نشریه علمی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۴ شماره ۳، صفحه ۳۴۸-۳۳۷، (۱۳۹۸)

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22092/IJWPR.2019.126306.1541
شناسه دیجیتال (DOR): 98.1000/1735-0913.1398.34.337.68.3.1576.1610

بررسی اثر نانو فیبر سلولز و نانو رس بر خواص چندسازه‌های زیست‌تخریب‌پذیر حاصل از پلیمرهای بازیافتی و خاک‌اره صنعتی

سالومه اسمعیل‌زاده ساعیه[۱]، حبیب‌الله خادمی‌اسلام [۲*]، اسماعیل قاسمی[۳] و بهزاد بازیار[۴]

۱- دانشجوی دکترای گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران

۲*- نویسنده مسئول، استاد، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران،
پست الکترونیک: hkhademieslam@gmail.com

۳- استاد، گروه فرایند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشگاه فرایند، تهران، ایران

۴- استادیار، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: مهر ۱۳۹۸

چکیده

اثر دما، مقدار نانو فیبر سلولز و نانو ذرات رس بر خواص مکانیکی، فیزیکی، دینامیکی چندسازه‌های زیست‌تخریب‌پذیر ساخته شده از پلیمرهای بازیافتی نشاسته ذرت و خاک اره صنعتی بررسی شد. برای این منظور نانو فیبر سلولز (CNF) و نانو ذرات رس (NC) در سه سطح صفر، ۳ و ۵ درصد توسط دستگاه مخلوط‌کن داخلی و چندسازه مختلط شد و با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی نمونه‌ها ساخته شدند. خواص مکانیکی شامل مقاومت کششی و خمشی، مدول کششی و خمشی در ۴ دما (۲۳،۴۰،۶۰،۸۰ درجه سانتی‌گراد) اندازه‌گیری شد. آزمون ضربه، جذب آب و واکشیدگی ضخامت نیز بر اساس استانداردهای مربوطه انجام شد. نتایج نشان داد که افزودن دما موجب کاهش چشمگیر خواص مکانیکی می‌شود. افزایش نانو رس در هر دو سطح ۳ و ۵ درصد موجب افزایش خواص مکانیکی به‌غیراز مقاومت به ضربه می‌شود و این افزایش زمانی که ۵ درصد نانو رس استفاده شد کمتر است و جذب آب در کوتاه‌مدت و بلندمدت و واکشیدگی ضخامت کاهش می‌یابد. استفاده از ۵ درصد نانوفیبر سلولز به نسبت ۳ درصد نانو فیبر سلولز درصد بیشتری خواص مکانیکی به‌غیراز مقاومت به ضربه را افزایش می‌دهد. استفاده از ۵ درصد نانو فیبر سلولز به نسبت بیشتری جذب آب و واکشیدگی ضخامت را کاهش می‌دهد. آزمون دینامیکی- مکانیکی نشان داد که نانو چندسازه‌های ساخته شده با ۵ درصد نانو فیبر سلولز و نانو رس مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای بیشتری به نسبت چندسازه خالص داشتند. نتایج این تحقیق بیان می‌کند که این نانو ذرات را می‌توان برای بهبود خواص مکانیکی و ظاهری این چندسازه استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: نانو چندسازه زیست‌تخریب‌پذیر، نانو فیبر سلولز، نانو رس، خاک اره صنعتی، پلیمر بازیافتی نشاسته ذرت.

مقدمه

امروزه پیشرفت فناوری پلیمرهای سنتزی مزایای زیادی را برای انسان به همراه داشته است؛ اما به‌دلیل استفاده فراوان از مواد پلاستیکی زیست‌تخریب‌ناپذیر و حجم بالای دورریز این مواد، مشکلات زیست‌محیطی عدیده‌ای گریبان‌گیر مردم و دولت‌ها شده است (Satyanarayana *et al.*, 2008). از سوی دیگر در آینده نزدیک با کاهش رو به رشد منابع نفتی این مشکل دوچندان می‌شود. ازاین‌رو میزان علاقه پژوهشگران به طراحی و استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر[1] به‌شدت افزایش‌یافته است (Z. Huang *et al.*, 2018).

1 -Biodegradable Polymers

این مواد پلیمری می‌توانند سنتزی، طبیعی و یا ترکیبی از هر دو باشند. در میان پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر طبیعی که از منابع تجدیدپذیر به‌دست می‌آیند، به‌نظر می‌رسد که نشاسته یکی از بهترین انتخاب‌ها برای تولید پلاستیک‌های گرمانرم زیست‌تخریب‌پذیر باشد، زیرا پلیمری چندکاره و با قابلیت فوق‌العاده و با قیمت کم برای استفاده در صنایع غیرخوراکی محسوب می‌شود(Eslam *et al.*, 2011).

اخیراً تلاش‌های زیادی در زمینه تولید چندسازه‌های کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر با پلیمرهای طبیعی و مشتقاتشان (پرکنندههایی از جنس نانو ذرات پلی‌ساکاریدی) انجام شده است. یکی از این پرکننده‌ها نانو سلولز است که می‌توان توسط آن خواص مکانیکی زمینه پلیمری نشاسته را بهبود داد. مطالعاتی که تاکنون در مورد بهبود خواص مکانیکی و جذب رطوبت چندسازه‌های نشاسته/سلولز انجام شده است، اکثراً بر پایه استفاده از میکروبلورهای سلولز۱ و میکروالیاف۲ و یا نانوالیاف سلولزی۳ به‌عنوان پرکننده متمرکز شده است (Deka & Maji, 2011). سلولز که از اعضای خانواده پلی‌ساکاریدهاست، فراوان‌ترین پلیمر زیستی و ماده تجدیدشونده طبیعی است که میلیون‌ها سال در طبیعت تولیدشده و دارای دسته‌های رشته رشته مانندی به نام ریز لیفچه (میکروفیبریل) است که قطر آنها ۳ تا ۳۰ نانومتر می‌باشد. ازاین‌رو، این ریزلیفچه‌ها جزء نانوفیبرها دسته‌بندی می‌شوند. درواقع نانو الیاف سلولز یک دارای ویژگی‌های جالبی همانند تجدیدپذیری، قیمت کم، سطح ویژه زیاد و مقاومت ویژه زیاد می‌باشند (Beigloo *et al.*, 2017).

بین پلیمر گرمانرم غیرقطبی و الیاف سلولزی، سازگاری ناچیزی وجود دارد، درنتیجه با استفاده از یک عامل شیمیایی جفت‌کننده با برقراری اتصال، این دو ماده باهم سطوح مشترک بیشتری می‌یابند. عامل جفت‌کننده نیروهای واندروالسی بین الیاف و پلیمرهای گرمانرم را به پیوند کووالانسی و یا هیدروژنی تبدیل می‌کند. فرایند جفت شدن توسط عوامل بسیاری مانند نوع الیاف، ماده پلیمری، روش تولید، نسبت وزنی الیاف به پلیمر و میزان ماده جفت‌کننده تحت تأثیر قرار می‌گیرد. معمولاً عوامل جفت‌کننده بر روی سطح الیاف سلولزی یا مواد گرمانرم پیوند زده می‌شوند (Saffarzadeh *et al.*, 2000).

بررسی نانو چندسازه‌های بر پایه نشاسته و تقویت‌شده با نانو کریستال‌های سلولز نشان داد که افزایش مقدار نانو کریستال از ۰ تا ۳۰ درصد وزنی، موجب افزایش قابل‌توجهی در استحکام کششی این فیلم‌های نانو کامپوزیتی از ۳/۹ تا ۱۱/۹ مگاپاسکال گردید (Cao *et al.*, 2012) .

خواص فیلم‌های متشکل از کریستال‌ها و شبکه سلولز نشان داد با افزایش مقدار کریستال از ۰ تا ۱۰ درصد وزنی، قدرت کشش از ۸۷ تا ۱۲۴ مگاپاسکال افزایش یافت؛ بدیهی است ورود کریستال به دلیل استحکام و فعل‌وانفعالات قوی با شبکه از طریق برقراری پیوند هیدروژنی منجر به تقویت مواد می‌گردد. بااین‌حال، چندسازه‌های حاوی بیش از ۱۰ درصد پرکننده کاهش اندکی در استحکام کششی نشان دادند. بنابراین، مقدار بهینه ۵–۱۰ درصد برآورد شد. افزایش مقدار کریستال منجر به کاهش تدریجی ازدیاد طول از ۹/۵ به ۰/۴ درصد گردید (Qi *et al.*, 2009).

نانو رس‌ها۴ کانی‌هایی هستند که حداقل یکی از ابعاد آنها در حد نانومتر است. این مواد به دلیل ارزانی و در دسترس بودن، توجه زیادی را در زمینه فناوری نانو به خود جلب کرده است. همچنین اندازه کوچک این مواد آنها را قادر ساخته تا بتوانند با مواد دیگر که در این زمینه وجود دارد، رقابت کنند (Han *et al.*, 2008).

Reisi Nafchi و همکاران (۲۰۱۵) در نتایج حاصل از تحقیقات خود بیان کردند که تأثیر استفاده از پرکننده نانو رس بر خصوصیات چندسازه‌ها به شکل، اندازه، ضریب ظاهری، نوع، مقدار و کیفیت پراکنده شدن ذرات چسبندگی آنها در سطح اتصال بستگی دارد. همچنین بیان کردند که افزودن مقادیر اندک ذرات نانو رس موجبات بهبود خواص مکانیکی

1- Microcrystalline cellulose
2 -Micro Fiber
3 -Cellulose Nano Fiber
4- Nano Clay

و ثبات ابعادی در چندسازه‌ها را فراهم می‌سازد.

Nosrati و همکاران (۲۰۱۷) خواص چندسازه‌های تقویت شده با ذرات نانو رس را مورد مطالعه قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که این پرکننده‌ها به علت تشکیل ساختارهای لایه‌لایه‌ای و بین‌لایه‌ای موجب پراکنش بهتر ذرات در ماتریس پلیمری شده و درنهایت خواص فیزیکی و مکانیکی چندسازه را به‌استثنای مقاومت به ضربه افزایش می‌دهند، به‌نحوی‌که استفاده بیش‌ازحد مجاز از نانو ذرات، موجب تضعیف خواص چندسازه‌ها می‌شود.

با توجه به اینکه دما پارامتر مهمی در رفتارهای مکانیکی این گونه از نانو چندسازه‌های زیست‌تخریب‌پذیر است و موجب محدودیت در کاربردهای مختلف ازجمله استفاده در داشبورد ماشین، کف‌پوش‌ها و بسته‌بندی مواد و ... می‌شود و تاکنون در این مورد تحقیقی انجام نشده است؛ در این پژوهش تأثیر دما (۲۳، ۴۰، ۶۰، ۸۰ درجه سانتی‌گراد) بر روی خواص مکانیکی نانو چندسازه‌های زیست‌تخریب‌پذیر ساخته‌شده با پلیمرهای بازیافتی نشاسته و خاک‌اره صنعتی و نانو فیبر سلولز و نانو رس بررسی شد.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از نشاسته ذرت با چگالی ۱/۵ gr/cm^3 و جرم مولی ۱۰۵–۱۰۸ gr/mole محصول شرکت صنایع تبدیلی الوند– همدان به‌عنوان پلیمر استفاده‌شده است. گلیسرول با چگالی ۱/۲۶۷ gr/cm^3 و جرم مولی ۹۲/۰۹ gr/mole محصول شرکت صنایع شیمیایی دکتر مجللی می‌باشد. نانو فیبر سلولز با میانگین قطر ۳۵ شرکت نانو نوین پلیمر به روش خشک‌کن انجمادی به‌صورت جامد پنبه‌ای شکل و سفیدرنگ درآمد. نانو رس با نام تجاری مونت موریلونیت با چگالی ۰/۵–۰/۷gr/cm^3 و اندازه ذرات ۲–۱ نانومتر محصول شرکت شیمیایی نوین پاسارگاد و پلی‌پروپیلن گرافت‌شده با انیدرید مالئیک (MAPP) به‌عنوان یکی از سازگارکننده‌های مرسوم و مناسب به‌منظور بهبود چسبندگی با شاخص جریان مذاب ۶۴ min/۱۰gr با غلظت ۲ درصد استفاده شد.

روش تولید نانو چندسازه نشاسته/ نانو فیبر سلولز و نانو رس و آماده‌سازی نمونه‌ها

خاک‌اره (مخلوطی از گونه‌های راش، ممرز، گردو) و نشاسته ذرت که از الک ۶۰ مش عبور کردند به مدت ۲۴ ساعت داخل آون قرار گرفتند، سپس نشاسته ذرت را همراه با ۲۶ wt% از گلیسرول (به‌عنوان نرم‌کننده) در دستگاه مخلوط‌کن Haake مدل*90* HBI system ساخت کشور آمریکا به مدت ۱ min در ۱۰ rpm در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد فراوری شد (این دستگاه دارای محفظه اختلاطی به حجم ۵۵ cc و ضریب پرشوندگی[1] ۰/۷۵ است).

جدول ۱– ترکیب درصد مواد استفاده‌شده در تولید نانو چندسازه‌ها

کد نمونه	پلیمر درصد وزنی	خاک‌اره درصد وزنی	جفت‌کننده درصد وزنی	نانو رس درصد وزنی	نانو فیبرسلولز وزنی درصد
A	۴۹/۵	۴۹/۵	۱	۰	۰
B	۴۸	۴۸	۱	۳	۰
C	۴۷	۴۷	۱	۵	۰
D	۴۸	۴۸	۱	۰	۳
E	۴۷	۴۷	۱	۰	۵

1- Fill Factor

ازآنجایی‌که پلیمر استفاده‌شده در این تحقیق بازیافتی است، ازاین‌رو پلیمر حاصل را در آسیاب صنعتی wiser مدل A-8992 ساخت کشور آلمان واقع در پژوهشگاه پتروشیمی خرد می‌کنیم. بعدازآن پلیمر بازیافتی به‌ترتیب در دمای ۱۰۰°C با نانو فیبر سلولز، نانو رس و خاک‌اره صنعتی (به مدت ۱ min در ۱۰ rpm و ۷ min در ۸۰ rpm) فراوری شد. پس از پایان یافتن زمان تعیین‌شده، مواد از دستگاه خارج‌شده و توسط دستگاه پرس حرارتی (mini test press ساخت شرکت Toyoseiki از کشور ژاپن) تحت فشار ۳۵ MPa در دمای ۱۵۰°C در قالب‌های مخصوص، به‌صورت ورقه‌هایی با ضخامت‌های ۱ و ۱/۵ mm شکل‌دهی شدند. این دستگاه دارای گرم‌کن‌های الکتریکی برای گرمایش و سامانه گردش آب برای سرمایش می‌باشد. جدول ۱ درصد ترکیب مواد استفاده شده در چندسازه را نشان می‌دهد. به‌منظور تأثیر دما در آزمون خمش و کشش، با قرار دادن نمونه‌ها در محفظه حرارتی موجود در دانشکده مکانیک دانشگاه تهران، در دماهای ۲۳،۴۰،۶۰،۸۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد.

آزمون‌ها

برای آزمون‌های خمش و کشش با ۳ بار تکرار ۶۰ عدد نمونه ساخته شد و در دماهای ۲۳،۴۰،۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد آزمون‌ها انجام گردید و برای آزمون مقاومت به ضربه فاقدار ۱۵ عدد نمونه ساخته شد. برای جذب آب ۲۵ نمونه و برای آزمون دینامیکی ۱۵ نمونه ساخته شد و تعداد کل نمونه‌های مورد استفاده ۱۰۵ نمونه بود.

آزمون مقاومت به ضربه مطابق آیین‌نامه D۲۵۶ استاندارد ASTM به‌صورت فاقدار بر روی نمونه‌ها انجام شد. به این منظور از دستگاه KARL FRANK مدل CMBH موجود در پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران استفاده و تعداد ۳ تکرار از هر ترکیب انجام شد.

آزمون خمش مطابق آیین‌نامه D۷۹۰ استاندارد ASTM و با سرعت بارگذاری ۱mm/min بر روی نمونه‌ها انجام شد. بدین‌منظور از دستگاه GOTECH مدل AL-7000M موجود در آزمایشگاه دانشکده مکانیک دانشگاه تهران استفاده شد. کشش نمونه تا زمان گسیختگی کامل آنها ادامه پیدا کرد. نتیجه نهایی حاصل از آزمون کشش برای هر ترکیب از میانگین ۳ تکرار به‌دست آمد.

جذب آب و واکشیدگی ضخامت

جذب آب و واکشیدگی ضخامت (کوتاه‌مدت و بلندمدت) مطابق استاندارد ASTM آیین‌نامه D۷۰۳۱-۰۴ برای نمونه‌هایی به ابعاد ۲۰×۲۰ میلی‌متر و ضخامت ۱/۵ میلی‌متر تهیه شد. برای توزین نمونه‌ها از ترازوی دیجیتال با دقت گرم ۰/۰۰۱ و برای اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها از میکرومتر با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌متر استفاده شد. در آزمون جذب آب، ابتدا نمونه‌ها در آون خشک وزن و ابعاد آنها تعیین شد و به‌عنوان وزن اولیه در نظر گرفته شد، درنهایت نمونه‌ها به درون دسیکاتور حاوی محلول سیر شده کلرید سدیم (با رطوبت نسبی ۷۵٪) منتقل شدند. سپس دسیکاتور در داخل انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. برای این منظور نمونه‌ها از دسیکاتور خارج شد. رطوبت اضافی روی سطح آنها به‌وسیله دستمال کاغذی تمیز شد و نمونه وزن گردید و بعد در داخل آب‌مقطر غوطه‌ور شد. در زمان‌های مختلف تا رسیدن به حداکثر جذب، وزن و ضخامت نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و به‌وسیله داده‌های به‌دست‌آمده مقدار جذب آب و واکشیدگی ضخامت در زمان‌های مختلف محاسبه گردید. ۵ تکرار در این آزمون انجام شد.

درصد جذب آب در زمان غوطه‌وری t با رابطه ۱ محاسبه شد.

$$WA_t = \left[\frac{W_t - W_0}{W_0}\right] \times 100 \quad (1)$$

WA_t = مقدار جذب آب در زمان غوطه‌وری t (٪)

W_t = وزن نمونه‌ها در زمان غوطه‌وری (g)

W0= وزن خشک نمونه قبل از غوطه‌وری (g)

$$TS_t = \left[\frac{T_t - T_0}{T_0}\right] \times 100 \quad (2)$$

Ts_t= واکشیدگی ضخامت در زمان غوطه‌وری (٪)

T_t= ضخامت نمونه‌ها در زمان غوطه‌وری (mm)

T_0= ضخامت نمونه در حالت خشک (mm)

آنالیز حرارتی دینامیکی-مکانیکی

به‌منظور تعیین ویژگی‌های حرارتی مکانیکی از دستگاه (Triton technology مدل Tritec 2000 DMTA ساخت کشور انگلستان) واقع در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی در مد خمشی در محدوده دمایی ۱۰۰- تا ۱۵۰+ درجه سانتی‌گراد و سرعت ۴ ˚C/min و بسامد ۱ هرتز استفاده شد. برای این منظور نمونه‌هایی با ابعاد ۱×۱۰×۳۰ میلی‌متر آماده شد و تحت آنالیز قرار گرفت.

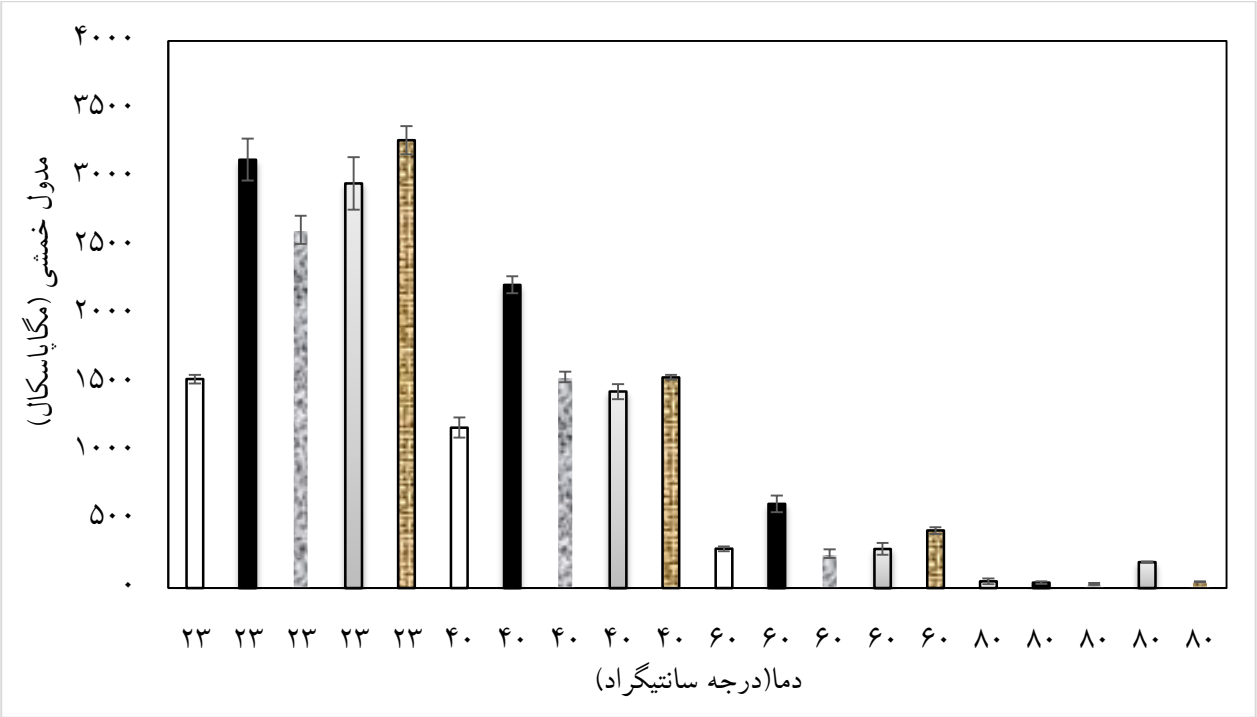
نتایج

مقادیر میانگین ویژگی‌های مکانیکی شامل مدول و مقاومت خمشی، مدول و مقاومت کششی در جدول ۲ آورده شده است. همچنین نسبت خواص مکانیکی مذکور با افزودن ۳ و ۵ درصد نانو ذرات به نسبت چندسازه خالص محاسبه شده است. در این جدول (PX/A (= [Px−PA]×100/PA درصد تغییرات ویژگی‌های مواد در چندسازه شاخص نسبت به نانو ذرات افزوده شده را نشان می‌دهد. طبق جدول افزایش نانو رس و نانو فیبر سلولز موجب بهبود خواص می‌شود. افزایش ۵ درصد نانو فیبر سلولز بهبود بیشتری به نسبت ۳ درصد نانو فیبر سلولز دارد و نسبت ۳ درصد نانو رس اثرهای بیشتری به نسبت ۵ درصد نانو رس دارد و اضافه کردن ۵ درصد نانو فیبر سلولز به نسبت ۳ درصد نانو رس تمامی خواص مکانیکی را بیشتر بهبود می‌دهد.

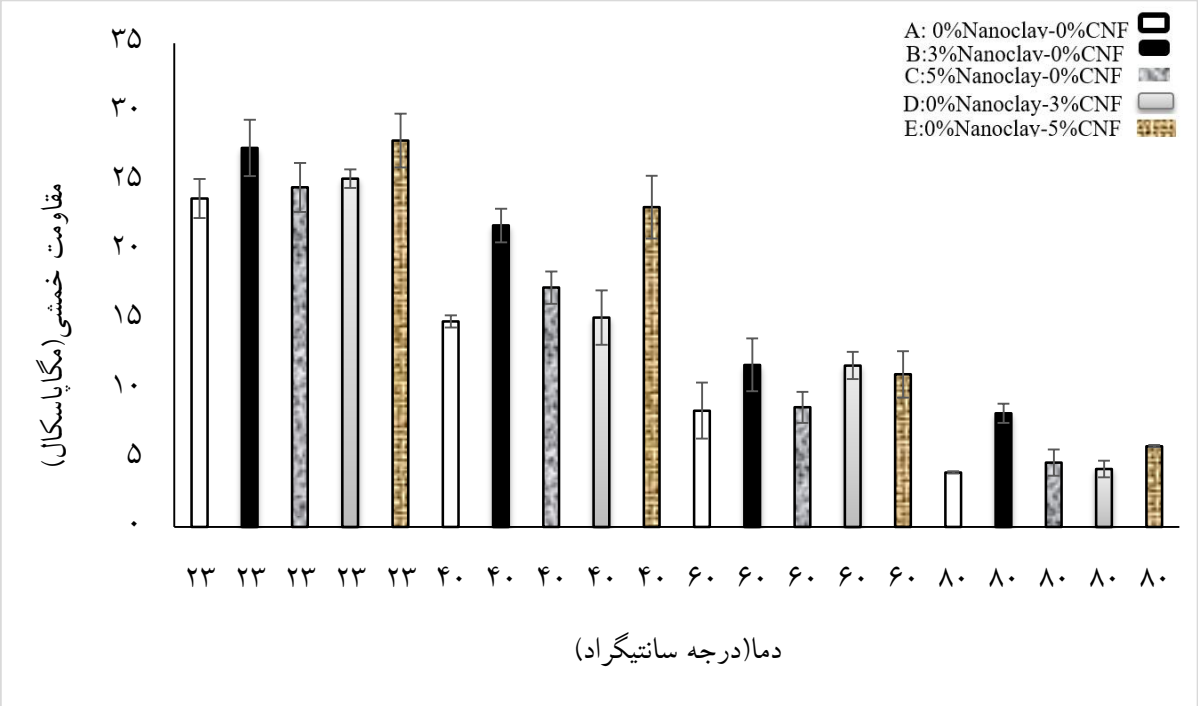
جدول ۲- ویژگی‌های مکانیکی چندسازه چوب پلاستیک در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و تأثیر اضافه کردن نانو ذرات

نوع چندسازه /مقایسه خواص**PX/A :**	مدول خمشی **(MPa)**	مقاومت خمشی **(MPa)**	مدول کششی **(MPa)**	مقاومت کششی **(MPa)**	مقاومت ضربه **(J/m)**
A: No Nano	۱۵۲۷/۹	۲۳/۵	۳۳۶۷	۱۱/۹	۱۰/۸
B: 3% NC	۳۱۳۳	۲۷/۴	۴۲۸۱/۸	۲۴/۸	۱۰/۵
C: 5% NC	۲۶۱۹/۶	۲۴/۵	۴۰۶۴/۲	۱۷/۲	۱۰/۱
D: 3% CNF	۲۹۵۸/۷	۲۵/۲	۳۷۲۲/۰	۱۲/۶	۱۰/۵
E: 5% CNF	۳۲۷۵/۳	۲۷/۹	۵۱۵۴/۲	۲۳/۷	۱۰/۲
PB/A	٪۱۰۵+	٪۱۵/۵+	٪۲۷/۱+	٪۱۰۸/۴+	٪۰≈
PC/A	٪۷۱/۴+	٪۴/۲+	٪۲۰/۷+	٪۴۴/۵+	٪۰≈
PD/A	٪۹۳/۶+	٪۶/۱+	٪۱۰/۵+	٪۵/۸+	٪۰≈
PE/A	٪۱۱۴/۳+	٪۱۸/۷+	٪۵۳+	٪۹۹/۲+	٪۰≈

جدول ۲ نشان می‌دهد نانو چندسازه‌های ساخته‌شده با ۳ و ۵ درصد نانو فیبر سلولز و نانو رس به نسبت خالص مقاومت به ضربه کمتری دارد. شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزودن نانو ذرات مدول خمشی نسبت به چندسازه خالص افزایش یافته است.

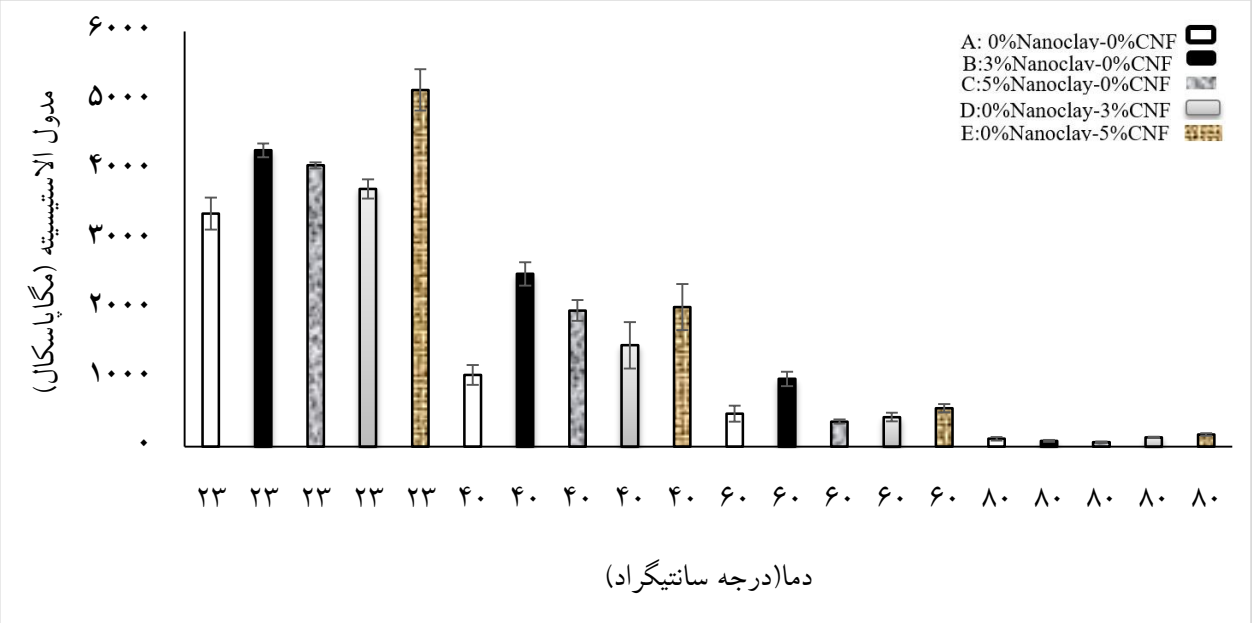


شکل ۱– اثر متقابل دما، نانو رس و نانو فیبر سلولز بر مدول خمشی



شکل ۲– اثر متقابل دما، نانو رس و نانو فیبر سلولز بر مقاومت خمشی

این موضوع نشان‌دهنده تأثیر مثبت استفاده از این دو نوع نانو ذرات بر روی چندسازه ساخته‌شده است. افزودن ۵ درصد نانو رس به میزان ۷۱/۴ درصد و افزودن ۳ درصد نانو رس ۱۰۵ درصد مدول خمشی را بهبود می‌بخشد؛ همچنین افزایش ۳ درصد نانو فیبر سلولز ۹۳/۶ درصد و ۵ درصد نانو فیبر سلولز ۱۱۴/۳ درصد موجب افزایش مدول خمشی می‌شود. همچنین با افزایش دما مدول خمشی به‌شدت کاهش یافت.



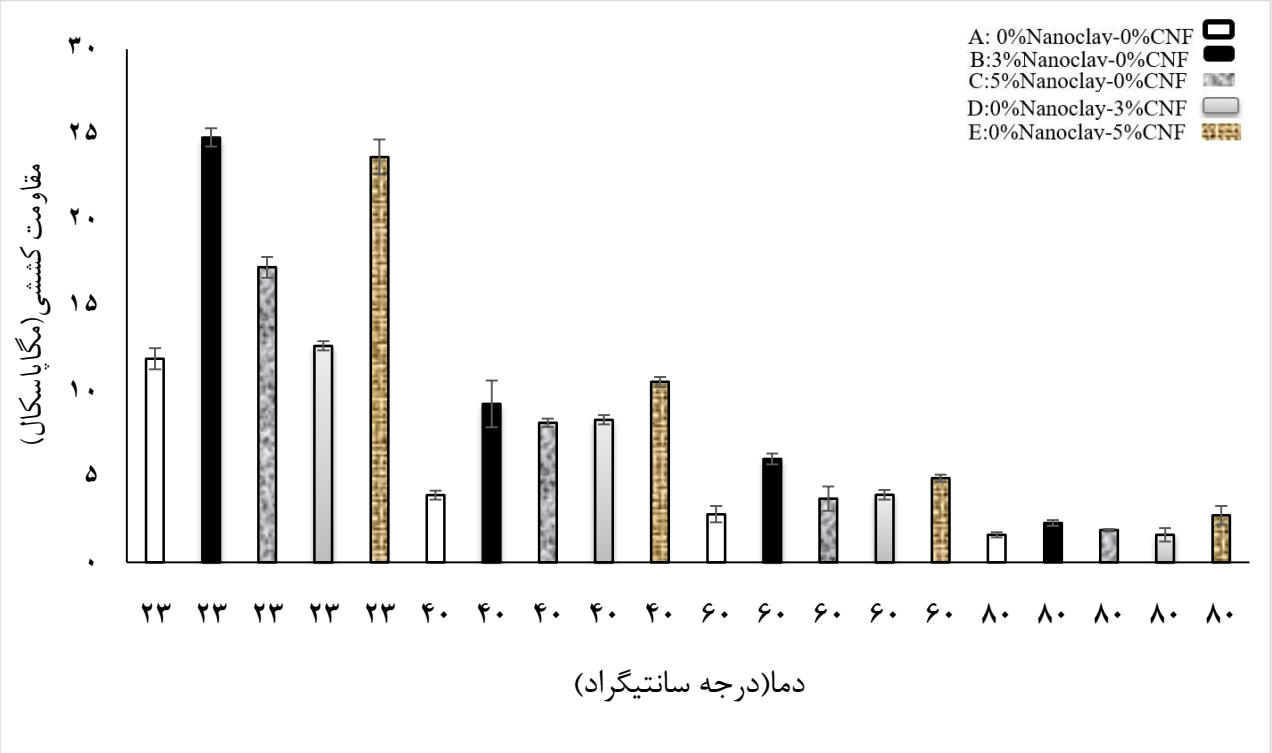
شکل ۳- اثر متقابل دما و نانو رس و نانو فیبر سلولز بر مدول‌الاستیسیته

شکل ۲ نشان می‌دهد در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد نانو چندسازه ساخته‌شده با افزایش ۵ درصد نانو فیبر سلولز ۱۸/۷ درصد مقاومت خمشی افزایش یافت. افزودن ۳ درصد نانو فیبر سلولز ۶/۱ درصد بهبود مقاومت را به همراه داشت، همچنین نانو چندسازه ساخته‌شده با ۳ درصد نانو رس ۱۵/۵ درصد مقاومت خمشی بالاتری نسبت به نانو چندسازه خالص داشت و با افزایش ۵ درصد نانو رس بهبود ۴/۲ درصدی مشاهده شد.

شکل ۳ نشان می‌دهد نانو چندسازه ساخته شده با ۵ درصد نانو فیبر سلولز بالاترین مدول کششی را در دمای اتاق دارد و ۵۳ درصد بهبود به نسبت چندسازه خالص مشاهده می‌شود. به‌طوری‌که با افزایش دما مدول کششی به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد، اگرچه افزایش نانو ذرات موجب بهبود ویژگی‌های کششی می‌شود اما در دماهای بالاتر با افزایش ۳ درصد نانو رس مدول کششی ثبات بیشتری دارد.

طبق شکل ۴ افزودن ۳ درصد نانو رس ۱۰۸ درصد و ۵ درصد نانو فیبر سلولز ۹۹/۲ مقاومت کششی را افزایش می‌یابد.

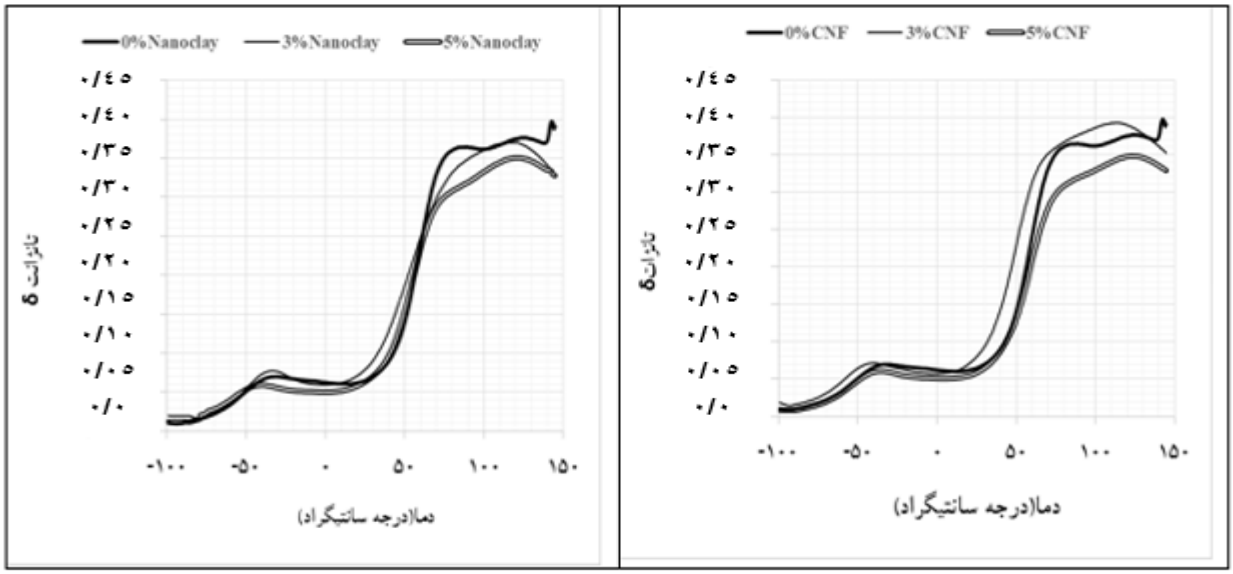
طبق نتایج جدول ۳ مشاهده می‌شود که افزودن ۵ درصد نانو ذرات نسبت به ۳ درصد همان نانو ذرات جذب آب و واکشیدگی ضخامت کمتری را دارد، بنابراین نتایج نشان می‌دهد که افزودن نانو ذرات موجب بهبود خواص فیزیکی می‌شود و نانو رس به نسبت نانو فیبر سلولز تأثیر بیشتری دارد.



شکل ۴- اثر متقابل دما، نانو رس و نانو فیبر سلولز بر مقاومت کششی

جدول ۳- خلاصه‌ای از خواص فیزیکی و تأثیر افزودن نانو ذرات

نوع چندسازه / PX/A	جذب آب	واکشیدگی ضخامت بعد از ۷۲ ساعت	واکشیدگی ضخامت بعد از ۱۰۰۰ ساعت
A: No Nano	%۱۰۶/۸	%۹۸/۵	%۱۲۶/۶
B: 3% NC	%۸۸	%۸۰/۶	%۱۰۱/۲
C: 5% NC	%۸۱/۹	%۷۸/۲	%۹۱/۴
D: 3% CNF	%۱۰۴/۹	%۹۶/۵	%۱۲۰/۵
E: 5% CNF	%۱۰۰/۳	%۸۹/۵	%۱۱۴/۲
$P_{B/A}$	%۱۸/۸-	%۱۷/۹-	%۲۵/۴-
$P_{C/A}$	%۲۴/۹-	%۲۰/۳-	%۳۵/۲-
$P_{D/A}$	%۱/۹-	%۲-	%۶/۱-
$P_{E/A}$	%۶/۵-	%۹-	%۱۲/۴-



شکل ۵- نمودار tanδ نانو چندسازه

طبق شکل ۵ مشاهده می‌شود که شکل منحنی *tanδ* برای چندسازه‌های چوب پلاستیک با مقادیر مختلف ذرات نانو دقیقاً مشابه یکدیگر است، به‌نحوی‌که دو تا قله کاملاً صاف در تمام منحنی‌های *tanδ* مشاهده می‌شود که بیانگر دمای انتقال شیشه‌ای بالا و پایین است. دمای انتقال شیشه *Tgα* و *Tg β* مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای استخراج شده برای چندسازه‌ها با مقدار ذرات نانو مختلف در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴- دمای انتقال شیشه‌ای در چندسازه‌ها با درصدهای مختلف نانو ذرات

نوع چندسازه/درصد نانو ذرات	**Tgα (°C)** پایین‌ترین دمای انتقال شیشه‌ای	**Tgβ (°C)** بالاترین دمای انتقال شیشه‌ای
A: No Nano particle	-۳۷	۸۹
B: 3% Nano Clay	-۳۸	۱۱۲
C: 5% Nano Clay	-۳۶	۱۱۹
D: 3% CNF	-۳۹	۱۱۳
E: 5% CNF	-۳۸	۱۲۳

پایین‌ترین دمای انتقال شیشه‌ای مربوط می‌شود به مرحله غنی از گلیسرول و پیک دوم با دمای بالاتر نشان‌دهنده مرحله غنی از نشاسته است. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود افزودن ذرات نانو در چوب پلاستیک‌ها تغییر خاصی در دمای انتقال شیشه‌ای پایین رخ نمی‌دهد. این امر به دلیل مقدار گلیسرول ثابت و بدون تغییر در ساختار نانو چندسازه‌ها می‌باشد. از سوی دیگر مشاهده می‌شود که افزایش ذرات نانو در چوب پلاستیک‌ها دمای انتقال شیشه‌ای بالا را به مقدار قابل‌توجهی افزایش می‌دهد و افزودن نانو فیبر سلولز اثر بهتری دارد. به‌طوری‌که اتصال قوی بین نانو فیبر سلولز و نشاسته حرکت مولکول‌های نشاسته را محدود می‌کند. همچنین زنجیره نشاسته را محدود می‌کند و این محدودیت چندسازه‌ها را صلب‌تر و

همچنین دمای انتقال شیشه‌ای را افزایش می‌دهد. پهنای بزرگ قله‌ها بیانگر ناهمگونی ساختارهای نشاسته گرمانرم و نانو چندسازه‌های آن با نانو ذرات می‌باشد.

بحث

تأثیر افزودن مقدار اندکی ذرات نانو فیبر سلولز و نانو رس به چندسازه ساخته‌شده با نشاسته گرمانرم و خاک‌اره صنعتی بررسی شده است. برای این منظور آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی جامعی انجام شد تا خواص مکانیکی استخراج شود و ریخت‌شناسی و چندسازه‌های ساخته‌شده مطالعه شود. همچنین برای بررسی کارایی این نانو چندسازه‌های زیست‌تخریب‌پذیر در برابر تغییرات دمایی محیط آزمون‌های مکانیکی در چندین دما از ۲۳ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام گردید. نتایج و مشاهدات زیر از این مطالعه قابل استخراج است.

افزودن مقدار اندکی نانو فیبر سلولز و نانو رس در چندسازه زیست‌تخریب‌پذیر ساخته‌شده از نشاسته و خاک‌اره صنعتی استحکام و مدول کشش، استحکام و مدول خمشی را افزایش می‌دهد، اما تأثیر خاصی بر مقاومت به ضربه ندارد (Tjong, S.C., 2006). با افزایش مقدار نانو رس مدول کشش چندسازه چوب پلاستیک افزایش‌یافته، این افزایش می‌تواند بر اثر برهم‌کنش قوی بین ماتریس (پلیمر) و لایه‌های سیلیکاتی نانو رس به دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی و همچنین عوامل ساختاری مختلفی مانند نسبت حجمی، ضریب ظاهری بالای ذرات نانو رس، فاصله افقی بین ذرات و مقدار درهم‌رفتگی ذرات نانو رس و نیز بر خواص مکانیکی نانو چندسازه‌های پلیمر – خاک رس تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای داشته باشد. علاوه‌براین تشکیل ساختار لایه‌ای تأثیر شدیدی بر مدول نانو چندسازه حاصل دارد، همچنین درصد خاک رس در نانو چندسازه‌ها نقش بسزایی ایفاء می‌کند. معمولاً با افزایش درصد رس ساختمان‌های جدید درهم‌رفته و بعد توده‌های رس در نانو چندسازه تشکیل می‌شود و موجب کلوخه شدن ذرات نانو می‌گردد و مقاومت‌ها تا حدودی کاهش می‌یابد (Samal *et al.*, 2008).

نتایج تحقیق نشان دادند که ذرات نانو رس به دلیل ایجاد ساختارهای لایه‌ای و همچنین توازن بین تنش‌ها و انتشار مولکول‌ها، باعث افزایش مدول الاسیتسیته در چندسازه می‌گردد (Chen *et al.*, 2006).از سویی به نظر می‌رسد تجمع و تراکم توده‌های رس در تشکیل مناطق با تمرکز تنش بالا از یکسو و عدم تشکیل ساختار ورقه‌ای از سوی دیگر ازجمله دلایل کاهش مقاومت به ضربه فاقدار چندسازه باشد (Wu *et al.*, 2007).

افزایش خواص مکانیکی به‌غیراز مقاومت به ضربه در نانو چندسازه ساخته‌شده با ۳ درصد نانو فیبر سلولز را می‌توان به افزایش چسبندگی سطح مشترک نسبت داد. به‌طوری‌که با افزایش ۵ درصد نانو فیبر درصد کمتری خواص مکانیکی افزایش می‌یابد که احتمالاً ناشی از جمع شدن نانو فیبر به دلیل نیروهای واندروالسی که منجر به شکل‌گیری دسته‌های الیافی و چسبندگی سطحی ضعیف بین ماتریس و نانو فیبر سلولزی شده است (Thuwall *et al.*, 2007).

افزودن نانوها بر چندسازه مذکور خواص فیزیکی و کارایی آنها را مانند جذب آب و واکشیدگی بهبود می‌دهد. به‌نحوی‌که با افزایش مقدار نانو رس، جذب آب و واکشیدگی ضخامت نانو چندسازه‌های چوب– پلاستیک کاهش می‌یابد.

بنابراین به نظر می‌رسد ویژگی نفوذناپذیری نانو ذرات رس مانع از نفوذ آب به درون زمینه پلیمری می‌شود (Rana *et al.*, 2005) برای این منظور سه سازوکار مختلف وجود دارد: سازوکار اول مرتبط با طبیعت آب‌گریز سطح رس می‌باشد که این ویژگی موجب غیرفعال شدن رطوبت می‌شود. سازوکار دوم مرتبط به این ویژگی است که لایه‌های سیلیکاتی ذرات رس به دلیل داشتن ضریب ظاهری بالا، باعث طولانی‌تر و پرپیچ و خم شدن مسیر عبور مولکول‌ها در زمینه پلیمری می‌شوند، که این امر موجب به تعویق انداختن نفوذ آب به داخل چندسازه می‌شود. سازوکار سوم نیز بر این موضوع دلالت دارد که نانو ذرات رس به علت داشتن خاصیت جوانه‌زنی، موجب تشکیل ساختار بلوری در چندسازه می‌شود که این امر نیز به‌نوبه خود باعث کاهش روند جذب آب می‌گردد (Alexandre *et al.*, 2006).

برای چندسازه تقویت‌شده با ذرات نانو فیبر سلولزی بررسی جذب آب ماده به دلیل ماهیت آب‌دوستی نانو فیبر سلولز مهم می‌باشد (Bharadwaj *et al.*, 2002). مقاومت بیشتر نشاسته گرمانرم در برابر آب به هنگام افزایش مقدار نانو ذرات سلولزی

گزارش شده است. جذب آب با افزودن ذرات نانو سلولز کاهش می‌یابد. این پدیده با وجود واکنش‌های قوی پیوند هیدروژن بین ذرات و ماتریس نشاسته و ویسکرز سلولزی شرح داده می‌شود. اثرهای متقابل پیوند هیدروژن در چندسازه‌ها روند تثبیت ماتریس نشاسته را هنگامی که در محیطی بسیار مرطوب غوطه‌ور است، باعث می‌گردد. همچنین بلورینگی بالای سلولز نیز می‌تواند عامل کاهش جذب باشد (Svagan *et al*., 2009). به‌طوری‌که با افزایش دما خواص مکانیکی کلیه چندسازه‌های ساخته‌شده به مقدار قابل‌ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد اما در محیط با دمای بالا چوب‌پلاستیک‌های دارای نانو رس ساختار پایدارتری نسبت به چندسازه‌های حاوی نانو فیبر سلولز دارد.

منابع مورد استفاده

-Alexandre, B., Marais, S., Langevin, D., Médéric, P. and Aubry, T., 2006. Nanocomposite-based polyamide 12/montmorillonite: relationships between structures and transport properties. Desalination, 199(1-3): 164-166.

-Bharadwaj, R.K., Mehrabi, A.R., Hamilton, C., Trujillo, C., Murga, M., Fan, R. and Thompson, A.K., 2002. Structure–property relationships in cross-linked polyester–clay nanocomposites. Polymer, 43(13), 3699-3705.

-Beigloo, J.G., Eslam, H.K., Hemmasi, A.H., Bazyar, B. and Ghasemi, I., 2017. Effect of nanographene on physical, mechanical, and thermal properties and morphology of nanocomposite made of recycled high density polyethylene and wood flour. BioResources, 12(1): 1382-1394.

-Cao, X., Ding, B., Yu, J. and Al-Deyab, S.S., 2012. Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. Carbohydrate polymers, 90(2):1075-1080.

-Chen, H.C., Chen, T.Y. and Hsu, C.H., 2006. Effects of Wood Particle Size and Mixing Ratios of HDPE on the Properties of the Composites, Holz als Roh- und Werkstoff 64: 172–177.

-Deka, B.K. and Maji, T.K., 2011. Effect of TiO2 and nanoclay on the properties of wood polymer nanocomposite. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42(12):2117-2125.

-Eslam,H.K., Esmaeeilzadeh, S.S., Rajabi, M., 2011. Effect of Steaming Treatment on the Physical and Mechanical Properties of WPC Made of Cotton Flour and Polypropylene, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 5(6): 1143-1150.

-Han, G., Lei, Y., Wu, Q., Kojima, Y. and Suzuki, S., 2008. Bamboo–fiber filled high density polyethylene composites: effect of coupling treatment and nanoclay. Journal of Polymers and the Environment, 16(2): 123-130

-Huang, Z., Qian, L., Yin, Q., Yu, N., Liu, T. and Tian, D., 2018. Biodegradability studies of poly(butylene succinate) composites filled with sugarcane rind fiber, Polymer Testing, 66 (2018): 319-326.

-Nafchi, H.R., Abdouss, M., Najafi, S.K., Gargari, R.M., and Mazhar, M., 2015. Effects of nano-clay particles and oxidized polypropylene polymers on improvement of the thermal properties of wood plastic composite. Maderas. Ciencia y tecnología, 17(1): 45-54.

-Nosrati, S.B., Dehdast. F., Mohebbi, G.R. and Abdoyss, R., 2017. The effect of nano-clay particles and compatibilization of oxidized polypropylene in molten phase on the mechanical and physical properties of wood plastic composite,Iranian Journal of wood and paper Industrial,9(1):137/151

-Qi, H., Cai, J., Zhang, L. and Kuga, S., 2009. Properties of films composed of cellulose nanowhiskers and a cellulose matrix regenerated from alkali/urea solution. Biomacromolecules, 10(6): 1597-1602.

-Rana, H.T., Gupta, R.K., GangaRao, H.V. and Sridhar, L.N., 2005. Measurement of moisture diffusivity through layered-silicate nanocomposites. Aiche journal, 51(12): 3249-3256.

-Satyanarayana, K.G., Arizaga, G.G.C. and Wypych, F., 2009. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview, Progress in polymer science, 34(9): 982-1021.

-Saffarzadeh, S. and Ebrahimi, Gh., 2000. A Study of Cellulosic Fibers/ High Density Polyethylene Composites and their Mechanical Properties, Iran. J. Nat. Res., 53, 217-224, 2000.

-Samal, S.K., Nayak, S.K. and Mohanty, S., 2008. Polypropylene nanocomposites: effect of organo-modified layered silicates on mechanical, thermal & morphological performance. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 21(3): 243-263.

-Tjong, S.C., 2006. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. Materials Science and Engineering: R: Reports, 53(3-4): 73-197.

-Thuwall, M., Boldizar, A. and Rigdahl, M., 2006. Extrusion processing of high amylose potato starch materials. Carbohydrate Polymers, 65(4):441-446.

-Wu, Q., Lei, Y., Clemons, C.M., Yao, F., Xu, Y. and Lian, K., 2007. Properties of HDPE/clay/wood nanocomposites. Journal of Plastic Technology, 27(2):108-115.

Effects of nano cellulose fiber and nano clay on properties of biodegradable composites made of recycled polymers and industrial saw dust

S. Esmaeilzadeh Saieh[1], H. Khademi Eslam[2*], E. Ghasemi[3] and B. Bazyar[4]

1-Phd. Student, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2*-Corresponding Author, Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran,
Email: hkhademieslam@gmail.com
3-Professor, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran
4-Assistance professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: April, 2019 Accepted: Oct., 2019

Abstract

Effects of temperature, cellulose Nano fibers and Nano clay particles on mechanical, physical and morphological properties of biodegradable composites made of recycled thermoplastic starch biopolymer and mixed industrial sawdust are investigated. Cellulose Nano Fibers and Nano Clay particles were selected at 0, 3 and 5 weight percent and were blended with biodegradable composites using internal mixer and then samples prepared by injection molding. Mechanical properties including tensile modulus and strength, flexural modulus and strength were measured under the temperatures ranging from 23 ºC to 80 ºC. Impact test and water absorption and thickness swelling were also determined according to relative methods. Results showed that elevating the temperature drastically reduce mechanical properties. Nano Clay addition results in increased mechanical properties except for impact strength. Water absorption and thickness swelling are reduced. Addition of 5% Cellulose Nano Fibers improves mechanical and morphological properties more than 3%. Dynamic mechanical thermal analysis revealed that Nano composites samples with 5% Nano Clay and Cellulose Nano Fibers has higher storage modulus and glass transition temperatures in compare to pure composite samples. Nano particles can be successfully used to improve properties and performance except for fracture resistance.

Keywords: Biodegradable nanocomposite, cellulose nano fiber, nano clay, industral sawdust, thermoplastic starch polymer.