

## بررسی ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی و حرارتی برخی از بسپارهای زیست تخریب‌پذیر حاوی پرکننده نانوکریستال سلولوز

بابک قنبرزاده\*، لایلا ابوالقاسمی فخری

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی

پیام‌نگار: babakg1359@yahoo.com

### چکیده

در دهه‌های اخیر، به منظور کاهش آلودگی‌های زیست محیطی، تلاش‌های زیادی در جهت توسعه سیستم‌های بسته‌بندی زیست تخریب‌پذیر و بهبود کارایی آنها صورت گرفته است. نانوکامپوزیت‌ها پلاستیک‌هایی حاوی پرکننده‌هایی هستند که در یکی از ابعاد، دارای اندازه نانومتری می‌باشند. در سال‌های اخیر، تولید نانوکامپوزیت‌های کاملاً زیست تخریب‌پذیر، با استفاده از مخلوط کردن نانوکریستال‌های پلی ساکاریدی (حاصل از منابع مختلف به‌عنوان پرکننده)، با ماتریکس‌های بسپاری زیست تخریب‌پذیر، انجام گرفته است. میکرو و نانوکریستال‌های سلولوزی، به علت دارا بودن استحکام مکانیکی مناسب، پایداری حرارتی بالا و چگالی پایین، به‌عنوان ماده پرکننده و تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. جایگزینی نانورس با نانوکریستال‌های سلولوزی، منجر به تولید نانوکامپوزیت‌های کاملاً زیست تخریب‌پذیر می‌شود. تولید نانوکامپوزیت‌های با ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی، نفوذپذیری مناسب و دارای ساختار کاملاً زیست تخریب‌پذیر، می‌تواند پیشرفتی مناسب در زمینه تولید پلاستیک‌های بسته‌بندی باشد.

کلمات کلیدی: نانوجندسازه، نانوکریستال سلولوز، خواص مکانیکی، بازدارندگی، خواص حرارتی

### ۱- مقدمه

می‌توان پلاستیک‌های زیست تخریب‌پذیر را به صورت تخریب‌پذیر نوری، تخریب‌پذیر به طریق اکسیداتیو، تخریب‌پذیر هیدرولیتیکی و یا آن‌هایی که قابلیت کمپوست شدن دارند، دسته‌بندی کرد [۲ و ۳]. ترکیبات بسپاری تجاری، معمولاً ترکیبی از پلیمرهای سنتزی نفتی و الیاف قوی نظیر: کربن، شیشه، آرامید و پلی‌اتیلن به‌عنوان پرکننده، می‌باشند [۴]. اهمیت خاصیت زیست تخریب‌پذیری، منجر به استفاده از مواد طبیعی به‌عنوان پرکننده شده است. الیاف سلولوزی حاصل از چوب گیاهان یکساله و محصولات فرعی کشاورزی، منابع تجدیدپذیری هستند که برای استفاده بدین منظور به فراوانی در طبیعت وجود دارند [۵].

به منظور حل مشکل ناشی از اثرات محیطی زباله‌های پلاستیکی مقاوم در برابر تخریب‌پذیری و محدود بودن منابع نفتی، تلاش‌های زیادی در جهت دستیابی به مواد قابل تجزیه توسط محیط زیست انجام گرفته است. بدین منظور، بسیاری از تحقیقات، در زمینه جایگزینی پلاستیک‌های نفتی با مواد زیست تخریب‌پذیر با ویژگی‌های مشابه و قیمت کم متمرکز شده است [۱]. پلاستیک‌های زیست تخریب‌پذیر، تحت اثر عوامل طبیعی تجزیه می‌شوند. این مواد ممکن است در اثر عمل طبیعی میکروارگانیسم‌ها نظیر باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها، تخریب و تجزیه شوند. هم‌چنین

تخریب پذیری بیشتر در مقایسه با نانورس را نیز به همراه خواهد داشت [۱۱]. در این مبحث، اثر افزودن نانوکریستال سلولوز بر خواص فیزیکی بسپارهای زیست تخریب پذیر سنتزی مورد استفاده در بسته بندی مورد بررسی قرار می گیرد.

## ۲- بسپارهای زیست تخریب پذیر

مواد بسپار کاملاً زیست تخریب پذیر، شامل ماتریکس‌های بسپاری مشتق شده از منابع طبیعی (نظیر نشاسته یا بسپارهای حاصل از رشد میکروبی) یا سنتز شده با روش‌های شیمیایی (مانند پلی گلیکولیک اسید (PGA)<sup>۳</sup>، پلی لاکتیک اسید، پلی کاپرولاکتون و پلی وینیل الکل (PVA)<sup>۴</sup>) می باشند [۸]. پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر (BDP)<sup>۵</sup> جایگزینی مناسب برای بسپارهای نفتی (پلاستیک‌های متداول) به شمار می روند [۳]. تجزیه برخی از BDPها فقط در عرض چند هفته انجام می گیرد در حالی که تجزیه برخی دیگر ممکن است چندین ماه به طول انجامد [۳]. مطابق تعریف ASTM<sup>۶</sup>، زیست بسپارها، بسپارهای زیست تخریب پذیرند که تخریب آن‌ها ناشی از عمل طبیعی میکروارگانیسم‌هایی نظیر باکتری‌ها، قارچ‌ها یا جلبک‌ها بر روی آن‌ها است [۱۲]. این مواد بسپاری اساساً از منابع طبیعی تجدید پذیر به دست می آیند و غیرسمی هستند. زیست بسپارها ممکن است توسط سیستم‌های زیست شناختی (یعنی میکروارگانیسم‌ها، گیاهان و جانوران) تولید شوند یا به طریق شیمیایی از مواد زیست شناختی (مانند کربوهیدرات‌ها، نشاسته، روغن‌ها یا چربی‌های طبیعی و مواد زیست شناختی دیگر) سنتز شده باشند [۳].

زیست بسپارها شامل چهار دسته‌ی بزرگند [۱۳]. ۱- کربوهیدرات‌ها، ۲- پروتئین‌ها، ۳- اسیدهای نوکلئیک و ۴- لیپیدها. زیست بسپارها میکروبی، بسپارها زیست شناختی تولید شده به وسیله‌ی تخمیر میکروبی هستند و جایگزینی مناسب برای پلاستیک‌های سنتزی می باشند [۱۴]. پلی هیدروکسی آلکانوات‌ها (PHAs)<sup>۷</sup> یکی از این موارد است. در متون علمی PHAs جزو بسپارهای زیست تخریب پذیر سنتتیک محسوب می شوند، زیرا در طبیعت یافت نمی شوند، ولی به طور کامل زیست تخریب پذیرند [۱۵].

نانوچندسازه‌ها، مواد دوفاز‌ای هستند که یکی از فازها حداقل در یک بعد اندازه‌ی نانو دارد (1-100nm) و در یک ماتریکس بسپاری پخش شده است. انواع زیادی از نانوچندسازه‌ها با پرکننده‌های نانورسی، با استفاده از ماتریکس‌های بسپاری مختلف نظیر: نایلون، پلی پروپیلن، پلی استایرن، پلی اورتان و بسپارهای دیگر تولید شده اند [۶]. در سال‌های اخیر مشخص شده است که چندسازه‌های بسپاری پر شده با سیلیکات‌های لایه‌ای، اغلب بهبود مشخصی در خواص مکانیکی، حرارتی و فیزیکوشیمیایی را در مقایسه با بسپارهای خالص یا میکروچندسازه‌های متداول، حتی در مقادیر بسیار کم پرکننده، نشان می دهند. دلیل این مطلب برهمکنش‌های زیاد پرکننده با ماتریکس بسپاری در مقیاس نانو است [۷]. سیلیکات‌های لایه‌ای به دلیل قیمت کم، فراوانی و نسبت منظر<sup>۱</sup> (نسبت طول به قطر) بالا، توجه محققین را به خود جلب کرده اند [۷]. مزایای مواد نانوچندسازه‌ای، خواص مکانیکی، بازدارندگی و حرارتی بهتر و اشتعال پذیری کمتر آنها حتی در مقادیر بسیار کم پرکننده (۵٪ وزنی) و همچنین برگشت پذیری بهتر آنها به طبیعت و وزن کمتر آنها در مقایسه با چندسازه‌های متداول است [۶]. به علت نسبت منظر بالای نانوالیاف میله‌ای شکل، آزمایش‌ها و مطالعات نظری به طور ویژه بر روی این مواد متمرکز شده اند. با وجود این که نانوالیاف‌ها با نسبت منظر بالا، خواص انعطاف پذیری خوبی نشان می دهند، پخش در ماتریکس بسپاری، موجب ایجاد ریز ساختار درگیر پیچیده و سفتی می شود [۸]. لیفچه‌های سلولوزی در اندازه‌های میکرو و نانوی تهیه شده از فیبرهای سلولوزی، خواص مکانیکی بهتری را نسبت به خود فیبرها، نشان می دهند. این مسئله باعث متمرکز شدن مطالعات در بیش از دو دهه‌ی اخیر، بر روی روش‌های ساخت لیفچه‌های کوچک سلولوزی و ترکیب آن‌ها با بسپارها، به منظور تولید نانوچندسازه‌ها، شده است [۹].

در سال ۱۹۹۵ فایویر<sup>۲</sup> و همکاران با استفاده از نانوذرات سلولوز در همبسپار (بوتیل آکریلات- استایرن)، تقویت قابل ملاحظه‌ای را در بسپار مذکور مشاهده کردند [۱۰]. سلولوز، در مقایسه با نانورس، زیست تخریب پذیر بوده و دارای چگالی کمی است و استفاده از آن به عنوان پرکننده باعث افزایش قابل توجهی در استحکام و سفتی بسپار شده و علاوه بر این کاهش وزن شبکه برای چندسازه و زیست

1. Aspect Ratio
2. Favier

3. Polyglycolic Acid
4. Polyvinyl Alcohol
5. Biodegradable Plastics
6. American Society for Testing of Materials
7. Polyhydroxy Alkanoates

## ۱-۲ بسپارهای زیست تخریب پذیر تولید شده به وسیله

### تخمیر میکروبی

در صورت عدم دسترسی بسیاری از ریزسازواره‌ها به منبع کربنی، پلی استرها و پلی ساکاریدها بیش از میزان مورد نیاز آن‌ها، تولید می‌شوند. پلی استرها، که برای تولید BDP مهم‌ترند، شامل مونومرهای با زنجیر کربنی ساده هستند [۳]. در حدود ۹۰ پلی استر، به‌عنوان ترکیبات ذخیره‌ای داخل سلولی، معرفی شده‌اند که ویژگی‌های متفاوتی دارند [۱۶].

### ۱-۱-۲ پلی استرها

پلی هیدروکسی آلکانوات‌ها (PHAs)، نمونه‌ای از پلی استرهای خطی هستند که در طبیعت از تخمیر باکتریایی [۱۷ و ۱۸] منابع طبیعی تجدیدپذیر، نظیر قندها یا لیپیدها تولید می‌شوند [۱۹].

پلاستیک‌های PHA، دامنه گسترده‌ای از ویژگی‌های مناسب را دارا هستند که آن‌ها را برای کاربردهای مختلف مناسب می‌سازد [۲۰ و ۳]. این پلاستیک‌ها نیمه کریستالی هستند و ویژگی‌های مشابه پلی پروپیلن دارند. دمای ذوب آن‌ها بسته به ترکیب °C (۱۸۰-۱۲۰) می‌باشد [۳ و ۷]. این پلاستیک‌ها، از قابلیت قالب شدن به منظور تولید فیلم‌ها برخوردارند. بدین ترتیب انواعی از محصولات PHA می‌توانند به‌عنوان مواد بسته‌بندی، مورد استفاده قرار گیرند. رایجترین نوع PHA، (پلی ۳- هیدروکسی بوتیرات) (PHB) است که ویژگی‌های مشابه با پلی پروپیلن دارد، ولی سفت‌تر و شکننده‌تر از آن بوده و غیرسمی است [۲]. PHA ها طی (۶-۵) هفته توسط میکروارگانیسم‌ها تخریب می‌شوند [۱۲]. PHB ذخیره انرژی پلی استری طبیعی است که توسط انواع وسیعی از میکروارگانیسم‌ها، ذخیره می‌شود [۳].

همسپار مشابه با PHB، پلی (هیدروکسی بوتیرات والرات) (PHBV)<sup>۱</sup> می‌باشد که در مقایسه با آن سفتی و استحکام کمتری داشته و به‌عنوان ماده بسته‌بندی کاربرد دارد. PHA و PHB می‌توانند به هر دو شکل گرم نرم و کشیاری موجود باشند. نانوکریستال‌های سلولوزی، برای تقویت PHB مورد استفاده قرار گرفته‌اند و مطالعه ساختاری و ریخت‌شناختی این نانوکامپوزیت‌ها با غلظت‌های متفاوت نانوکریستال‌ها، انجام گرفته است [۷].

## ۲-۱-۲ پلی ساکاریدهای طبیعی

مهم‌ترین پلی ساکاریدهای طبیعی تولید شده توسط باکتری‌ها عبارتند از: زانتان، دکستران و ژلان. پلی ساکاریدهای قارچی شاخص تجاری، شامل پولولان و گلوکان است. زانتان به طور عمده به‌عنوان قوام‌دهنده در صنعت غذا و داروسازی کاربرد دارد [۳].

## ۲-۲ بسپارهای زیست تخریب پذیر تولید شده از محصولات

### طبیعی اصلاح شده به روش شیمیایی

این دسته از بسپارهای زیست تخریب پذیر به‌صورت مستقیم از منابع حیوانی و گیاهی استخراج می‌شوند و شامل پلی ساکاریدها، پروتئین‌ها و لیپیدها (روغن‌ها و چربی‌ها) می‌باشند. این بسپارها به منظور کاربرد به‌عنوان مواد بسته‌بندی تحت اصلاحات شیمیایی مختلف قرار می‌گیرند. جایگزینی مواد نفتی با مواد طبیعی نظیر سلولوز، کیتین، محصولات کشاورزی مانند نشاسته، پروتئین گندم، لوبیای سویا، شیر و مواد طبیعی دیگر مورد بررسی قرار گرفته است [۳]. دسته‌ای مهم از این مواد، پلی ساکاریدهای ساختاری و ذخیره‌ای می‌باشند که تولید و به کارگیری آن‌ها معمولاً از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است. پلی ساکاریدهای ذخیره‌ای شامل نشاسته و پلی ساکاریدهای ساختاری شامل زایلن، سلولوز، کیتین و گلوکان است (این پلی ساکاریدها در نوع مونومر و نحوه اتصال بین مونومرها با یکدیگر اختلاف دارند) [۳]. در این مقاله فقط به‌صورت مختصر به روغن‌های طبیعی پرداخته می‌شود.

نمونه‌ای از نانوکامپوزیت‌های زیست تخریب پذیر حاصل از روغن‌های طبیعی که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته است، نانوکامپوزیت به دست آمده از روغن سویای اپوکسید شده (که به‌عنوان مونومر برای تولید رزین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد)، می‌باشد. زنجیرهای طویل اسیدهای چرب روغن‌های گیاهی، انعطاف‌پذیری و سفتی مطلوبتری را نسبت به سیستم‌های رزینی شکننده دیگر، نظیر اپوکسی، اورتان و پلی استر دارا می‌باشند. این روغن‌ها می‌توانند به طور موفقیت‌آمیزی با روش‌های نورشیمیایی و در حضور آغازگرها، تحت شرایط تعریف شده‌ای، بسپارش شوند [۷].

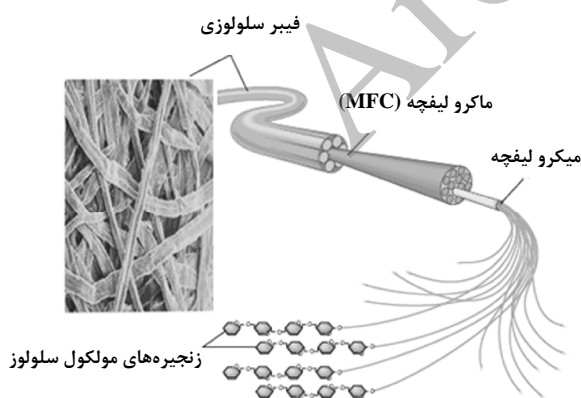
روغن سویای بسپارش شده (PSBO)<sup>۲</sup> به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته و اخیراً به صورت تجاری، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

2. Polymerized Soybean Oil

1. Poly (Hydroxybutyrate-Valerate)

به دلیل اهمیت خاصیت زیست تخریب‌پذیری، استفاده از مواد طبیعی نظیر نانوکریستال‌های سلولوزی حاصل از گیاهان و محصولات فرعی کشاورزی، به منظور بهبود خواص فیلم‌های بسپاری مورد توجه محققان بوده است [۹].

دیواره سلولزی الیاف سلولوزی، از لایه‌های مختلفی تشکیل شده است که این لایه‌ها شامل میکرولیفچه‌های سلولوزی پیوسته‌ای هستند و در ماتریکسی از همی سلولوز و لیگنین غوطه‌ورند [۲۵]. ماکرولیفچه سلولوز شامل اجتماع میکروفیبریل‌های سلولوزی است که از طریق گسستن الیاف سلولوزی حاصل از دیواره‌های سلولزی گیاهی، به دست می‌آید (شکل (۱) [۴]. زنجیرهای سلولوزی، طی زیست‌سنتز در میکرولیفچه‌ها، سازمان یافته‌اند. ساختار میکرولیفچه‌ای بسته به گونه، شرایط رشد، آب و هوا و ناحیه ممکن است متفاوت باشد [۱۱]. میکرولیفچه‌ها خود از میکرولیفچه‌های پایه<sup>۲</sup> تشکیل شده‌اند. در حقیقت زنجیرهای سلولوزی مجاور هم، از طریق پیوندهای هیدروژنی اجتماع یافته و میکرولیفچه‌های پایه را تشکیل داده‌اند. میکرولیفچه‌های پایه منفرد، شامل دو بخش بلوری و بی‌شکل هستند. برای تولید نانوکریستال سلولوز، ماده اولیه سلولوزی (مانند چوب، لینتر پنبه و غیره) تحت تیمار اسیدی همراه با گرما قرار می‌گیرد. اسید موجب هیدرولیز نواحی بی‌شکل سلولوز و حذف لیگنین و همی سلولوز می‌شود و اجزای باقی مانده شدیداً کریستالی را نتیجه می‌دهد که نانوکریستال سلولوز نامیده می‌شوند [۱۱ و ۲۵].



شکل ۱- ساختار ماکرو لیفچه و میکرولیفچه در الیاف سلولوزی

تری گلیسرید روغن‌های گیاهی ارزان بوده و برای تولید رزین‌ها استفاده می‌شوند. رزین SBO همراه با الیاف طبیعی و الیاف شیشه‌ای در اهداف کشاورزی و کاربردهای دیگر مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱ و ۲۲]. تری گلیسریدهای اپوکسی شده می‌توانند از روغن‌های غیراشباع طبیعی نظیر روغن لوبیای سویا یا بزرک، با استفاده از واکنش اپوکسیدارشدن استاندارد، سنتز شوند [۲۳].

### ۳- نانوکامپوزیت‌ها

با پیشرفت در زمینه نانوتکنولوژی، مطالعه در زمینه نانوکامپوزیت‌های بسپاری، شامل بسپار و پرکننده‌های آلی و غیرآلی با اشکال مختلف صفحه‌ای، کروی و لوله‌ای که حداقل در یکی از ابعاد دارای اندازه نانومتر هستند، سهم بزرگی از مطالعات را در زمینه بهبود خواص فیلم‌های بسپاری به خود اختصاص داده است [۲۴].

نخستین بار محققان شرکت تویوتا در اواخر دهه ۱۹۸۰ دریافتند که ویژگی‌های مکانیکی و اشتعال‌پذیری مواد چندسازه (نایلون-نانورس) به وسیله تقویت با ۵٪ نانورس، به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد [۲۴]. تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه انجام یافته و پیشرفت‌هایی در زمینه تولید نانوجندسازه‌ها با بسپارهای مختلف به دست آمده است. در سال‌های اخیر تولید مواد نانوجندسازه زیست تخریب پذیر با استفاده از بسپارهای زیست تخریب پذیر مورد توجه قرار گرفته است.

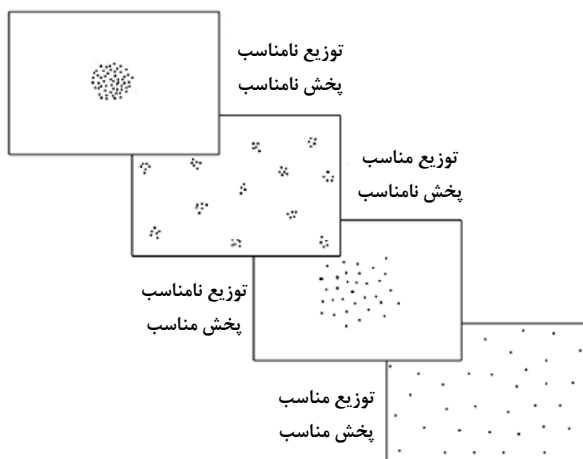
بر اساس شکل هندسی پرکننده، سه نوع نانوجندسازه به شرح زیر وجود دارد [۲۵]:

۱. بسپارهای تقویت شده با ورقه‌هایی به ضخامت در حد نانومتر: مثال‌هایی از این نوع پرکننده در این گروه انواع مختلف نانورس و گرافیت هستند.
۲. نانوجندسازه‌های تقویت شده با لوله‌ها یا ویسکرها<sup>۱</sup> با قطری در ابعاد نانومتر: مثل نانولوله‌های کربنی، ویسکرهای (نانوکریستال‌های) سلولوز و کیتین.
۳. نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با ذرات کروی در ابعاد نانومتر: در این گروه می‌توان به فلزات در اندازه نانومتر، اکسیدهای فلزی، سیلیس و کربن اشاره کرد.

#### ۴- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بسپارهای زیست تخریب‌پذیر حاوی نانوکریستال سلولوز

خواص کاربردی بسپارها یا زیست‌بسپارها، استفاده از آن‌ها را به‌عنوان یک ماده بسته‌بندی در یک زمینه‌ی خاص مشخص می‌کند. به منظور استفاده از یک بسپار برای بسته‌بندی محصولی خاص، باید خواص کاربردی آن با اهداف مورد نظر همخوانی داشته باشد. ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی در برابر گازها و بخار آب، ویژگی‌های حرارتی و غیره در قابلیت استفاده از بسپارها نقش تعیین‌کننده‌ای دارند.

نحوه پخش و توزیع ذرات تقویت‌کننده در فیلم، خواص مکانیکی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. توزیع ذرات به نحوه قرارگیری ذرات تقویت‌کننده در سرتاسر فیلم مربوط است و می‌تواند به صورت یکنواخت یا غیر یکنواخت باشد. ذرات ممکن است به صورت مجتمع در فیلم توزیع شوند که در این حالت، نانوساختاری با ساختار بین لایه‌ای<sup>۲</sup> را نتیجه می‌دهند. پخش<sup>۳</sup> به میزان جدا شدن ذرات توده شده اشاره دارد. در صورتی که توزیع و پخش با هم صورت پذیرد، توزیع به صورت ذرات مجزا را خواهیم داشت که نانوساختار حاصل دارای ساختار ورقه‌ای<sup>۴</sup> خواهد بود (شکل (۲)).



شکل ۲- تفاوت بین توزیع و پخش [۲۴]

هرقدر دمای انتقال شیشه‌ای بسپار بالاتر باشد، آن در محدوده

دمایی وسیع‌تری می‌تواند به‌عنوان پوشش و بازدارنده خوب عمل کند. در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای، تحرک زنجیرها و فضاهای خالی افزایش می‌یابند و نفوذپذیری بیشتر می‌شود [۲۶].

برای داشتن خواص مکانیکی و حرارتی مطلوب، پخش و توزیع مناسب ذرات در ماتریس بسپاری، ضروری است. به منظور جلوگیری از بهم پیوستگی و توزیع و پخش مناسب نانوکریستال‌های سلولوزی در بسپارهای غیر قطبی، از اصلاح شیمیایی نانوذرات استفاده می‌شود. در این قسمت تأثیر افزودن نانوکریستال سلولوز بر روی ویژگی‌های فیزیکی برخی بسپارهای زیست تخریب‌پذیر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

#### ۴-۱ نانوچندسازهای (SBO-E) - نانوکریستال سلولوز و (SBO-EA) - نانوکریستال سلولوز

در یک مطالعه توسط محققان، نانوچندسازهای روغن سویای اپوکسید شده (SBO-E)<sup>۵</sup> و اپوکسید و آکرپل شده (SBO-EA)<sup>۶</sup> حاوی نانوذرات سلولوزی به‌عنوان پرکننده، به وسیله UV و تیمار حرارتی، تهیه شدند. در هر دو مورد خواص مکانیکی در اثر افزودن نانوذرات سلولوزی، بهبود نشان داد. برای نانوچندسازهای (SBO-E) تیمار دیده با UV، Log E، در دمای T<sub>g</sub> و ۲۵ °C نسبت به بسپار فاقد پرکننده سلولوزی افزایش نشان داده است. همچنین مقادیر T<sub>g</sub> چندسازهای (SBO-E) حاوی پرکننده تیمار دیده با UV افزایش نشان داده است. در این مطالعه نتیجه گرفته شد که مدول ذخیره (SBO-EA) دارای AAPSNC، ۱۱ برابر انواع بدون پرکننده می‌باشند. ثابت شد که در نانوچندسازهای (SBO-EA)، نانوذرات سلولوزی در اثر حرارت باعث افزایش پل‌های عرضی در ماتریکس می‌شوند. نهایتاً این آزمایش‌ها نشان داد که نانوذرات می‌توانند به‌عنوان عامل آغازکننده تبلور در چندسازها، عمل کنند [۱۱]. هر دو چندساز SBO تولید شده با حرارت و UV شفاف، زرد روشن، نرم و غیر شکننده‌اند (شکل (۳)) [۱۱].

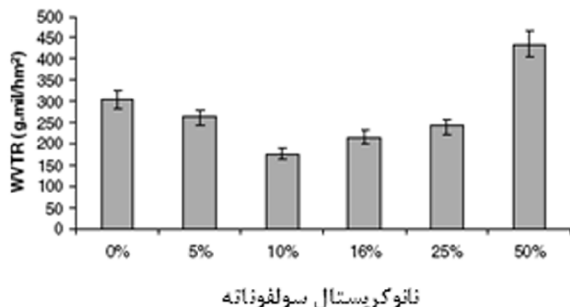
#### ۴-۲ نانوچندسازهای (زایلن - نانوکریستال) سلولوز

راگاسکاس<sup>۷</sup> و همکاران (۲۰۰۷) افزایش در خواص مکانیکی فیلم

1. Distribution
2. Intercalation
3. Dispersion
4. Exfoliation

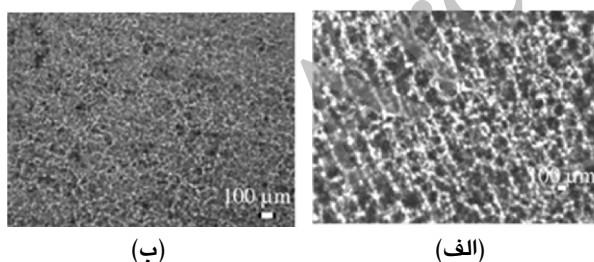
5. Epoxidized Soy Bean Oils
6. Acrylated Epoxidized Soy Bean Oils
7. Ragauskas

WVTR فیلم زایلین خالص و فیلم دارای مقادیر متفاوتی از نانوکریستال‌های سلولوزی سولفودار شده، در شکل (۴) نشان داده شده است [۳۱].



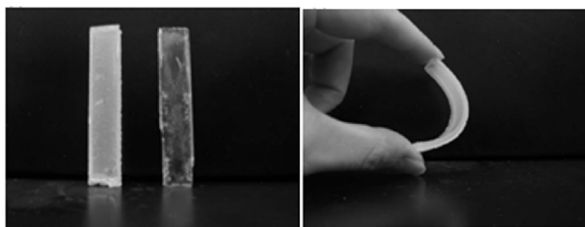
شکل ۴- اثر مقدار نانوکریستال سلولوز سولفودار شده بر میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم زایلین [۳۱]

نتایج نشان می‌دهند که نفوذ شبکه‌ی نانوکریستال‌های سلولوزی، خاصیت نفوذ پذیری نسبت به بخار آب را کاهش می‌دهد. در مقادیر بالاتر نانوکریستال، نانوکریستال‌ها، کانال‌هایی را در فیلم ایجاد می‌کنند که نفوذ سریع‌تر آب را باعث می‌شوند و لذا WVTR افزایش می‌یابد. چگالی ویژه فیلم‌های با ۱۰٪ نانوکریستال، نسبت به فیلم بدون پرکننده، بیشتر است. فیلم کنترل (زایلین خالص) الگوی شبه ورقه‌ای هگزاگونال را نشان می‌دهد و ساختار باز بیشتری دارد (شکل (۵)) [۳۲].



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ نوری (الف) فیلم زایلین خالص (ب) فیلم زایلین تقویت شده با ۱۰٪ نانوکریستال سلولوز سولفودار شده [۳۲]

تصاویر SEM از سطح مقطع شکسته فیلم زایلین، بافت زبری را در مقایسه با سطح مقطع شکسته صاف فیلم زایلین تقویت شده با نانوکریستال‌های سلولوزی نشان می‌دهد [۳۱]. در کل، درجه بالای



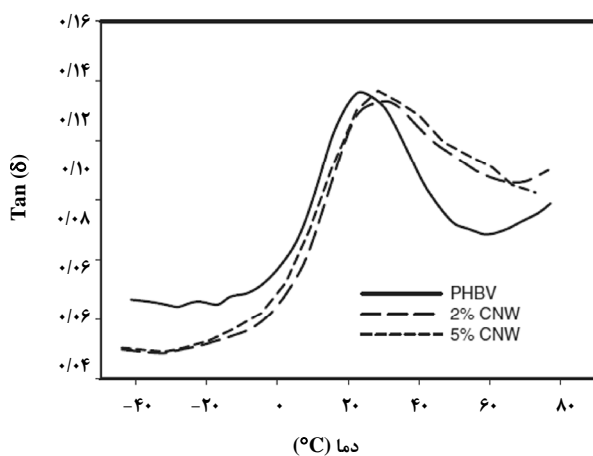
(الف) (ب)

شکل ۳- (الف) چندسازه (SBO-E) حاوی نانوکریستال‌های اصلاح شده با مالئاسیون تهیه شده با UV (ب) چندسازه (SBO-E) حاوی نانوکریستال‌های اصلاح شده با مالئاسیون تهیه شده با UV (سمت چپ) و حرارت (سمت راست) [۱۱]

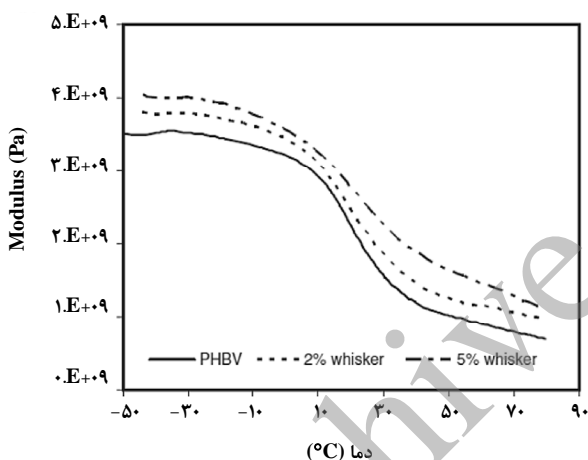
زایلین با نرمساز سوربیتول و نانوکریستال‌های سلولوزی به‌عنوان پرکننده را در اثر افزودن پرکننده، گزارش کرده‌اند. افزودن ۷٪ نانوکریستال‌های سولفودار شده، انرژی کششی جذبی<sup>۱</sup> فیلم‌های زایلین را به میزان ۴۴۵٪ و مقاومت کششی فیلم‌ها را به میزان ۱۴۱٪ افزایش می‌دهد [۲۷]. سمیر<sup>۲</sup> و همکاران (۲۰۰۵) در یک بررسی، بهبود در ویژگی‌های مکانیکی چندسازه‌ها را به تشکیل شبکه‌ای محکم از نانوکریستال‌های سلولوزی با پیوندهای هیدروژنی، که با مکانیسم نفوذی ایجاد می‌شوند، نسبت می‌دهند [۲۸]. لاگرون<sup>۳</sup> و همکاران (۲۰۰۴) نقش ساختار کریستالی پلاستیک‌ها و فیلم‌های دارای نرمساز با درجه کریستالی بالا را در بهبود خواص بازدارندگی بررسی کرده‌اند [۲۹]. نانوکریستال‌های سلولوزی به میزان زیادی کریستالی بوده [۳۰] (بیش از ۶۰٪) و شبکه‌ای با چگالی بالا، توسط پیوندهای هیدروژنی محکم، تشکیل می‌دهند که باعث ایجاد مسیر زیگزاگی برای عبور مولکول‌های بخار آب و نفوذ کم این مولکول‌ها در مسیر کریستالی ایجاد شده، می‌شوند. این مسئله باعث کاهش میزان نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVTR)<sup>۴</sup> نانوجندسازه‌های حاوی این نانوذرات می‌شود [۳۱]. در بررسی انجام شده، خواص نفوذ پذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های زایلین (تقویت شده با نانوکریستال‌های سلولوزی آبکافت شده با اسید سولفوریک)، مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج نشان داده است که فیلم‌های زایلین تهیه شده با ۱۰٪ نانوکریستال سولفودار شده، کاهش در WVTR را به میزان ۷۴٪ نسبت به فیلم زایلین خالص، نشان می‌دهند.

1. Tensile Energy Absorption
2. Samir
3. Lagaron
4. Water Vapor Transmission Rate

چندسازه‌ها با افزایش در مقدار CNC، افزایش یافته است (شکل (۶)-(ب)) [۳۳].



(الف)



(ب)

شکل ۶- منحنی‌های  $\tan \delta$  (الف) و مدول ذخیره (ب) بر حسب دما در آزمون DMTA برای چندسازه‌های PHBV و (PHBV/CNC) تولید شده با روش حلال [۳۳]

### ۵- نتیجه‌گیری

استفاده از نانوکریستال‌های سلولوزی، خواص فیزیکوشیمیایی بسپارها را بهبود می‌بخشد. نانوکریستال‌های سلولوزی با ایجاد برهمکنش‌های قوی با ماتریکس بسپاری، خواص مکانیکی فیلم‌ها را بهبود می‌دهند. افزایش دمای گذار شیشه‌ای و بهبود مقاومت حرارتی نانوجندسازه‌ها، از دیگر نتایج مفید استفاده از نانوکریستال‌های سلولوزی به‌عنوان پرکننده در تولید فیلم‌های زیست تخریب پذیر می‌باشد. همچنین با کاهش فضاهای آزاد بین

کریستالی بودن نانوکریستال‌های سلولوزی، ساختار چگال نانوجندسازه تشکیل شده در اثر افزودن نانوکریستال‌ها و شبکه محکم تشکیل شده با مکانیسم نفوذی توسط پیوندهای هیدروژنی بین نانوکریستال‌های سلولوزی، می‌تواند منجر به تشکیل ماتریکس کاملی توسط نانوکریستال‌های سلولوزی شود که کاهش WVTR به آن نسبت داده می‌شود [۳۱].

### ۴-۳ نانوجندسازه‌های PHBV - نانوکریستال سلولوز

جیانگ<sup>۱</sup> و همکاران (۲۰۰۸) چندسازه‌های زیست‌بسپاری از PHBV حاوی نانوکریستال‌های سلولوز (CNC)، را با استفاده از روش حلال تولید کرده، استحکام کششی، مدول و دمای گذار شیشه‌ای نانوجندسازه‌ها را مورد بررسی قرار داده‌اند [۳۳]. میانگین مقادیر استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول تا نقطه شکست برای بسپار و نانوجندسازه‌ها در جدول (۱) خلاصه شده است [۳۳].

### جدول ۱- ویژگی‌های کششی چندسازه‌های PHBV و

(PHBV/CNC) تولید شده به روش حلال [۳۳]

ازدیاد طول (%)	مدول (GPa)	استحکام کششی (MPa)	
۱۲/۴	۰/۸۲	۱۴/۱	PHBV
۷/۱	۱/۱۰	۱۵/۵	PHBV/۲CNC
۷/۸	۱/۷۶	۲۶/۱	PHBV/۵CNC

دلیل افزایش مدول، اثر حجمی فاز سخت نانوکریستال‌ها ذکر شده است. استحکام کششی افزایش یافته چندسازه‌ها نشان‌دهنده پخش مناسب نانوکریستال‌ها و واکنش بین سطحی قوی بین بسپار و نانوکریستال‌ها عنوان شده است [۳۳]. نتایج آزمون آنالیز (حرارتی- مکانیکی دینامیک) (DMTA) نشان داده است که نانوکریستال‌های سلولوز موجب افزایش دمای گذار شیشه‌ای می‌شوند. افت پیک‌های  $\tan \delta$  در  $24^{\circ}\text{C}$  آرمیدگی برای PHBV و نانوجندسازه‌های آن را نشان می‌دهد. دمای پیک نانوجندسازه‌ها  $5^{\circ}\text{C}$  بیشتر از بسپار خالص گزارش شده است (شکل (۶)-(الف)) [۳۳]. ناحیه گذار شیشه‌ای نانوجندسازه‌ها پهن‌تر از بسپار خالص مشاهده می‌شود که به علت محدودیت تحرک زنجیرهای بسپاری گیر افتاده در شبکه نانوکریستال‌هاست. همچنین مدول ذخیره

1. Jiang

- requirements for the doctor of philosophy degree (2007).
- [12] Shima, M. "Biodegradation of plastics". *Current opinion in biotechnology*, 12, 242-247, (2001).
- [13] Tharanathan, R. N. "Biodegradable films and composite coatings: Past, present, and future". *Trends in food science and technology*, 14, 71-78, (2003).
- [14] Chau, H. & Yu, P. "Production of biodegradable plastics from chemical wastewater – A novel method to resolve excess activated sludge generates from industrial wastewater treatment". *Water science and technology*, 39(10-11), 273-280, (1999).
- [15] Stevens, E. S. "What makes green plastics green?". *Biocycle*, 44(3), 24-27, (2003).
- [16] Jendrossek, D., Schirmer, A. & Schlegel, H. G. "Biodegradation of polyhydroxy-alkanoic acids". *Applied microbiology and biotechnology*, 46, 451-463, (1996).
- [17] Byrom, D. "Polymer synthesis by microorganisms-technology and economics". *Trends in biotechnology*, 5, 246-250, (1987).
- [18] Katoh, T., Yuguchi, D., Yoshii, H., Shi, H. D. & Shimizu, K. "Dynamics and modeling on fermentative production of poly ( $\beta$ -hydroxy-butyric acid) from sugars via lactate by a mixed culture of *Lactobacillus delbrueckii* and *Alcaligenes eutrophus*". *Journal of biotechnology*, 67, 113-134, (1999).
- [19] Anderson, A. J. & Dawes, E. A. "Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates". *Microbiology and molecular biology reviews*, 54, 450-472, (1990).
- [20] Lee, S. Y. "Plastic bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria". *Trends in biotechnology*, 14, 431-438, (1996).
- [21] Hong, C. K. & Wool, R. P. "Development of a bio-based composite material from soybean oil and keratin fibers". *Journal of applied polymer science*, 95, 1524-1538, (2005).
- [22] Latere Dwan'isa, J.-P., Mohanty, A. K., Misra, M. & Drzal, L. T. "Biobased polyurethane and its composite with glass fiber". *Journal of materials science*, 39, 2081-2087, (2004).
- [23] Khot, S. N., Lascala, J. J., Can, E., Morye, S. S., Williams, G. I., Palmese G. R., Kusefoglou, S. H. & Wool, R. P. "Development and application of triglyceride-based polymers and composites". *Journal of applied polymer science*, 82, 703-723, (2001).
- [24] Rhim, J. W., & NG, P. K. W. "Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications". *Critical reviews in food science and nutrition*, 47, 411-433, (2007).
- [25] Bondeson, D. "Biopolymer-based nanocomposites: processing and properties". Thesis for degree of philosophiae doctor (2007).

زنجیرها و ایجاد مسیرهای زیگزاگی جهت عبور مولکول‌های گازی شکل، نظیر بخار آب، بازدارندگی فیلم‌های ساخته شده از بسپارها نسبت به بخار آب و سایر گازها، افزایش می‌یابد. بدین ترتیب بهبود ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی، بازدارندگی و سهولت و تسریع زیست تخریب پذیری بسپارها در نتیجه افزودن نانوذرات سلولوزی، استفاده گسترده از آن را در آینده‌ای نزدیک در صنعت بسته‌بندی پیشنهاد می‌کند.

### مراجع

- [1] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. & Entezami, A. A. "Physical properties of edible modified starch / carboxymethyl cellulose films". *Innovative food science and emerging technologies*, 1-30, (2010).
- [2] Kolybaba, M., Tabil, L. G., Panigrahi, S., Crerar, W. J., Powell, T. & Wang, B. "Biodegradable polymers: past, present, and future". *The society for engineering in agricultural, food, and biological systems*, 1-15, (2003).
- [3] Fliieger, M., Kantorova, M., Prell, A., Rezanka, T. & Votruba, J. "Biodegradable plastics from renewable sources". *Folia microbiologica*, 48(1), 27-44, (2003).
- [4] Svagan, A. J., Azizi Samir, M. A. S. & Berglund, L. A. "Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness". *Biomacromolecules*, 8, 2556-2563, (2007).
- [5] Gindl, W. & Keckes, J. "All-cellulose nanocomposite". *Polymer*, 46, 10221-10225, (2005).
- [6] Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D. & Kvien, I. "Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites". *Composites science and technology*, 66, 2776-2784, (2006).
- [7] Jitendra, K., Pandey, K., Raghunatha reddy, A. & Pratheep kumar, R. P. Singh. "An overview on the degradability of polymer nanocomposites". *Polymer degradation and stability*, 88, 234-250, (2005).
- [8] Dalmas, F., Chazeau, L., Gauthier, C. Cavaille', J. Y. & Dendievel, R. "Large deformation mechanical behavior of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites". *Polymer*, 47, 2802-2812, (2006).
- [9] Cheng, Q. & Wang, S. "A method for testing the elastic modulus of single cellulose fibrils via atomic force microscopy part A". *Composites*, 39, 1838-1843, (2008).
- [10] Favier, V., Chanzy, H. & Cavaille', J. Y. "Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers". *Macromolecules*, 28(18), 6365-6367, (1995).
- [11] Takahashi, Y. "Cellulose nanoparticles: A route from renewable resources to biodegradable nanocomposites". A dissertation submitted in partial fulfillment of the



- [26] Ghanbarzadeh, B., Oromiehi, A. R., and Razmi Rad, E. "Studies on glass transition temperature of mono and bilayer Protein Films plasticized by glycerol and olive oil". *Journal of applied polymer*, In press paper (2008).
- [27] Ragauskas, A. J. "In proceedings of the microfibrills and nanotechnology", *Pulpaper 2007*, June. Helsinki, Finland (2007).
- [28] Samir, A., Alloin, F. & Dufresne, A. "Review of recent research in to cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field". *Biomacromolecules*, 6(2), 612-626, (2005).
- [29] Lagaron, J. M., Catala, R. & Gavaa, R. "Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials". *Materials and technology*, 20(1), 1-7, (2004).
- [30] De Souza Lima, M. M. & Borsail, R. "Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications". *Macromolecular rapid communications*, 25(7), 771-787, (2004).
- [31] Saxena, A. & Ragauskas, A. J. "Water transmission barrier properties of biodegradable films based on cellulosic whiskers and xylan". *Carbohydrate polymers*, 78, 357-360, (2009).
- [32] Marchessault, R. H., Morehead, F. F., Walter, N. M., Glaudemans, C. P. J. & Timell, T. E. "Morphology of xylan single crystals". *Journal of polymer science*, 51(156), 566-568, (1961).
- [33] Jiang, L., Morelius, E., Zhang, J., Wolcott, M. & Holbery, J. "Study of the poly(3- hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisiker composites prepared by solution casting and melt processing". *Journal of composite materials*, 42, 2629-2645, (2008).

Archive of SID