

ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نانو کامپوزیت ساخته شده از پلی‌وینیل الکل - نانو فیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون

محمدعلی بای^۱ و بهزاد بازیار^{۲*}، حبیب‌الله خادمی اسلام^۳، عبدالله نجفی^۴ و امیر هومن حمص^۳

۱- دانشجوی دکتری گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران
۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران،

پست الکترونیک: bazyar@srbiau.ac.ir

۳- استاد، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران

۴- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، ایران

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۹ تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۹

چکیده

در این تحقیق، به بررسی تأثیر میزان نانو فیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون بر روی ویژگی‌های نانو کامپوزیت ساخته شده با پلی‌وینیل الکل پرداخته شد و خصوصیات فیزیکی و مکانیکی و مورفولوژیکی نانو کامپوزیت‌های ساخته شده بررسی گردید. نمونه‌ها به روش ریخته‌گری با نسبت‌های مختلف ۰، ۵ و ۱۰ درصد به پلی‌وینیل الکل اضافه شده‌اند. مورفولوژی نانو کامپوزیت‌ها با استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گردید. مشاهدات درصد میزان نفوذپذیری به بخار آب و میزان جذب آب با افزودن نانو فیبر سلولز و نانو اکسید در فیلم شاهد پلی‌وینیل الکل خالص و فیلم‌های نانو کامپوزیت با ترکیبات مختلف اختلاف معنی‌داری با یکدیگر داشتند. مقاومت کششی نانو کامپوزیت‌ها نشان داد با افزودن میزان نانو فیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون سبب افزایش مقاومت کششی شده و درصد افزایش طول با افزودن نانو فیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون کاهش یافت. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که افزودن مقدار کمی از الیاف نانو فیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون باعث تقویت پلیمر پلی‌وینیل الکل و بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی و افزایش کارایی نانو کامپوزیت‌ها می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌وینیل الکل، نانو فیبر سلولز، نانو اکسید سیلیکون، نفوذپذیری به بخار آب

مقدمه

الیاف غیر آلی در نظر گرفته شده‌اند (Chuah, T. et al., 2006). بیشتر تحقیقات توجه به جایگزینی برای پلاستیک‌های مشتقات نفتی را به روش مقرون به صرفه بوسیله مواد زیست‌تخریب‌پذیر با خواص مکانیکی رقابتی دارد. پلیمرهای زیستی به‌عنوان امیدوارکننده‌ترین مواد در نظر گرفته شده‌اند، زیرا به فراوانی در طبیعت وجود دارند، همچنین یک محصول نهایی مقرون به صرفه را تشکیل

در سال‌های اخیر استفاده از الیاف طبیعی به‌عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها به دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. الیاف طبیعی به دلیل منابع تجدیدپذیر و بسیار در دسترس، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. به دلیل مسائل جدی زیست‌محیطی آنها به‌عنوان ماده جایگزینی برای پرکننده‌ها و

مقاومت کششی و انعطاف پذیری بالایی است که به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل آزاد، امکان عملکرد خوبی را دارد. از پلی‌وینیل الکل به طور گسترده‌ای برای تهیه مخلوط‌ها و کامپوزیت‌ها با چندین پلیمر طبیعی و تجدیدپذیر مانند کیتوزان، نانوسلولز، نشاسته یا لیگنوسلولزیک استفاده شده است. نانو ذرات سیلیس سازگاری زیستی و تجزیه بیولوژیکی و خاصیت حرارتی بالایی دارد. علاوه بر این، نانو ذرات سیلیس دارای سطح ویژه و تعداد زیادی از گروه‌های سیلانول هستند که می‌توانند یک واسطه قوی با پلیمرها در کامپوزیت‌ها ایجاد کنند، اثر پیوند هیدروژن را افزایش دهند و رفتارهای بلوری ماتریس مخلوط پلیمری را تغییر دهند (Hu *et al.*, 2013). دی‌اکسید سیلیکون به عنوان ماده افزودنی غذایی در اتحادیه اروپا با کد E551 درج شده است. سازمان غذا و داروی ایالات متحده سیلیسیم دی‌اکسید و سیلیس آمورف را به عنوان عوامل ضد ساخت طبقه‌بندی کرده است. از سیلیس به عنوان عامل تسکین‌دهنده / ریزکننده در بخش‌های آب، روغن یا حامل عطر و طعم استفاده می‌شود. میزان مصرف روزانه سیلیس در محصولات بسته‌بندی غذایی ۹/۴ میلی‌گرم در کیلوگرم برآورد شده است که ۱/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم آن در محدوده اندازه نانو است (Mebert *et al.*, 2017).

اثرهای نانو اکسید سیلیکون بر روی فیلم‌های کامپوزیت و استفاده از آن به عنوان بی‌حرکتی آزریمی در بسته‌بندی مواد غذایی به عنوان بهبوددهنده ماندگاری، مورد بررسی قرار گرفته است (Ariyaratna و همکاران، 2011).

مواد و روش‌ها

در این بررسی، پلی‌وینیل الکل (PVA) متوسط وزن مولکولی: ۷۲۰۰۰ گرم در مول؛ درجه پلیمریزاسیون: ۱۶۰۰؛ درجه هیدرولیز: ۹۷/۵-۹۹/۵ مول درصد از Sigma-Aldrich آلمان خریداری شد. نانو فیبر سلولز در شرکت دانش‌بنیان نانو نوین پلیمر و به‌روش مکانیکی و با کمک دستگاه سوپر آسیاب مدل MKCA6 (ساخت شرکت Masaku ژاپن) تهیه گردید. نانو فیبر سلولز با متوسط قطری 10 ± 32 نانومتر از الیاف مخلوط

می‌دهند (Ching *et al.*, 2015). خواص الیاف طبیعی از نزدیک با ماهیت سلولز و خصوصیات تبلور آن ارتباط دارد. به‌عنوان مثال، الیاف با محتوای سلولز بیشتر از آنهایی که دارای محتوای همی‌سلولز هستند دیده می‌شوند، دارای ویژگی‌های مکانیکی خاص و چشمگیری هستند. در میان الیاف طبیعی، سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین، تجدیدپذیرترین و قابل تجزیه‌ترین زیست پلیمر در جهان است. فیبریل سلولز از میکرو ساختارهای سلسله مراتبی مختلفی تشکیل شده است که معمولاً به‌عنوان میکروفیبریل‌های اندازه نانو شناخته می‌شوند. این فیبریل‌های اندازه نانو دوباره از یک قسمت بلوری و آمورف ترکیب شده‌اند و این ناحیه بلوری به نام نانو سلولز یا نانو ویسکر نامگذاری شده است (Li *et al.*, 2014). الیاف با محتوای همی‌سلولز بیشتر تمایل به جذب رطوبت بیشتری دارند و تشکیل اکسید در الیافی که محتوای لیگنین بیشتری دارند بهتر است، زیرا در دماهای نسبتاً پایین تخریب می‌شوند (Ching & Ng., 2014). به‌منظور تقویت کامپوزیت‌ها، از سلولز، به دلیل ساختار کریستالی و ماهیت نیمه بلوری که از الیاف طبیعی استخراج شده‌اند مورد استفاده قرار می‌گیرد (Lu *et al.*, 2008). زنجیره‌های سلولزی توسط پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل به‌صورت جانبی تثبیت می‌شوند. بنابراین آنها از مقاومت و استحکام ساختاری بالایی برخوردار هستند (Mandal و همکاران، ۲۰۱۴). نتیجه به هم پیوستگی زنجیره‌های سلولز منجر به سختی و مقاومت ساختاری بالا در ماده و استحکام مکانیکی بالا، وزن سبک، نسبت طول به قطر زیاد و سطح ویژه زیاد می‌شود (Niazi *et al.*, 2015). پلی‌وینیل الکل یک پلیمر معمول و شناخته شده است که دارای ویژگی‌های برجسته‌ای مانند حلالیت در آب، سهولت استفاده، خاصیت تشکیل فیلم و تجزیه بیولوژیکی است. تولید جهانی آن حدود ۶۵۰۰۰۰ تن در سال است (Orts *et al.*, 2005). از پلی‌وینیل الکل به دلیل داشتن خواص شیمیایی و فیزیکی خوب مانند مقاومت شیمیایی، نقطه ذوب زیاد و سازگاری بیولوژیکی به‌عنوان پلیمر قابل تجزیه استفاده می‌شود. علاوه بر این، یک ماده ارزان‌قیمت و غیر سمی است که دارای

هرچه بهتر ذرات نانو در سطح پلیمر سوسپانسیون نانوفیبر سلولز مخلوط شده با پلیمر و نانو اکسید سیلیکون تحت تیمار اولتراسونیک قرار گرفتند و مقدار مواد مصرف شده برای هر تیمار به‌طور میانگین در جدول ۱ آورده شده است. زمان تیمار اولتراسونیک ۲۰ دقیقه و به‌صورت ۵ زمان ۴ دقیقه‌ای و بین هر دو زمان ۱ دقیقه توقف شد. مخلوط حاصل در داخل قالب مخصوص (پتری‌دیش) ریخته شده و در داخل انکوباتور با دمای 35 ± 3 درجه سانتی‌گراد قرارداد شد. فیلم‌های کامپوزیتی با نسبت‌های مختلف ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی تهیه شدند. نانو کامپوزیت‌ها پس از ۱۲۰ ساعت از قالب خارج گردیدند و ضخامت آنها اندازه‌گیری شد. جدول ۱ ترکیب (درصد وزنی) مواد را در هر نوع نمونه نشان می‌دهد.

سوزنی‌برگان تهیه شد. نانو اکسید سیلیکون (SiO_2)، اندازه ذرات ۱۰-۲۰ نانومتر، با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت Sigma-Aldrich آلمان تأمین شد.

به‌منظور تهیه محلول پلیمر، پلیمرهای PVA در آب مقطر حل گردیدند. با توجه به نسبت وزنی نانو فیبرهای سلولز و ماتریس PVA مقدار معین از پلیمرها (حدود ۱/۲۵ گرم) در ۲۰ گرم آب مقطر در ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه، تحت همزنی مکانیکی قرار گرفتند. پس از حل شدن کامل پلیمرها محلول‌های حاصل تا رسیدن به دمای اتاق تحت شرایط همزنی باقی ماندند. برای تهیه نانو کامپوزیت‌ها با نسبت‌های مختلف نانوفیبر سلولز، محلول‌های پلیمر حاصل با مقادیر معینی از سوسپانسیون نانوفیبر سلولز مخلوط شده و در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه همزنی شدند. برای پراکنده شدن

جدول ۱- درصد ترکیب مواد در نمونه نانو کامپوزیت ساخته شده

کد نمونه نانو کامپوزیت‌ها	پلی‌وینیل الکل	نانو فیبر سلولز	نانو اکسید سیلیکون
PVA-100 %	۱۰۰	۰	۰
PVA90/NFC 10 %	۹۰	۱۰	۰
PVA80/NFC 20 %	۸۰	۲۰	۰
PVA90/S 10%	۹۰	۰	۱۰
PVA80/S 20%	۸۰	۰	۲۰
PVA90/NFC 5/S 5 %	۹۰	۵	۵
PVA80/NFC 10/S 10 %	۸۰	۱۰	۱۰

بوسیله رابطه زیر محاسبه گردید.

$$WA(t) = \frac{W(t) - W(o)}{W(o)} \times 100$$

$WA(t)$ = تغییر وزن

$W(t)$ = وزن خشک نمونه بعد از غوطه‌وری

$W(o)$ = وزن خشک نمونه قبل از غوطه‌وری

میزان نفوذپذیری بخار آب (Wvp) نانو کامپوزیت‌ها براساس روش E96 مصوب ASTM اندازه‌گیری شد.

ضخامت فیلم‌های کامپوزیت با استفاده از میکرومتر دیجیتالی مدل (ID-F 125E، میتوتویو، ژاپن) با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌متر اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری جذب آب نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM D7031-11 انجام شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور حاوی سیکازل قرار گرفتند، سپس وزن اولیه آنها مشخص شد. در مرحله بعد فیلم‌ها درون ظرف محتوای آب مقطر ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. فیلم‌ها به صورت دوره‌ای و در فواصل زمانی معین از ظرف خارج و توزین نمونه‌ها انجام شد. میزان جذب رطوبت

فیلم‌های نانو کامپوزیتی با گریس روی سطح سلول‌ها اندازه‌گیری با محتوای ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر ثابت شده و

درون دسیکاتور حاوی سلیکاژل قرار داده شدند. آب در دمای ۲۵ درجه رطوبت ۱۰۰ درصد ایجاد و اختلاف رطوبت در دو سمت روکش در دمای ۲۵ اختلاف فشار بخاری برابر پاسکال $10^3 \times 2/337$ ایجاد می‌کند. سلول در لحظه صفر و ۳۳۶ ساعت پس از شروع آزمایش توزین و میزان تغییرات وزنی آنها محاسبه شد. نفوذپذیری به بخار آب طبق رابطه زیر به دست آمده است.

نفوذپذیری به بخار آب = (کاهش وزن W) × میانگین ضخامت (X) / (سطح معرض در فیلم A) × زمان (t) × اختلاف فشار دو سمت فیلم (ΔP)

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

بررسی ریزساختار نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN MIRA 3 XMU) انجام شد. برای بررسی اثرهای افزودن نانو فیبرهای سلولز بر ریزساختار فیلم‌ها، تصاویری از مقطع عرضی آنها تهیه شد. پس از شکست در ازت مایع نمونه‌ها با استفاده از چسب نقره روی پایه‌های آلومینیومی قرار داده شدند. سپس پایه‌ها با یک دستگاه پوشش‌دهنده تا نقطه بحرانی خشک شده و به مدت ۵ دقیقه با طلا پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی با شتاب ولتاژ ۲۶ کیلووات انجام شد.

خواص مکانیکی با استفاده از دستگاه تجزیه و تحلیل بافت (TexVol, Sweden) ارزیابی شد. فیلم‌ها به شکل مستطیل در ابعاد $2/5 \times 10$ سانتیمتر بریده شدند و به تعادل رطوبتی رسیدند. فاصله بین دو فک دستگاه ۵۰ میلی‌متر و سرعت حرکت فک‌ها ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه انتخاب شد. ویژگی‌هایی شامل مدول کششی (*Tensile modulus*) و مقاومت تسلیم (*yield strength*) طبق استاندارد ASTM D882-02 از روی منحنی‌های نیرو بر حسب تغییر شکل به دست آمدند.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS انجام شد. برای بررسی اثر متقابل متغیرها و گروه‌بندی میانگین‌ها از طرح کاملاً تصادفی، آزمون تجزیه واریانس یک طرفه و گروه‌بندی میانگین‌ها از روش دانکن استفاده شد.

نتایج

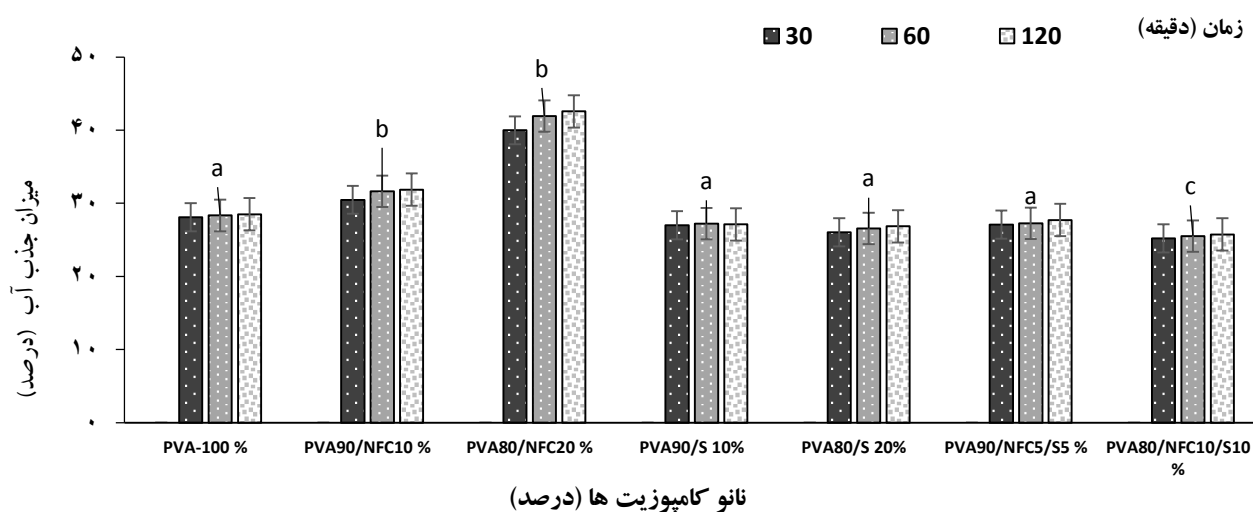
ضخامت فیلم‌های نانو کامپوزیت با ترکیبات مختلف اثرهای بارگذاری نانو فیبر سلولزی را بر ضخامت فیلم‌های نانو کامپوزیت‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ضخامت فیلم‌های نانو کامپوزیت در مقایسه با فیلم پلی‌وینیل‌الکل به طور قابل توجهی افزایش یافته است. ضخامت نانو کامپوزیت‌ها از $1/18$ تا $2/25$ میلی‌متر متغیر بود که در مقایسه با ضخامت معمول فیلم‌های تهیه شده از پلی‌وینیل‌الکل بیشتر است؛ دلیل این امر را می‌توان به کارگیری مواد دارای وزن مولکولی بالاتر دانست که به دلیل افزایش محتوای جامد آن است.

خواص فیزیکی نانو کامپوزیت‌ها (میزان جذب آب، نفوذپذیری به بخار آب)

شکل (۱) نتایج آزمایش تأثیر مقدار نانو فیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون را بر جذب آب فیلم‌های نانو کامپوزیتی با محتوای ذرات مختلف نشان می‌دهد. به دلیل تخریب جزئی و مقاومت ناکافی، جذب نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب به طور دقیق قابل اندازه‌گیری نبود و نتایج فقط برای ۲ ساعت گزارش می‌شود. در شکل ۱ میزان جذب آب فیلم‌ها پس از ۳۰ و ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه نشان داده شده است. میزان جذب آب فیلم‌ها با افزایش ذرات نانو اکسید سیلیکون از ۱۰ تا ۲۰ درصد باعث کاهش جذب آب می‌شود و از سوی دیگر افزودن ذرات نانو فیبر سلولز باعث کاهش چشمگیری در جذب آب نمی‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده در این پژوهش، اکسید سیلیکون میزان جذب آب کاهش یافت، این

می‌شود و آن نیز به دلیل خاصیت آب‌دوستی سلولز و گروه‌های هیدروکسیل آزاد آن می‌باشد. جذب آب معیاری است برای تعیین خواص جذب رطوبت نتایج مقدار جذب آب در فیلم خالص و نانو کامپوزیت‌ها که در شکل ۱ نشان داده شده است.

رفتار فیلم‌ها را توسط این فاکتور می‌توان توضیح داد که نانو اکسید سیلیکون به‌عنوان پرکننده فضا و حفره‌های بین مولکولی بین نانو فیبر سلولز و پلی‌وینیل الکل را پر می‌کند به همین دلیل منجر به کاهش فواصل بین مولکولی می‌شود که باعث تشکیل فیلم‌های فشرده‌تر می‌شود. همچنین با افزایش میزان نانو فیبر سلولز میزان جذب آب نانو کامپوزیت‌ها بیشتر



شکل ۱- میزان جذب آب نانو کامپوزیت‌های حاصل از افزودن نانوفیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون به PVA

جدول ۲- خواص فیزیکی فیلم‌های نانو کامپوزیتی حاوی درصدهای مختلف نانوفیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون

نمونه‌ها	ضخامت (cm)	جذب آب (درصد)	نفوذپذیری به بخار آب $10^{-10} (g/ms Pa)$
PVA-100 %	0.108 ± 0.004	$28/4973^a$	0.4874 ± 0.059^a
PVA90/NFC 10 %	0.110 ± 0.006	$31/8607^b$	0.4801 ± 0.115^a
PVA80/NFC 20 %	0.117 ± 0.014	$42/5633^b$	0.4757 ± 0.076^a
PVA90/S 10%	0.120 ± 0.006	$27/3211^a$	0.4685 ± 0.114^a
PVA80/S 20%	0.121 ± 0.009	$26/8614^a$	0.4475 ± 0.11^b
PVA90/NFC 5/S 5 %	0.123 ± 0.005	$27/7033^a$	0.4248 ± 0.04^b
PVA80/NFC 10/S 10 %	0.130 ± 0.008	$25/7433^c$	0.3202 ± 0.02^c

(a, b, c) حروف مختلف در هر ستون تفاوت‌های معنی‌داری را نشان می‌دهد ($P < 0.05$).

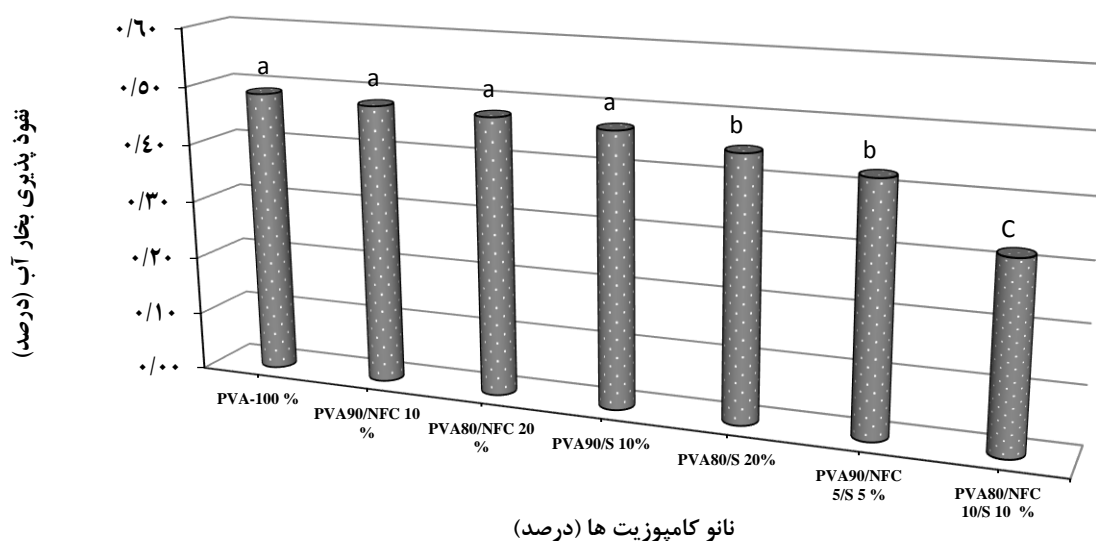
نفوذپذیری به بخار آب

نفوذپذیری به بخار آب و میزان انتقال بخار آب، در جدول (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان نفوذ نفوذپذیری به بخار آب در نمونه شاهد و سایر نانو کامپوزیت‌ها اختلاف معنی‌داری با یکدیگر داشتند، به‌طوری‌که با افزودن نانو اکسید سیلیکون میزان نفوذپذیری بخار آب کاهش یافت که در نانو چندسازه با ۱۰ درصد نانو فیبر سلولز و ۱۰ درصد نانو اکسید سیلیکون کمترین میزان رطوبت و نفوذپذیری بخار آب مشاهده شد. مقدار رطوبت یک پارامتر مرتبط با کل حجم خالی اشغال شده به‌وسیله مولکول‌های آب در ریزساختار شبکه‌ای فیلم است. نفوذپذیری در مقابل آب پدیده‌ای است که دلالت بر انحلال‌پذیری آب و نفوذ مولکول‌های آب از طریق بستر فیلم دارد. نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌ها نقش مهمی را در واکنش‌های تخریبی ایفا می‌کند، بنابراین بیشترین ویژگی فیلم است که مورد مطالعه قرار گرفته است.

میزان انتقال بخار آب با افزایش میزان نانو فیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون کاهش پیدا می‌کند، به دلیل اینکه نانو فیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون شبکه پیچیده ماتریسی به وجود آورده و ایجاد مسیر طولانی در نانو کامپوزیت‌ها می‌کنند، به همین دلیل میزان مقدار انتقال بخار آب کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته است. Wvp یکی از خواص مهم فیلم پلیمری به‌ویژه پلیمرهای زیستی است. وجود رطوبت و بخار آب یکی از دلایل اصلی واکنش در فساد است. نفوذپذیری پلیمرها به‌طور مستقیم تحت تأثیر ماهیت آب‌دوست یا آب‌گریز ترکیبات،

فرایند و تولید پلیمر، نوع پلیمر و مقدار مواد افزودنی، وجود منافذ و ترک‌ها و ساختار پلیمر فعالیت ضد میکروبی و خواص فیزیکی فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی بر پایه نشاسته کیتوزان - تایوکا می‌باشد (Vasconez *et al.*, 2009).

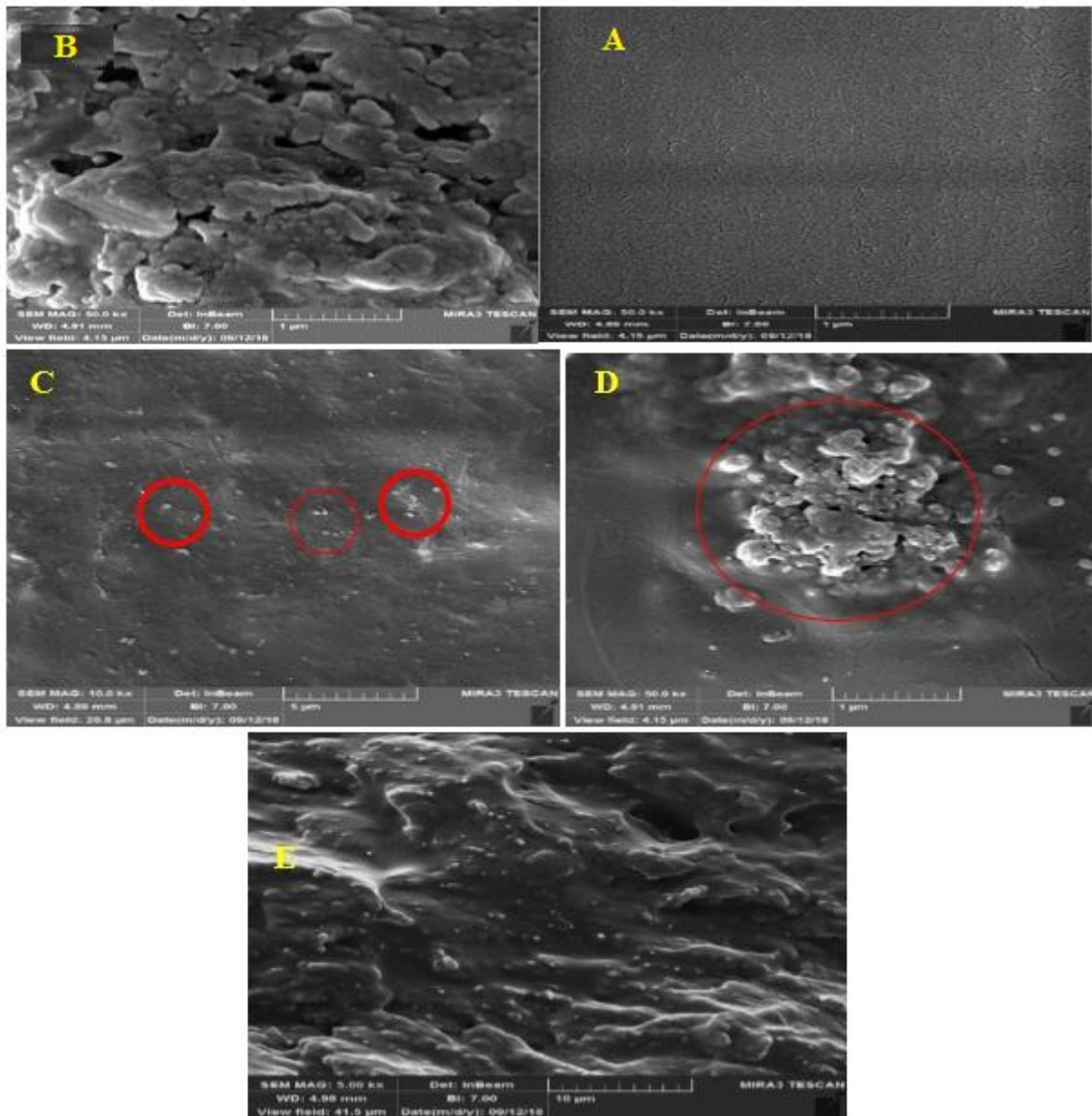
افزودن ذرات نانو به ماتریس، نفوذ مولکول‌های بخار آب را کاهش می‌دهد و با افزایش انسجام بین زنجیره‌ها و برقراری پیوندهای هیدروژنی بین ماتریس پلیمر و نانوذرات باعث استحکام ساختاری پلیمر می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که نمونه با ۱۰ درصد نانو اکسید سیلیکون و نانو فیبر سلولز کمترین نفوذپذیری را دارد. این نتیجه با نتایج Cyras و همکاران (۲۰۰۸) سازگار است. به‌طوری‌که کمترین میزان نفوذپذیری ممکن است به دلیل فعل‌وانفعالات نسبتاً قوی بین ماتریس و پرکننده در فیلم‌های نانو کامپوزیتی باشد. کاهش منافذ (فضاهای خالی)، مسیر پیچشی را برای عبور مولکول‌های آب فراهم می‌کند. علاوه‌براین، سرعت نفوذ را کاهش می‌دهد، بنابراین WVP را کاهش می‌دهد، همچنین می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب نانو اکسید سیلیکون با پلی‌وینیل‌الکل خصوصیات نفوذپذیری و میزان انتقال آب را اصلاح می‌کند و این تغییرات به‌شدت با پراکندگی نانو اکسید سیلیکون و نانو فیبر سلولز در ماتریس پلیمر مرتبط است. در حقیقت، دلایل این نتیجه‌گیری را می‌توان وجود ساختار منسجم‌تر با انسجام بالا و فضای آزاد در پلیمر دانست که به دلیل افزودن ذرات نانو بر می‌شود. از سوی دیگر، پرکننده‌های نانو اکسید سیلیکون نسبت به ماتریس هیدروفیلیک کمتری دارند که منجر به کاهش نفوذپذیری فیلم‌ها می‌شود. (شکل ۲).



شکل ۲- میزان نفوذپذیری نانو کامپوزیت‌های حاصل از افزودن نانوسلولز و نانو اکسید سیلیکون به PVA

پلیمر و نانو مواد دارد. همچنین از این شکل می‌توان به پراکنش مناسب نانوساختارهای سلولزی در پلیمر پی برد. تصاویر نشان می‌دهد که سطح شکستگی برای نانو کامپوزیت‌ها نسبتاً سخت‌تر است (در مقایسه با فیلم‌های پلی‌وینیل الکل خالص). به‌طورکلی تصاویر نشان می‌دهند که نانو الیاف سلولزی به صورت همگن در ماتریس پراکنده شده‌اند. در شکل D نقاط سفید، با اندازه‌های مختلف، روی نانو کامپوزیت‌ها می‌توانند به عنوان دی‌اکسید نانو سیلیکون در نظر گرفته شوند. به‌طوری‌که با افزایش محتوای دی‌اکسید نانو سیلیکون، مقدار این نقاط سفید کوچک‌تر افزایش می‌یابد. به‌نحوی‌که این نقاط سفید کوچک بیشتر نشانه نانو سیلیکون پراکنده شده در ماتریس پلیمری هستند. علاوه‌براین، مسیر پردازش مورد استفاده که شامل فراصوت و به‌دنبال آن ریخته‌گری محلول است می‌تواند به‌عنوان روشی کارآمد برای توزیع تقویت‌کننده‌های نانوالیاف سلولزی در ماتریس پلیمری پلی‌وینیل الکل در نظر گرفته شود (شکل ۳).

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو فیبرهای سلولز و نانو اکسید سیلیکون و مقطع عرضی فیلم‌های مختلف را نشان می‌دهد. در شکل A نانو فیبر سلولز به‌وضوح دیده می‌شود که نمایانگر کارایی فرایند سوپر آسیاب در تولید نانوساختارهای سلولزی است. در شکل B سطح شکست بسیار صافی از فیلم خالص پلی‌وینیل الکل دیده می‌شود، البته ترک‌های ریز سطحی مشاهده شده را نیز می‌توان به اثر تخریبی ولتاژ دستگاه در بزرگنمایی بالا نسبت داد. در شکل C تفاوت ساختار ظاهری و افزایش ناهمواری با افزایش نانوسلولز به پلیمر دیده می‌شود. در شکل C رشته‌های نانو فیبر سلولز دیده می‌شود که در مقایسه با شکل A تأیید‌کننده وجود نانو فیبر سلولز و کیفیت پراکنش آن است. در شکل E نیز ناهمواری سطحی و مقطع عرضی شکسته شده نانو فیبرهای سلولزی و نانو اکسید سیلیکون به راحتی دیده می‌شود که نشان از سازگاری و سطح مشترک مناسب بین



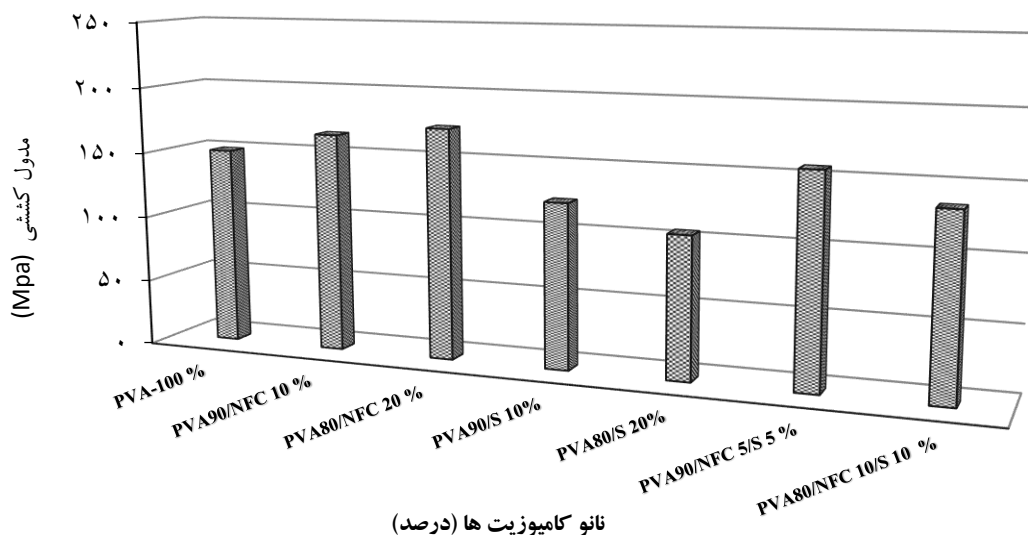
شکل ۳- تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانو کامپوزیت‌ها و مقطع عرضی فیلم‌های مختلف
 A) PVA 100% B) PVA 90% / NFC 5/ S 5% C) PVA90 / S 10% D) PVA80 / S 20% E) PVA 80% / NFC 10/ S 10%

زمانی که محتوای نانو فیبر سلولز ۲۰ درصد وزنی بود، مدول کششی نانو کامپوزیت‌ها به حداکثر مقادیر خود رسید که بزرگتر از پلی‌وینیل الکل خالص بودند. فیلم‌های نانو کامپوزیتی تهیه شده با میزان (۵، ۱۰ درصد وزنی) نانو دی‌اکسید سیلیکون، مدول کششی کمتری نسبت به فیلم‌های ساخته شده با پلی‌وینیل الکل خالص و تقویت‌شده با نانو فیبر

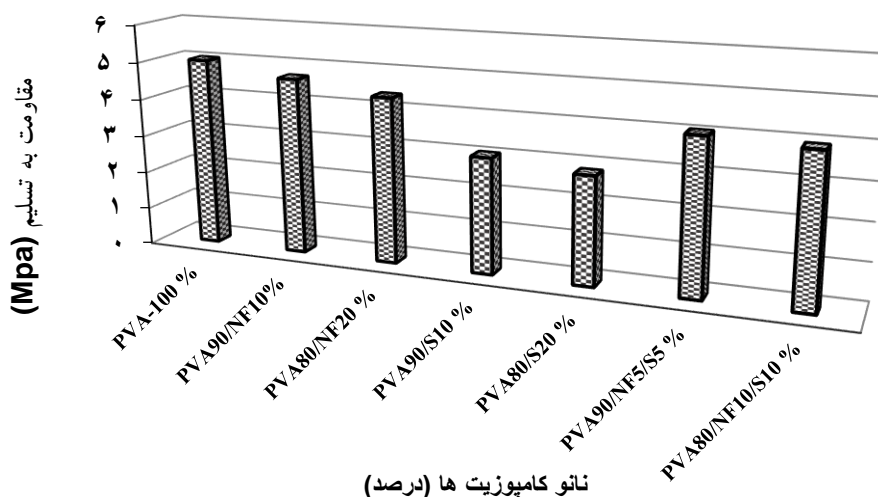
خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها نتایج حاصل از آزمون مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها تأثیر نانو اکسید سیلیکون و نانو فیبر سلولز را بر روی مدول کششی پلی‌وینیل الکل تقویت‌شده با درصدهای مختلف نشان می‌دهد. مدول کششی فیلم‌های نانو کامپوزیتی با افزایش بارگذاری نانو فیبر سلولز از ۱۰ به ۲۰ درصد وزنی افزایش یافته است.

حضور سلول‌های نانوسلولز اثرهای مثبتی بر مدول کششی نانو کامپوزیت دارد. در این مورد، مدول کششی افزایش یافته ممکن است به دلیل افزایش سختی و شکنندگی فیلم‌ها با افزودن نانو فیبر سلولز مربوط باشد (Li, et al., 2014) (شکل ۴).

سلولز نشان دادند. البته مدول کششی افزایش یافته ممکن است مربوط به افزایش سختی و شکنندگی فیلم‌های ترکیبی با افزودن نانو فیبر سلولز باشد. به طوری که کمترین مدول کششی در محتوای ۲۰ درصد وزنی نانو اکسید سیلیکون رخ می‌دهد. هنگامی که ۱۰ درصد وزنی نانو فیبر سلولز اضافه شد،



شکل ۴- مدول کششی نانو کامپوزیت‌های حاصل از افزودن نانوسلولز و نانو اکسید سیلیکون به PVA



شکل ۵- مقاومت به تسلیم نانو کامپوزیت‌های حاصل از افزودن نانوسلولز و نانو اکسید سیلیکون به PVA

فیلم‌های نانو کامپوزیتی قابل مشاهده است. همان‌طور که

تأثیر نانو فیبر سلولزی بر افزایش طول در شکست

مولکولی بین نانو فیبر سلولز و پلی وینیل الکل را بر کرده، به همین دلیل منجر به کاهش فواصل بین مولکولی می شود که تشکیل فیلم های فشرده تر را می دهد. همچنین با افزایش میزان نانو فیبر سلولز میزان جذب آب نانو کامپوزیت ها بیشتر می شود و آن نیز به دلیل خاصیت آب دوستی سلولز و گروه های هیدروکسیل آزاد آن می باشد. جذب آب معیاری است برای تعیین خواص جذب رطوبت در فیلم خالص و نانو کامپوزیت ها است. نتایج آزمایش نفوذپذیری بخار آب نشان می دهد که با افزودن نانو ذرات به ماتریس، نفوذ مولکول های بخار آب کاهش می یابد و با افزایش انسجام بین زنجیرها و کاهش منافذ (فضاهای خالی)، یک مسیر سیم پیچ برای عبور مولکول های آب فراهم می شود. علاوه بر این، سرعت نفوذ را کاهش می دهد، در نتیجه باعث کاهش دما می شود. با این حال، نتایج این تحقیق نشان داد که نمونه دارای ۱۰٪ نانو دی اکسید نانو سیلیکون کمترین میزان W_{VP} را دارد. کمترین میزان W_{VP} در نمونه ۱۰٪ نانو دی اکسید نانو سیلیکون به دلیل اثر متقابل نسبتاً قوی بین ماتریس و پرکننده در فیلم حاوی ۱۰٪ نانو اکسید سیلیکون است. همچنین نتیجه گرفت که ترکیب نانو دی اکسید سیلیکون با ترموپلاستیک PVA باعث تغییر در خواص W_{VP} می شود و این تغییرات با پراکندگی نانو دی اکسید سیلیکون در ماتریس پلیمر همراه است. در حقیقت دلایل این نتیجه گیری را می توان به این موارد نسبت داد، وجود سازه منسجم تر با انسجام بالا و فضای آزاد در پلیمر که به دلیل افزودن نانو ذرات پر می شود. از سوی دیگر، پرکننده های اکسید سیلیکون نسبت به ماتریس آبریز کمتری دارند، در نتیجه باعث کاهش نفوذپذیری فیلم ها می شوند. تصاویر SEM نانو کامپوزیت های تقویت شده با نانو فیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون نشان می دهد که سطح شکستگی برای نانو کامپوزیت ها نسبتاً سخت تر است، به نحوی که در مقایسه با فیلم های PVA خالص می باشد. به طور کلی تصاویر نشان می دهند که نانو الیاف سلولزی به صورت همگن و یکنواخت در ماتریس پلی وینیل الکل پخش شده اند که سبب بهبود خصوصیات ساختاری و تعامل خوب بین گروه های هیدروکسیل سطحی نانو اکسید سیلیکون و گروه های

مشاهده می شود با افزایش غلظت نانو فیبر سلولز، درصد ازدیاد طول در نقطه شکستن کاهش می یابد. پلی وینیل الکل خالص در نقطه شکست بالاترین حالت کشیدگی را نشان داد، در حالی که نانو کامپوزیت های با ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی نانو فیبر سلولز و ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی نانو اکسید سیلیکون افزایش طول در نقطه شکست حداقل را نشان دادند. این بدان دلیل است که سختی ماتریس با افزودن ذره نانو افزایش می یابد (Sirviö et al., 2015). علاوه بر این، فعل وانفعال قوی بین نانو الیاف سلولزی و زنجیره های پلی وینیل الکل می تواند حرکات زنجیره را محدود کرده، در نتیجه توانایی آن را برای جلوگیری و کاهش شکل پذیری آن مسدود کند (Qua et al., 2009) (شکل ۵).

بحث

این تحقیق با هدف تأثیر میزان نانو فیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون بر ویژگی های فیزیکی و مکانیکی فیلم های نانو کامپوزیتی پلیمر پلی وینیل الکل انجام شد. نتایج نشان داد با افزودن نانو الیاف سلولز و ذرات نانو اکسید سیلیکون به ساختار نانو کامپوزیت پلی وینیل الکل، خصوصیات فیزیکی و ریخت شناسی بهبود می یابد. همچنین مدول کششی و تنش مقاومت به تسلیم نانو کامپوزیت های تقویت شده با سلولز با افزایش محتوای نانو سلولز بهبود یافته و بعد هنگامی که محتوای نانو اکسید سیلیکون ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی بود، کاهش می یابد. نتایج آزمایش مربوط به جذب آب با محتوای ذرات مختلف نانو ارائه شده است. نتایج آزمایش، تأثیر مقدار نانو فیبر سلولز و نانو اکسید سیلیکون را بر جذب آب نانو کامپوزیت های با محتوای ذرات مختلف نشان می دهد. میزان جذب آب فیلم ها با افزایش ذرات نانو اکسید سیلیکون از ۱۰ تا ۲۰ درصد باعث کاهش جذب آب می شود و از سوی دیگر افزودن ذرات نانو فیبر سلولز باعث کاهش چشمگیری در جذب آب نمی شود. با توجه به نتایج به دست آمده در این پژوهش در اکسید سیلیکون میزان جذب آب کاهش یافت، این رفتار فیلم ها را توسط این فاکتور می توان توضیح داد که نانو اکسید سیلیکون به عنوان پرکننده فضا و حفره های بین

- filamentous Nanocellulose fibrils. *Carbohydr Polym* 113:403-410.
- Lu, J., Wang, T. and Drzal, L.T., 2008. Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Appl Sci Manufact*, 39:738-746.
- Mandal, A. and Chakrabarty, D., 2014. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly (vinyl alcohol) and Nanocellulose from sugarcane bagasse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2): 462-473.
- Meibert, A. M., Baglolle, C. J., Desimone, M.F. and Maysinger, D., 2017. Nanoengineered silica: Properties, applications and toxicity. *Food and Chemical Toxicology*, 109, 753–770.
- Niazi, M.B.K. and Broekhuis, A.A., 2015. Surface photo-crosslinking of plasticized thermoplastic starchfilms. *European Polymer Journal*, 64: 229-243.
- Orts, W.J., Shey J., Imam, S.H., Glenn, G.M., Guttman, M.E. and Revol, J., 2015. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *Polym Environ* 2005; 13(4): 301–306.
- Qua, E.H., Hornsby, P.R., Sharma, H.S., Lyons, G. and McCall, R.D., 2009. Preparation and Characterization of poly (vinyl alcohol) nanocomposites made from cellulose nanofibers. *J Appl Polym Sci* 113:2238-2247.
- Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N.M., Ebrahim, G., Karimi, A.N. and Dufresne, A., 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *Eur Polym J* 44(8):2489-2498.
- Sriupayo, J., Supaphol, P., Blackwell, J., & Rujiravanit, R. (2005). Preparation and characterization of alphachitin whisker-reinforced chitosan nanocomposite films with or without heat treatment. *Carbohydrate Polymers*, 62(2): 130-136.
- Vasconez, M.B., Flores, S.K., Campos, C.A., Alvarado J. and Gerschenson, L.N., 2009. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan- tapioca starch based edible films and coating. *Food Res Int* 42: 762-769.
- عملکردی پلیمر شده است. همچنین نشان می‌دهد که نقاط سفیدتر کوچک‌تر بیشتر نشانه نانو اکسید سیلیکون پراکنده در ماتریس PVA می‌باشد. علاوه بر این، مسیر پردازش مورد استفاده که شامل فراصوت و به‌دنبال آن ریخته‌گری محلول است، می‌تواند به‌عنوان روشی کارآمد برای توزیع تقویت‌کننده‌های نانوالیاف سلولزی در ماتریس PVA در نظر گرفته شود.

منابع مورد استفاده

- Ariyaratna, I. R., Rajakaruna, R. and Karunaratne, D.N., 2017. The rise of inorganic nanomaterial implementation in food applications. *Food Control*, 77: 251–259.
- Chuah, T.G., Wan Azlina, A.G.K., Robiah, Y. and Omar, R., 2006. Biomass as the renewable energy sources in Malaysia: An overview. *Int. J. Green Energy*, 3: 323–346.
- Ching, Y.C. and Ng, T.S., 2014. Effect of Preparation Conditions on Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber. *Bioresources*, 9(4): 6373-6385.
- Ching, Y.C., Rahman, A., Ching, K.Y., Sukiman, N.L. and Chuah, C.H., 2015. Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-Based Composite Reinforced with Nanocellulose and Nanosilica. *Bioresources*, 10(2): 3364-3377.
- Hu, H., Xin, J.H., Hu, H., Chan, A. and He, L., 2013. Glutaraldehyde–chitosan and poly (vinyl alcohol) blends, and fluorescence of their nanosilica composite films. *Carbohydrate Polymers*, 91(1):305–313.
- Cyras VP, Manfredi LB, Ton-That M. and Vazquez, A., 2008. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydr Polym*, 73: 55-63.
- Li, W., Wu, Q., Zhao, X., Huang, Z., Cao, J. and Li, J., Liu, S., 2014. Enhanced thermal and mechanical properties of PVA composites formed with

Evaluation of physical and mechanical properties of Nanocomposites made of polyvinyl alcohol - Nanofiber cellulose and Nano silicon dioxide

M.A. Bay¹, B. Baziar^{2*}, H. Khademieslam³ A. Najafi⁴ and A.H. Hemasi³

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, Associate Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran,
Email: bazyar@srbiau.ac.ir

3-Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

4-Associate Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Islamic Azad University, Chalous Branch, Chalous, Iran

Received: Oct., 2020

Accepted: March, 2021

Abstract

In this study, the effect of cellulose nanofibers and silicon nanoparticles on the properties of nanocomposites made with polyvinyl alcohol was studied and the physical, mechanical and morphological properties of nanocomposites were measured. Samples were prepared by casting with different ratios of 0, 5 and 10% by weight polyvinyl alcohol. The morphology of nanocomposites was examined by scanning electron microscopy. Observations of water vapor permeability and water uptake by adding cellulose and nano-fiber nanofibers in pure polyvinyl alcohol control film and nanocomposite films with different compositions were significantly different from each other. The tensile strength of nanocomposites showed that by increasing the amount of cellulose nanofibers and silicon nanoparticles, the tensile strength increased and the percentage increase in length decreased by adding cellulose nanofibers and silicon nanoparticles. The results of the present study show that the addition of small amounts of nanocellulose fibers and silicon nanoparticles strengthens the polyvinyl alcohol polymer and improves the physical and mechanical properties and increases the performance of nanocomposites.

Keywords: Polyvinyl alcohol, cellulose nano fiber, nano silicon dioxide, water vapor permeability.