنها در محصولات بهداشتی، کشاورزی، سیستم‌های تحویل دارو، افزودنی‌های غذایی، کاربردهای زیست پزشکی، مهندسی بافت و داروهای تجدیدپذیر و همچنین پانسمان زخم اشاره کرد (Ahmed, 2015).

گرچه تحقیقات زیادی در این زمینه به دلیل اهمیت و کاربرد فراوان هیدروژل‌ها انجام شده‌است؛ پژوهش در این زمینه همچنان مورد استقبال پژوهشگران می‌باشد؛ زیرا هریک از پلیمرها و اتصال‌دهنده‌های عرضی سازوکار واکنش خاص خود را داشته و بالطبع روش تهیه هیدروژل منحصربه‌فردی برای هر مجموعه از واکنش‌دهنده‌ها باید ارزیابی، بهینه‌سازی و تنظیم گردد. در این تحقیق به روش تهیه هیدروژل بر پایه نانوسلولز از طریق ایجاد پیوندهای عرضی توسط ماده شیمیایی بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی پرداخته شده و برخی خواص فیزیکی هیدروژل حاصل ارزیابی شده است.

مواد و روش‌ها

نانوالیاف سلولزی (NFC) از طریق فرایند آسیاب کردن دیسکی با میانگین قطر الیاف ۳۸ نانومتر از شرکت

طیف‌سنجی مادون قرمز^۱ (FTIR) آزمون FTIR

نمونه‌ها در طول شب در آون در دمای ۵۰ °C قرار گرفتند تا کاملاً خشک شوند. از دستگاه FTIR-ATR^۲ مدل Perkin Elmer spectrum 400 برای اثبات ایجاد پیوندهای عرضی استفاده شد.

تعیین ظرفیت واكشیدگی هیدروژل

جذب رطوبت وابسته به زمان، در فواصل زمانی معین تا ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شد. بعد از هر دوره زمانی، هیدروژل از محیط آبی خارج شده و با یک کاغذ خشک‌کن کمی خشک شد تا آب اضافه آن حذف گردد، سپس توزین گردید. ظرفیت واكشیدگی هیدروژل با استفاده از رابطه زیر تعیین می‌گردد.

$$\text{swelling}(\%) = \frac{(W_w - W_d)}{W_d} \times 100$$

W_d و W_w به ترتیب وزن مرطوب و خشک نمونه است.

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۳ FESEM

نمونه‌ها پس از خشک شدن برای بررسی حضور نانوالیاف سلولزی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفتند. سطوح مقطع نمونه‌های خشک شده، با طلا پوشیده شد. بررسی‌های SEM با ولتاژ شتابی ۱۵ kV انجام شده و تصاویر مقاطع به دست آمد.

گرماسنجی روبشی تفاضلی^۴ (DSC)

از DSC برای تجزیه حرارتی نمونه‌های منتخب و مقایسه آن با خواص حرارتی BDDE خالص استفاده شد. بازه دمایی مورد استفاده ۹۰- تا ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد و همچنین میزان حرارت‌دهی ۱۰ °C/min بود.

آنالیز توزین حرارتی^۵ (TGA)

آنالیز توزین حرارتی نمونه‌های منتخب با وزن کمتر از ۲۰ mg توسط دستگاه TGA-Q500 انجام شد. وزن کاهش یافته نمونه‌ها در برابر افزایش دما با سرعت ۵ °C/min ثبت شد. نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ °C خشک شدند.

نتایج

شکل ۱ درصد واكشیدگی نمونه‌های با نسبت‌های مختلف مواد واکنش‌دهنده را در طول ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب نشان می‌دهد. نمونه‌های با نسبت نانوالیاف سلولز به هیدروکسی اتیل سلولز ۲ به ۱ در مقایسه با نسبت ۳ به ۱ از این دو ماده، قابلیت جذب آب بیشتری دارند. به طور کلی با افزایش نسبت نانوالیاف سلولزی به هیدروکسی اتیل سلولز واكشیدگی هیدروژل‌ها کاهش یافت.

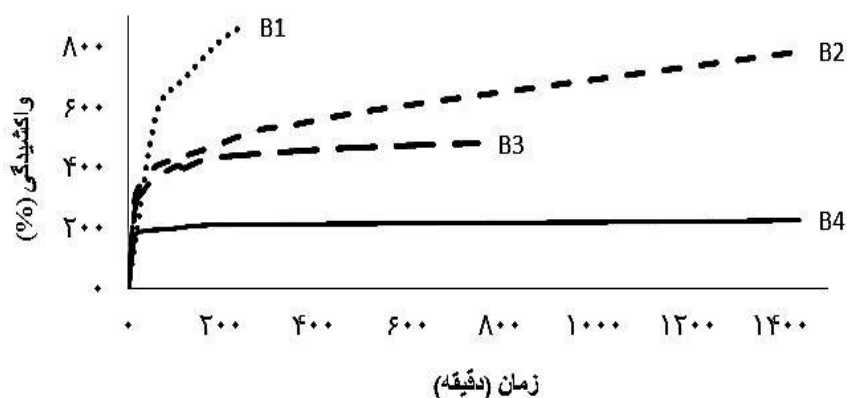
در این آزمون، نمونه‌های با نسبت کمتر نانوسلولز (B1) و (B3) مدتی پس از غوطه‌وری در آب انسجام خود را از دست دادند. همچنین افزایش مقدار بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی موجب کاهش واكشیدگی هیدروژل‌ها شده است. نمونه‌های B1 و B3 به دلیل حل شدن در آب و تشکیل اتصالات عرضی کم نمونه‌های نامناسب تعیین شدند و سایر ارزیابی‌ها در مورد ویژگی‌های فیزیکی بر روی نمونه‌های B2 و B4 انجام شد. شکل ۲ ساختار ماکروسکوپی منسجم هیدروژل با نسبت ۳ به ۱ نانوسلولز به هیدروکسی اتیل سلولز و مقدار ۲۰٪ وزنی بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر (B2) را به عنوان نمونه نشان می‌دهد.

1- Fourier transformed infrared spectroscopy

2- Attenuated total reflectance

3 - Field Emission Scanning Electron Microscopy

4 - Differential Scanning Calorimetry



شکل ۱- نمودار واکسیدگی هیدروژل‌های با نسبت MFC به HEC ۲ به ۱ و ۳ به ۱ با مقادیر ۲۰٪ و ۴۰٪ از BDDE

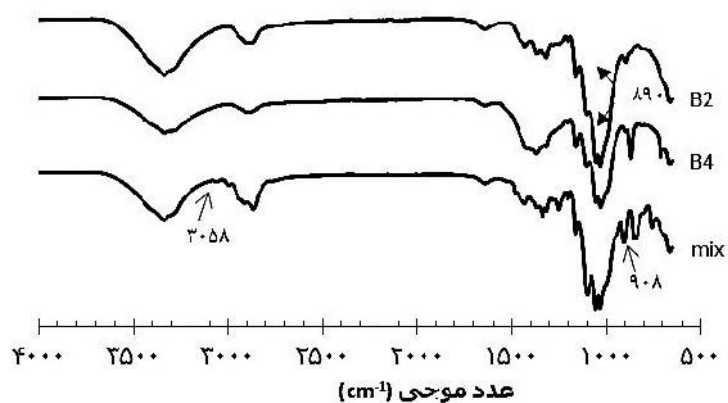


شکل ۲- تصویر هیدروژل در زمان بررسی واکسیدگی: از چپ به راست نمونه خشک، بعد از ۵ دقیقه، ۵ ساعت و ۲۴ ساعت

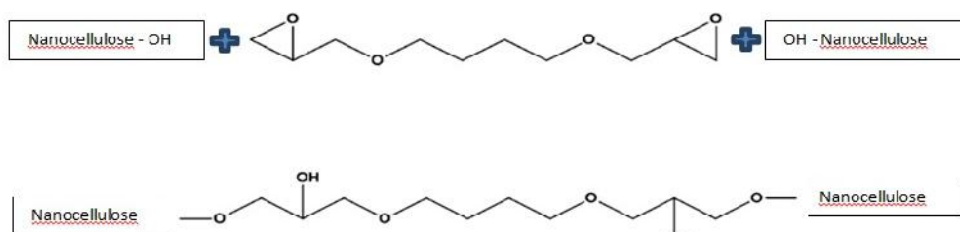
غوطه‌وری در آب (B2)

شکل ۳ طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های هیدروژل و شاهد را نشان می‌دهد. از مخلوط مواد نانوالیاف سلولز و هیدروکسی اتیل سلولز و اتصال‌دهنده عرضی بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر با نسبت‌های مورد استفاده در تهیه هیدروژل، به‌عنوان نمونه شاهد استفاده گردید. در مولکول‌ها دو نوع ارتعاش وجود دارد که اصطلاحاً ارتعاش‌های کششی و خمشی نامیده می‌شوند. مشاهده شده در ناحیه cm^{-1} ۳۱۰۰ تا cm^{-1} ۳۶۰۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی هیدروکسیل (oliveira et al., 2015) و پیک جذب شده در ناحیه cm^{-1} ۱۹۰۰ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H است. پیک جذب شده در cm^{-1} ۱۳۸۰ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند C-H و پیک‌های مشاهده شده در ناحیه بین cm^{-1} ۹۰۰ تا cm^{-1} ۱۲۰۰ مربوط به ارتعاش کششی پیوند اتری C-O می‌باشند (oliveira et al., 2015).
 al., 2015) پیک مشاهده شده در cm^{-1} ۸۹۰ در B2 و B4 نمایانگر حضور پیوندهای C-O-C گلیکوزیدی بین مونوساکاریدها (۱، ۴-) می‌باشد. درحالی‌که در نمونه مخلوط مواد، این پیک به cm^{-1} ۹۰۸ منتقل شده که نشانه حضور C-O کششی اپوکساید است (Gonzalez et al., 2012). این پیک در هیدروژل‌ها دیده نمی‌شود. پیک جذب شده در ناحیه cm^{-1} ۱۶۳۰ تا cm^{-1} ۱۶۴۰ مربوط به هیدروکسیل ارتعاشی (oliveira et al., 2015) و پیک جذب شده در ناحیه cm^{-1} ۱۶۳۰ تا cm^{-1} ۱۶۴۰ مربوط به هیدروکسیل خمشی آب جذب شده است (Shen & Wu, 2003). نتایج FTIR نشان می‌دهد که پیک ناحیه cm^{-1} ۳۰۵۸ در نمونه شاهد که نمایانگر C-H کششی گروه اپوکساید (Gonzalez et al., 2012) در ماده بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر می‌باشد، در هیدروژل (شکل ۴) مشاهده نمی‌شود.

شکل ۳ طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های هیدروژل و شاهد را نشان می‌دهد. از مخلوط مواد نانوالیاف سلولز و هیدروکسی اتیل سلولز و اتصال‌دهنده عرضی بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر با نسبت‌های مورد استفاده در تهیه هیدروژل، به‌عنوان نمونه شاهد استفاده گردید. در مولکول‌ها دو نوع ارتعاش وجود دارد که اصطلاحاً ارتعاش‌های کششی و خمشی نامیده می‌شوند. مشاهده شده در ناحیه cm^{-1} ۳۱۰۰ تا cm^{-1} ۳۶۰۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی هیدروکسیل (oliveira et al., 2015) و پیک جذب شده در ناحیه cm^{-1} ۱۹۰۰ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H است. پیک جذب شده در cm^{-1} ۱۳۸۰ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند C-H و پیک‌های مشاهده شده در ناحیه بین cm^{-1} ۹۰۰ تا cm^{-1} ۱۲۰۰ مربوط به ارتعاش کششی پیوند اتری C-O می‌باشند (oliveira et al., 2015).



شکل ۳- نتایج FTIR هیدروژل و مقایسه آنها با نمونه شاهد (مخلوط مواد واکنش قبل از حرارت دهی)

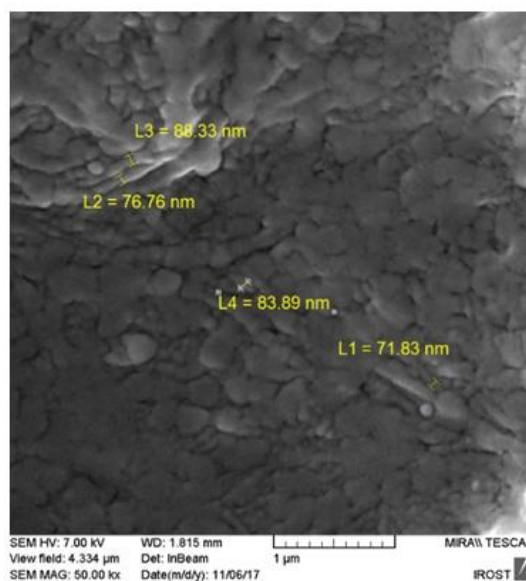


شکل ۴- شمایی از ایجاد پیوند عرضی در نانوسلولز توسط بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر، که نمایانگر واکنش گروه‌های هیدروکسیل نانوسلولز با گروه اپوکساید بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر می‌باشد

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی هیدروژل را با ابعاد مشخص نشان می‌دهد. این شکل قطر الیاف نانوسلولزی را در بازه ۷۰ تا ۹۰ نانومتر نشان می‌دهد.

برای ارزیابی خواص حرارتی هیدروژل حاصل از نانوسلولز، آنالیز توزین حرارتی انجام شد. در شکل ۶ توزین حرارتی هیدروژل‌ها و نانوسلولز به‌عنوان نمونه شاهد مقایسه شده است. به‌طور کلی سلولز در بازه ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد دچار تخریب حرارتی می‌گردد. در این شکل تخریب حرارتی در هیدروژل‌ها به‌ویژه هیدروژل B4 با میزان اتصال‌دهنده بیشتر، کمی دیرتر از نانوالیاف سلولزی خالص اتفاق می‌افتد.

نتایج تجزیه حرارتی به روش DSC در نمونه‌های

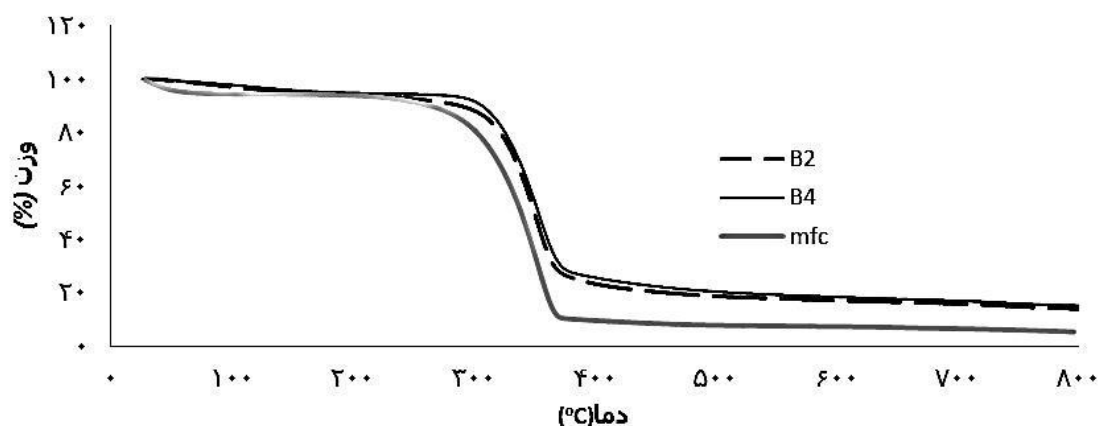


شکل ۵- عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

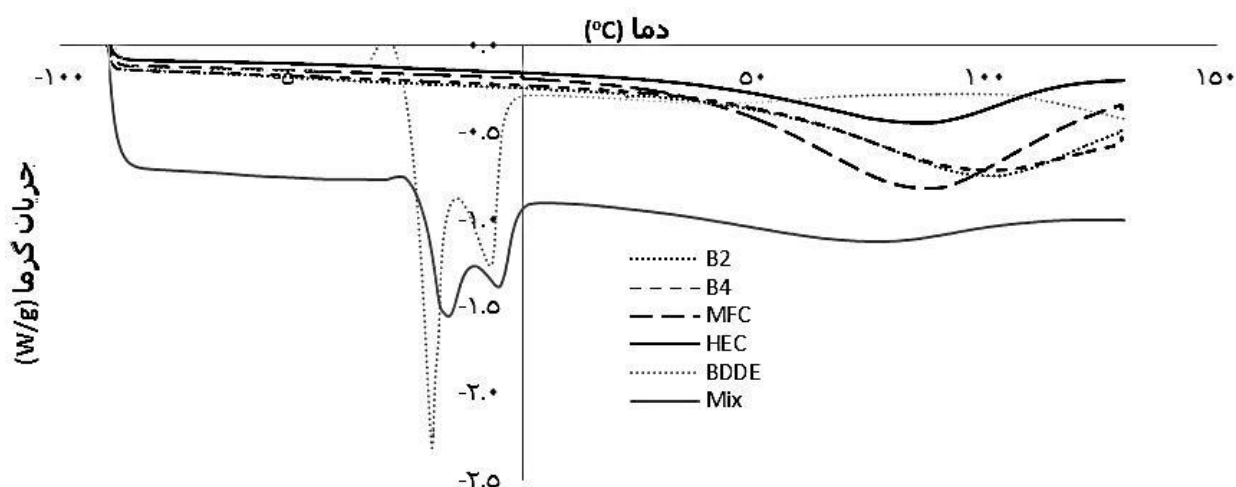
FESEM

مقدار BDDE نیز منجر به تهیه هیدروژل با دمای تبدیل شیشه بیشتری شده است. ساختار حرارتی مخلوط مواد واکنش قبل از حرارت دهی در آون کاملاً از بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر تبعیت می‌کند. ولی هیدروژل‌های نهایی پس از ایجاد پیوندهای عرضی ساختاری کاملاً متفاوت از مخلوط مواد واکنش قبل از حرارت دهی و بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر پیدا کرده‌اند.

هیدروژل با کدهای B2 و B4 و مواد تشکیل دهنده آنها شامل نانوالیاف سلولز و هیدروکسی اتیل سلولز و بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر به صورت خالص و همچنین مخلوط تمام مواد واکنش قبل از حرارت دهی در شکل ۷ قابل مشاهده است. در مقایسه میان نمونه‌های B2 و B4 با نمونه‌های نانوسلولز و هیدروکسی اتیل سلولز خالص متوجه می‌شویم که دمای تبدیل شیشه در هیدروژل‌های B2 و B4 بیشتر از مواد اولیه خالص می‌باشد؛ به طوری که افزایش



شکل ۶- آنالیز توزین حرارتی (TGA)



شکل ۷- نتایج گرماسنجی روشی تفاضلی (DSC)

بحث

در این تحقیق از دو سطح ۲۰٪ و ۴۰٪ BDDE در ایجاد اتصالات عرضی در مخلوط نانوسلولز و هیدروکسی اتیل سلولز با نسبت‌های وزنی ۲ به ۱ و ۳ به ۱ استفاده شد. اتصال عرضی در میان نمونه‌های با نسبت کمتر نانوسلولز به هیدروکسی اتیل سلولز به خوبی ایجاد نشد. به طوری که با افزایش مقدار نانوسلولز هیدروژل‌ها مقاومت کافی در تماس با آب نشان دادند و در آب پخش نشدند. با افزایش نسبت نانوالیاف سلولزی به هیدروکسی اتیل سلولز واکنشیدگی هیدروژل‌ها کاهش یافت؛ زیرا در تهیه این نوع از هیدروژل نقش نانوسلولز در تقویت‌کنندگی پیرنگ‌تر است و بعکس هیدروکسی اتیل سلولز توانایی بالاتری در ایجاد حالت ژل دارد (Dai & Kadla, 2009). قابلیت جذب آب بالاتر می‌تواند در بیشتر کاربردها همانند بارگذاری دارو مناسب‌تر باشد؛ مشروط بر آنکه هیدروژل‌ها استحکام خود را به‌عنوان پد حفظ کنند. درحالی که در این آزمون، نمونه‌های با نسبت کمتر نانوسلولز مدتی پس از غوطه‌وری در آب انسجام خود را از دست دادند؛ بنابراین نمی‌توانند گزینه‌های مناسبی برای استفاده در بیشتر مصارف، از جمله مصارف پزشکی باشند. از سوی دیگر با افزایش مقدار اتصال‌دهنده عرضی جذب آب کاهش یافت. دلیل آن ایجاد پیوندهای بیشتر و کاهش حضور گروه‌های هیدروکسیل در دسترس در نانوسلولزها می‌باشد. گروه‌های هیدروکسیل در نانوسلولز توانایی بالایی در جذب آب داشته و کاهش این گروه‌ها به دلیل شرکت در پیوند، سبب افت میزان جذب آب می‌گردد. در نهایت نمونه‌های B1 و B3 به دلیل پخش شدن در آب و تشکیل اتصالات عرضی کم، نمونه‌های نامناسب تعیین شدند و سایر ارزیابی‌ها در مورد ویژگی‌های فیزیکی بر روی نمونه‌های B2 و B4 انجام شد.

حفظ ساختار الیاف سلولزی در مقیاس نانو که سنجش آن توسط FESEM انجام شد نشان از کلوخه نشدن الیاف سلولزی در طول فرایند تهیه هیدروژل دارد. حضور هیدروکسی اتیل سلولز در مخلوط واکنش کمک شایانی به کاهش میزان تجمع الیاف نانوسلولزها کرد. نانوسلولزها به‌صورت سوسپانسیون در آب تمایل زیادی به واکنش درون مولکولی و کلوخه شدن دارند. برای تقلیل این مشکل، از هیدروکسی اتیل سلولز استفاده شد تا

با قرار گرفتن در بین الیاف سلولزی و ایجاد فاصله میان گروه‌های هیدروکسیل نانوالیاف سبب کاهش واکنش‌های درون مولکولی در نانوسلولز و افزایش اتصالات بین مولکولی گردند (Astrinia et al., 2012).

طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه با مقایسه نمونه‌های B2 و B4 با مخلوط مواد واکنش قبل از اعمال حرارت و ایجاد اتصال عرضی، نشان دادند که پیک‌های مربوط به حضور C-O کششی و C-H کششی گروه اپوکساید که در مخلوط واکنش مشاهده می‌شوند؛ در هیدروژل‌ها وجود ندارد. دلیل آن باز شدن گروه اپوکساید و شرکت در واکنش ایجاد اتصالات عرضی است که این مطلب دلیلی است بر عملکرد مناسب بوتان دیول دی گلیسیدیل اتر برای ایجاد اتصالات عرضی و تشکیل هیدروژل.

مطابق نتایج TGA تخریب حرارتی در هیدروژل‌ها به دلیل ایجاد پیوندهای عرضی بین الیاف و ایجاد ساختار قوی‌تر و در نتیجه پایداری حرارتی بهتر کمی دیرتر از نانوالیاف سلولزی خالص اتفاق می‌افتد. بر همین اساس، با افزایش مقدار BDDE و در نتیجه اتصالات عرضی بیشتر، پایداری حرارتی افزایش یافته و تخریب حرارتی در دمای بالاتری اتفاق می‌افتد. نتایج آزمون DSC حکایت از آن دارد که دمای تبدیل شیشه در هیدروژل‌ها بیشتر از نانوسلولز می‌باشد. این امر احتمالاً به دلیل ایجاد پیوندهای عرضی مناسب در بین الیاف و تشکیل ساختار قوی‌تر و پایداری می‌باشد. نتایج آنالیز توزین حرارتی و گرماسنجی روشی تفاضلی تأییدکننده احتمال تشکیل پیوند عرضی بین الیاف سلولزی و BDDE می‌باشد. نتایج این آزمون با پژوهش‌های دیگر در زمینه تأثیر استفاده از اتصال‌دهنده‌های عرضی در پایداری حرارتی و دمای تبدیل شیشه همخوانی دارد (Yang et al., 2008).

در مجموع توسط آزمون ظرفیت واکنشیدگی هیدروژل، از میان چهار نمونه هیدروژل تهیه شده با متغیرهای مختلف دو نمونه B2 و B4 با نسبت بیشتر نانوسلولز به هیدروکسی اتیل سلولز مناسب برآورد شد. آزمون‌های FTIR، TGA و DSC ایجاد پیوندهای عرضی مناسب بین الیاف سلولزی و BDDE و تشکیل شبکه آب‌دوست هیدروژل را در دو نمونه منتخب تأیید کردند.

منابع مورد استفاده

- Lu, F., Chen, Y., Liu, N., Cao, Y., Xu, L., Wei, Y. and Feng, L., 2014. A fast and convenient cellulose hydrogel-coated colander for high-efficiency oil - water separation. *RSC Advances*, 4(61): 32544-32548.
- Majmudar, A., 2012. Multipurpose hydrogel compositions and products, US Patent 8,268,345 B2; 2012.
- Oliveira, R.L., Vieira, J.G., Barud, H.S., Assuncao, R.M.N., Filho, G.R., Ribeiro, S.J.L. and Messadeqq, Y., 2015. Synthesis and Characterization of Methylcellulose Produced from Bacterial Cellulose under Heterogeneous Condition. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(9): 1861-1870.
- Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W. and Ichikawa, H., 2000. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50(1): 27-46.
- Shen, Y. and Wu, P., 2003. Two-Dimensional ATR-FTIR Spectroscopic Investigation on Water Diffusion in Polypropylene Film: Water Bending Vibration. *The Journal of Physical Chemistry*, 107(18): 4224-4226.
- Subramanian, A. and Lin, H.Y., 2005. Crosslinked chitosan: its physical properties and the effects of matrix stiffness on chondrocyte cell morphology and proliferation. *Journal of biomedical materials*, 75(3): 742-753.
- Subramanian, A., Rau, A.V. and Kaligotla, H., 2006. Surface modification of chitosan for selective surface-protein interaction. *Carbohydrate Polymers*, 66(3): 321-332.
- Tripathi, S.K., Goyal, R. and Gupta, K., 2011. Surface modification of crosslinked dextran nanoparticles influences transfection efficiency of dextran-polyethylenimine nanocomposites. *Soft Matter*, 7(24), 11360-11371.
- Yang, R., Tan, L., Cen, L. and Zhang, Z., 2016. An injectable scaffold based on crosslinked hyaluronic acid gel for tissue regeneration. *RSC Advances*, 6(20): 16838-16850.
- Yang, S.L., Wu, Zh.H., Yang, W. and Yang, M.B., 2008. Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). *Polymer Testing*, 27: 957-963.
- Zhang, B.-X., Azuma, J.-I. and Uyama, H., 2015. Preparation and characterization of a transparent amorphous cellulose film. *RSC Advances*, 5(4): 2900-2907.
- Zhang, H., Luan, Q., Huang, Q., Tang, H., Huang, F., Li, W., Wan, CH., Liu, Ch., Xu, J., Guo, P. and Zhou, Q., 2018. A facile and efficient strategy for the fabrication of porous linseed gum/cellulose superabsorbent hydrogels for water conservation. *Carbohydrate Polymers*, 158: 1830-1836.
- Ahmed, E.M., 2015. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of advanced research*, 6: 105-121.
- Astrinia, N., Anaha, L. and Haryonoa, A., 2012. Crosslinking Parameter on the Preparation of Cellulose Based Hydrogel with Divynilsulfone. *Procedia Chemistry*, 4:275-281.
- Azeredo, H.M.C. and Waldron K.W., 2016. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact-A review. *Trends in Food Science & Technology*, 52: 109-122.
- Bouten, P.J.M., Zonjee, M., Bender, J., Yauw, S.T.K., van Goor, H., van Hest, J.C.M. and hoogenboom, R., 2014. The chemistry of tissue adhesive materials. *Progress in Polymer Science*, 39(7):1375-1405.
- Caló, E. and Khutoryanskiy, V.V., 2015. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European Polymer Journal*, 65: 252-267.
- Carrick, C., Ruda, M., Pettersson, B., Larsson, P.T. and Wagberg, L., 2013. Hollow cellulose capsules from CO₂ saturated cellulose solutions-their preparation and characterization. *RSC Advances*, 3(7): 2462-2469.
- Dai, Q. and Kadla, J.F., 2009. Effect of Nanofillers on Carboxymethyl Cellulose/Hydroxyethyl Cellulose Hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 114: 1664-1669.
- Dzulkipli, A.I., Said, C.M.S. and Han, C.C., 2015. Determination of Crosslink Concentration by Mooney-Rivlin Equation for Vulcanized NR/SBR Blend and its Influence on Mechanical Properties. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 19(6): 1309 - 1317.
- Geng, H., 2018. A one-step approach to make cellulose-based hydrogel of various transparency and swelling degrees. *Carbohydrate Polymers*, 186: 208-216.
- Gonzalez, M.G., Cabanelas, J.C. and Baselga, J., 2012. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, Prof. Theophanides Theophile (Ed.), ISBN: 978-953-51-0537-4
- Gupta, K.M., Hu, Z. and Jiang, J., 2013. Molecular insight into cellulose regeneration from a cellulose/ionic liquid mixture: effects of water concentration and temperature. *RSC Advances*, 3(13): 4425-4433.
- Liu, H., Wang, A., Xu, X., Wang, M., Shang, S., Liu, S. and Song, J., 2016. Porous aerogels prepared by crosslinking of cellulose with 1, 4-butanediol diglycidyl ether in NaOH/urea solution. *RSC Advances*, 48(6): 42854-42862.

Investigating the effect of butanediol diglycidyl ether on the crosslinking of nanocellulose

N. Motie¹, M. Jonoobi^{2*}, M.M. Faezipour³ and A. Borzacchiello⁴

1-Ph.D. student, Department of Wood science & technology, Faculty of Natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

2*-Corresponding author, Associate Prof., Department of Wood science & technology, Faculty of Natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran, Tehran, Iran, Email: mehdi.jonoobi@ut.ac.ir

3-Prof., Department of Wood science & technology, Faculty of Natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

4-Prof., Institute of Polymers, Composites and Biomaterials, Department of Chemical Sciences & Materials Technology, National Research Council of Italy, Naples, Italy

Received: April, 2017

Accepted: June, 2018

Abstract

This research concentrated on the crosslinking of nanocellulose fibers with BDDE as crosslinking agent and evaluation of some physical properties of the resulting hydrogel. The renewable polymer chains in this study were nanocellulose fiber and hydroxyethyl cellulose. BDDE was used to form crosslink. BDDE is biodegradable compound which has significantly lower toxicity than other ether-bonded crosslinking agents. FTIR, FESEM, swelling capacity measurement and assessment of the thermal properties were performed to evaluate the effect of this crosslinking agent on the physical properties of nanocellulose. Samples with a lower ratio of nanocellulose to hydroxyethyl cellulose due to dispersion in water and lower degree of crosslinking were unable to affect the swelling capacity. The cross linking in samples with smaller amount of nanocellulose was not sufficient and dispersion in water was limited. However, as the amount of nanocellulose increased, hydrogels showed acceptable resistance in water and were not dispersed in the water. Among the samples with a higher amount of nanocellulose, increasing the amount of crosslinking agent from 20% to 40% caused the reduction of water absorption due to more crosslink and less presence of available hydroxyl groups in nanocellulose. According to FTIR results, crosslinking was formed samples with high amount of nanocellulose and different amounts of BDDE. By increasing the amount of BDDE, thermal stability and glass transition temperature were increased due to the proper crosslinking between the fibers and forming stronger and more stable structure.

Keywords: Crosslinking agent, BDDE, nanocellulose, swelling, thermal properties, hydrogel.