

نانو کامپوزیت‌های سه‌جزئی پلی‌کاپرولاکتون/ پلی‌لاکتیک اسید/ نانوکریستال سلولز: ساخت،

بررسی خواص مکانیکی، دینامیکی - مکانیکی و ریخت‌شناسی

چکیده

هدف از انجام این تحقیق، بررسی خواص مکانیکی، دینامیکی - مکانیکی و ریخت-شناسی نانو کامپوزیت‌های سه‌جزئی پلی‌کاپرولاکتون/ پلی‌لاکتیک اسید و نانو کریستال سلولز می‌باشد. برای این منظور، نانو کامپوزیت‌ها با استفاده از روش ریخته-گری حلال ساخته شدند. سپس آزمون‌های مکانیکی شامل مقاومت کششی، مدول الاستیسیته و تغییر طول تا شکست و آزمون دینامیکی مکانیکی برای به دست آوردن مدول ذخیره، مدول اتلاف و فاکتور اتلاف بر روی نانو کامپوزیت‌ها انجام شد. به منظور بررسی ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت‌ها از میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی و برای بررسی واکنش‌های احتمالی صورت گرفته از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش نانوکریستال سلولز و پلی-لاکتیک اسید تا یک حد مشخص، خواص مکانیکی و دینامیکی - مکانیکی بهبود یافت. میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی حضور نانو ذرات در نانو کامپوزیت‌ها را تایید کرد و نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز، واکنش هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل نانو کریستال سلولز با گروه‌های کربونیل پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌لاکتیک اسید و همچنین گروه‌های هیدروکسیل و گروه‌های کربونیل هر دو نوع پلیمر با یکدیگر را تایید کرد.

واژگان کلیدی: نانو کامپوزیت، خواص دینامیکی - مکانیکی، نانوکریستال سلولز، طیف‌سنجی مادون قرمز.

افسانه شهرکی^۱

بابک نصرتی ششکل^{*۲}

مهدی جنوبی^۳

مجید عبدوس^۴

محمد دهمرده قلعه‌نو^۵

^۱ دانشجوی دوره دکتری تخصصی (Ph.D) فرآورده‌های چندسازه چوب، دانشگاه زابل، زابل، ایران.

^۲ دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه زابل، زابل، ایران

^۳ دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۴ استاد، گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

^۵ استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه زابل، زابل، ایران

مسئول مکاتبات:

Nosrati.babak@uoz.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۳۱

مقدمه

ترکیب کردن پلیمرها برای اصلاح خواص پلیمرها یا به بیان دیگر جهت دستیابی به رفتار بهتر پلیمرها، دانشی است که در طی دهه‌های اخیر کسب شده و در حال توسعه می‌باشد. ترکیب حاصل که کامپوزیت نامیده می‌شود، عموماً رفتاری از خود نشان می‌دهد که گاهی حتی در تک تک اجزا کامپوزیت این رفتار مشاهده نمی‌شود [۱]. پلی‌کاپرولاکتون یک پلیمر مصنوعی و نیمه بلوری است که از واحدهای تکراری هگزانات تشکیل شده است و در

گروه پلی‌استرهای آلیفاتیک قرار می‌گیرند [۲]. خصوصیات ضعیف مکانیکی پلی‌کاپرولاکتون مصرف آن در نانو کامپوزیت‌ها را به شدت محدود کرده است. پلی‌کاپرولاکتون پلیمری منعطف است که مقاومت کششی پایین، مدول الاستیسیته کم و تغییر طول تا شکست بالایی دارد. از نظر فیزیکی نیز پلیمری با جذب آب کم می‌باشد. یکی از راه‌های افزایش خواص مکانیکی پلی-کاپرولاکتون، ترکیب آن با پلیمرهای کمی صلب‌تر مثل پلی‌لاکتیک اسید است [۳]. پلی‌لاکتیک اسید از نظر

پلی‌هیدروکسی بوتیرات گزارش کردند که با افزایش نانو کریستال سلولز، خواص مکانیکی و مدول ذخیره نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافت [۱۱]. Germinian و همکاران (۲۰۱۸)، به تأثیر نانو کریستال سلولز بر خواص نانو کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون پرداختند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که با افزایش نانو کریستال سلولز، مدول ذخیره و مدول اتلاف نانو کامپوزیت‌ها افزایش یافت. همچنین نتایج خواص مکانیکی نشان داد که افزودن مقادیر اندک نانو کریستال سلولز مقاومت کششی و مدول الاستیسیته نانو کامپوزیت‌ها را کاهش داد اما افزودن مقادیر بیشتر نانو کریستال سلولز، منجر به افزایش مدول الاستیسیته و مقاومت کششی نانو کامپوزیت‌ها شد [۶]. Arrieta و همکاران (۲۰۱۵)، از طریق طیف‌سنجی مادون قرمز واکنش هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نانو کریستال سلولز با گروه‌های کربونیل و همچنین هیدروکسیل پلی‌لاکتیک اسید را اثبات کردند [۷]. ترکیب کردن یا به‌اصطلاح گرافت کردن پلیمرها مستلزم شناخت شیمی پلیمرها و گروه‌های شیمیایی آن‌ها می‌باشد. از آنجایی که پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌لاکتیک اسید هر دو در ساختار خود دارای یک گروه هیدروکسیل می‌باشند و علاوه بر آن هر دو نوع پلیمر حاوی گروه‌های کربونیل می‌باشند، از این‌رو امتزاج‌پذیری آن‌ها به‌خوبی صورت می‌پذیرد. نانو کریستال سلولز نیز به دلیل دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل می‌تواند اختلاط خوبی از نظر شیمیایی با این دو نوع پلیمر داشته باشد. از سوی دیگر نانو کریستال سلولز که از نظر مکانیکی توانایی خوبی در تحمل تنش دارد، می‌تواند تنش‌های انتقال‌یافته از ماتریس را تا حد زیادی بدون گسیختگی تحمل نماید. از این‌رو هدف از انجام این تحقیق مطالعه و بررسی تأثیرات مستقل و متقابل پلی‌لاکتیک اسید و نانو کریستال سلولز بر خواص مکانیکی و دینامیکی- مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلی-کاپرولاکتون می‌باشد. همان‌طور که اشاره شد، مطالعه کاملی در رابطه با تأثیر هم‌زمان نانو کریستال سلولز و پلی‌لاکتیک اسید بر خواص نانو کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون وجود ندارد، بنابراین انجام این تحقیق ضروری به نظر می‌رسد.

مکانیکی پلیمری صلب، با مقاومت کششی بالا، مدول الاستیسیته بالا و تغییر طول تا شکست کم می‌باشد [۳]؛ بنابراین ترکیب با پلی‌لاکتیک اسید، حتی در مقادیر کم نیز می‌تواند خصوصیات مکانیکی کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون را بهبود دهد [۳، ۴]. استفاده از نانو ذرات به جهت بهبود خصوصیات مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری موضوعی داغ و جذاب است که توجه پژوهشگران در سرتاسر دنیا را به خود جلب کرده است. نانو ذرات کریستال سلولز یکی از نانو ذرات مهم در این زمینه است که علاوه بر بهبود خصوصیات مکانیکی کامپوزیت [۵، ۶]، بسیاری از خواص مهم دیگر نظیر زیست‌تخریب‌پذیری [۵]، خواص فیزیکی [۵]، حرارتی [۵، ۸، ۹] و ... را تحت تأثیر قرار می‌دهد. پرداختن به موضوعات گفته‌شده از حوصله این بحث خارج است و اما موضوعی که در اینجا مهم است تأثیر نانو کریستال سلولز بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری است. گرچه تاکنون مطالعه‌ای در خصوص تأثیر هم‌زمان نانو کریستال سلولز و پلی‌لاکتیک اسید بر خواص نانو کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون انجام نشده است، اما مطالعات زیادی در رابطه با خواص کاربردی مخلوط کامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید و پلی-کاپرولاکتون و همچنین تأثیر نانو کریستال سلولز بر خواص کامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید و پلی‌کاپرولاکتون به‌صورت جداگانه وجود دارد که به برخی از این مطالعات اشاره خواهد شد. Malinowski (۲۰۱۶) به بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های متشکل از پلی‌کاپرولاکتون و پلی-لاکتیک اسید پرداختند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که افزایش پلی‌لاکتیک اسید در مقادیر کم منجر به کاهش مقاومت کششی کامپوزیت شد؛ اما افزودن مقادیر بیشتر پلی‌لاکتیک اسید باعث شد تا مقاومت کششی کامپوزیت حاصل به‌شدت افزایش یابد. همچنین نتایج نشان داد که افزایش پلی‌لاکتیک اسید، مدول الاستیسیته کامپوزیت حاصل را به‌شدت افزایش داد [۱]. Chen و همکاران (۲۰۱۴)، دریافتند که افزودن پلی‌کاپرولاکتون به پلی-لاکتیک اسید، مقاومت کششی و مدول الاستیسیته کامپوزیت حاصل را کاهش داد [۱۰]. Yang Mi و همکاران (۲۰۱۴)، در مطالعه خود در رابطه با تأثیر نانو کریستال سلولز بر خواص کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون و

1- Grafting

مواد و روش‌ها

مواد

در این تحقیق، از پلی‌کاپرولاکتون با متوسط وزن مولکولی عددی ۸۰۰۰۰ گرم بر مول و دانسیته ۱/۱۴۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب در ۲۵ درجه سانتی‌گراد، دمای ذوب ۶۰ درجه سانتی‌گراد از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد و به‌عنوان ماتریس پلیمری اصلی مورد استفاده قرار گرفت. پلی‌لاکتیک اسید نیز با دانسیته ۱/۲۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب، ساخت شرکت Shanghai کشور چین و نانو کریستال سلولز نیز از شرکت نانو نوین پلیمر تهیه گردید. قطر نانو کریستال سلولز، در محدوده ۲۰-۳۰ نانومتر و طول آن‌ها در محدوده ۳۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر بود. کلروفورم به‌عنوان حلال از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.

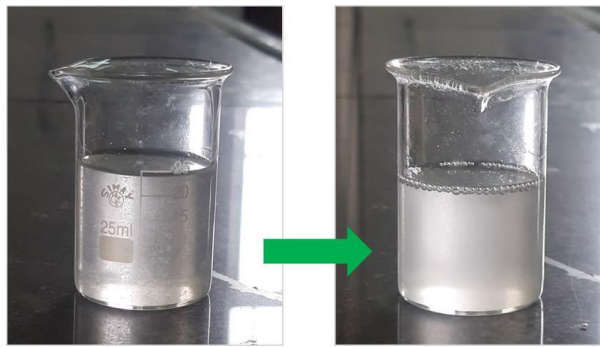
آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌ها

برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها، از روش ریخته‌گری حلال استفاده شد. جدول ۱، ترکیب شرایط مورد استفاده در این

تحقیق را نشان می‌دهد. ابتدا گرانول پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌لاکتیک اسید با نسبت وزنی مشخص در داخل یک بشر شیشه‌ای کوچک قرار گرفت و کلروفورم به میزان ۳۵ برابر وزن گرانول‌ها به بشر شیشه‌ای اضافه شد. گرانول‌ها در داخل کلروفورم حل شدند و محلول به‌دست‌آمده به مدت ۳ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای آزمایشگاه قرار گرفت تا آمیختگی دو پلیمر به‌طور کامل انجام شود. به‌منظور جلوگیری از کلوخه شدن ذرات نانو، نانو کریستال سلولز در طی ۴ مرحله به محلول اضافه شد. پس از گذشت ۳ ساعت، تیمارهایی که حاوی نانو ذرات بودند، در معرض امواج فراصوت با فرکانس ۱۰۰ هرتز به مدت ۶ دقیقه (۷ ثانیه تیمار و ۳ ثانیه استراحت) قرار گرفتند تا ذرات نانو کریستال سلولز به‌خوبی در محلول پراکنده شود (شکل ۱). محلول به‌دست‌آمده در داخل پتری دیش شیشه‌ای ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در زیر هود آزمایشگاهی قرار گرفتند تا نانوکامپوزیت‌ها تشکیل شوند.

جدول ۱- ترکیب شرایط ساخت نانوکامپوزیت‌ها

تیمار	پلی‌کاپرولاکتون (درصد)	پلی‌لاکتیک اسید (درصد)	نانو کریستال سلولز (درصد)
۱	۱۰۰	۰	۰
۲	۹۹/۵	۰	۰/۵
۳	۹۹	۰	۱
۴	۹۷	۰	۳
۵	۹۵	۵	۰
۶	۹۴/۵	۵	۰/۵
۷	۹۴	۵	۱
۸	۹۲	۵	۳
۹	۹۰	۱۰	۰
۱۰	۸۹/۵	۱۰	۰/۵
۱۱	۸۹	۱۰	۱
۱۲	۸۷	۱۰	۳
۱۳	۸۰	۲۰	۰
۱۴	۷۹/۵	۲۰	۰/۵
۱۵	۷۹	۲۰	۱
۱۶	۷۷	۲۰	۳
۱۷	۰	۱۰۰	۰



شکل ۱- مخلوط پلیمر و نانوکریستال سلولز قبل (چپ) و بعد (راست) از تیمار فراصوت

در دانشگاه زابل استفاده گردید. به‌منظور تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها از نرم‌افزار SPSS و طرح آماری فاکتوریل استفاده شد. در صورت وجود تفاوت معنی‌دار بین تیمارها از آزمون چند دامنه‌ای دانکن به‌منظور گروه‌بندی میانگین‌ها استفاده شد.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آماری مقاومت کششی، مدول الاستیسیته و تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیت‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس این جدول، تأثیرات مستقل و متقابل فاکتورهای مورد مطالعه بر خواص نانوکامپوزیت‌ها در سطوح اطمینان ۹۹ و ۹۵ درصد دارای اختلاف معنی‌دار بود.

شکل ۲، تأثیر متقابل نانو کریستال سلولز و پلی لاکتیک اسید بر مقاومت کششی نانوکامپوزیت‌های پلی-کاپرولاکتون را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، بیشترین میزان مقاومت کششی مربوط به نانوکامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون حاوی ۱۰ درصد پلی‌لاکتیک اسید و ۰/۵ درصد نانو کریستال سلولز برابر با ۱۷/۳۱ مگاپاسکال و کمترین میزان مقاومت کششی مربوط به نانوکامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون حاوی ۵ درصد پلی‌لاکتیک اسید و ۰/۵ درصد نانو کریستال سلولز برابر با ۱۲/۶۴ مگاپاسکال می‌باشد. در مقادیر خیلی کم پلی‌لاکتیک اسید (صفر و ۵ درصد) و همچنین مقادیر زیاد آن (۲۰ درصد)، افزایش نانو کریستال سلولز تا ۰/۵ درصد، منجر به کاهش مقاومت کششی و بعد از آن افزودن مقادیر بیشتر نانو کریستال سلولز منجر به افزایش مقاومت کششی شد؛ اما در سطح ۱۰ درصد پلی‌لاکتیک اسید، افزودن ۰/۵ درصد نانو

بررسی خواص

آزمون کشش مطابق با استاندارد ASTM D882-02 به‌وسیله دستگاه کشش SANTAM مدل DBBD-100 ساخت کشور ایران واقع در دانشگاه امیرکبیر و سرعت بارگذاری ۱۲/۵ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد. ابعاد نمونه‌ها ۱۰×۶۰ میلی‌متر و طول دهانه ۳۰ میلی‌متر بود. مقاومت کششی، مدول الاستیسیته و تغییر طول تا شکست نمونه‌ها توسط روابط مربوط به آن‌ها در این آزمون محاسبه شدند. به‌منظور ارزیابی رفتار ویسکوالاستیک نانوکامپوزیت‌های حاصل، آزمون دینامیکی-مکانیکی بر روی نمونه‌ها به ابعاد ۱×۳ سانتی-متر توسط دستگاه DMTA-TRITON واقع در دانشکده مهندسی پلیمر دانشگاه امیرکبیر تهران در شرایط دمایی ۱۰۰- تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت دمادهی ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و فرکانس ۱ هرتز انجام شد و مدول ذخیره، مدول اتلاف و تانژانت دلتا محاسبه گردید. از نیتروژن مایع برای رسیدن به دماهای پایین‌تر از دمای محیط استفاده شد. به‌منظور بررسی میکروسکوپی، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل FE-SEM MIRA از سطح شکست نمونه‌ها تصویربرداری شد. سطح شکست نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا (۲۰ نانومتر) پوشش داده شد و توسط چسب نقره روی صفحات خاصی تثبیت و در زیر میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی واکنش‌های احتمالی صورت گرفته میان نانو ذرات کریستال سلولز به‌عنوان تقویت‌کننده و همچنین پلی-لاکتیک اسید و پلی‌کاپرولاکتون، در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری از دستگاه طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوری، مدل TENSOR 27 ساخت BRUKER آلمان واقع

درصد) هم پلی لاکتیک اسید و هم نانو کریستال سلولز در تحمل تنش سهیم هستند، نقش نانو کریستال سلولز حتی در مقادیر کم هم مشهود است. از سوی دیگر در مقادیر کم پلی لاکتیک اسید تا ۱۰ درصد، افزایش نانو کریستال سلولز تأثیر زیادی بر مقاومت کششی نانوکامپوزیت داشت اما در سطح ۲۰ درصد پلی لاکتیک اسید، افزایش نانو کریستال سلولز تأثیر چندانی بر مقاومت کششی نداشت. به نظر می‌رسد که دلیل این امر نیز به خاطر عدم انتقال تنش مناسب از ماتریس پلی کاپرولاکتون به مجموعه پلی-لاکتیک اسید (به دلیل جدایی بین دو فاز در مقادیر بالای پلی لاکتیک اسید) و نانو کریستال سلولز باشد که عملاً نقش نانو کریستال سلولز را در بهبود مقاومت کششی کاهش داده است.

کریستال سلولز منجر به افزایش مقاومت کششی و سپس افزودن مقادیر بیشتر نانو کریستال سلولز منجر به کاهش مقاومت کششی شد. در حقیقت در سطوح کم و زیاد پلی-لاکتیک اسید، افزودن مقادیر کم نانو کریستال سلولز، منجر به ایجاد یک پیوند هیدروژنی ضعیف بین گروه‌های هیدروکسیل نانو کریستال سلولز با گروه‌های کربونیل ماتریس (پلی کاپرولاکتون و پلی لاکتیک اسید) می‌شود [۶] که این مورد منجر به کاهش ابتدایی مقاومت کششی نانوکامپوزیت در اثر افزودن نانو کریستال سلولز (۰/۵ درصد) شد؛ اما در سطح ۱۰ درصد پلی لاکتیک اسید، در حقیقت انتقال تنش از دو طریق اتفاق می‌افتد، ۱- از ماتریس پلی کاپرولاکتون به مجموعه پلی لاکتیک اسید و نانو کریستال سلولز و ۲- از ماتریس پلی لاکتیک اسید به نانو کریستال سلولز. در واقع چون در این سطح (۱۰

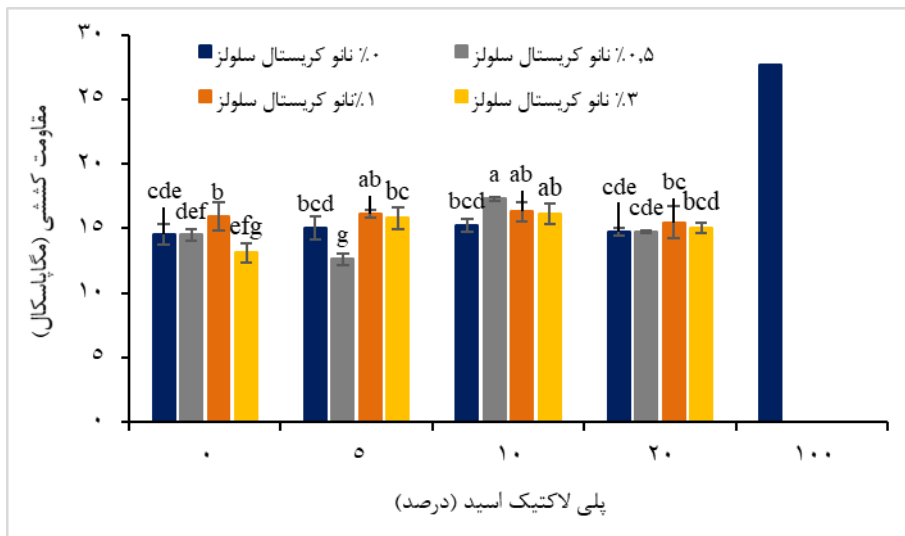
جدول ۲- مقدار F و سطح معنی‌داری حاصل از تجزیه و تحلیل آماری

مقدار F	سطح معنی‌داری	نوع تأثیر	خواص
۰/۰۴۳	۳/۰۴۷ (*)	تأثیر مستقل نانو کریستال سلولز (A)	مقاومت کششی
۰/۰۰۰	۱۸/۰۲۸ (***)	تأثیر مستقل پلی لاکتیک اسید (B)	
۰/۰۰۰	۹/۰۷۰ (***)	تأثیر متقابل (A×B)	
۰/۰۳۰	۳/۳۶۸ (*)	تأثیر مستقل نانو کریستال سلولز (A)	مدول الاستیسیته
۰/۰۰۰	۸۳/۵۱۰ (***)	تأثیر مستقل پلی لاکتیک اسید (B)	
۰/۰۰۰	۸/۱۸۸ (***)	تأثیر متقابل (A×B)	
۰/۰۰۰	۱۳/۴۶۷ (***)	تأثیر مستقل نانو کریستال سلولز (A)	تغییر طول تا شکست
۰/۰۰۰	۱۲۷/۱۲۹ (***)	تأثیر مستقل پلی لاکتیک اسید (B)	
۰/۰۱۵	۱/۱۷۷ (*)	تأثیر متقابل (A×B)	

معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد (***)، معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۵ درصد (*)

بالا [۹] می‌بایست منجر به افزایش مقاومت کششی نانوکامپوزیت می‌شد. عامل دوم این که در مقادیر کم نانو کریستال سلولز انتظار می‌رود تا مقاومت کششی نانوکامپوزیت نسبت به نمونه شاهد کاهش یابد. دلیل این کاهش، واکنش ضعیف گروه‌های هیدروکسیل نانو کریستال سلولز با گروه‌های کربونیل پلی کاپرولاکتون است که منجر به چسبندگی ضعیف ذرات-ماتریس در نانوکامپوزیت حاوی مقادیر کم نانو کریستال سلولز می‌شود [۶].

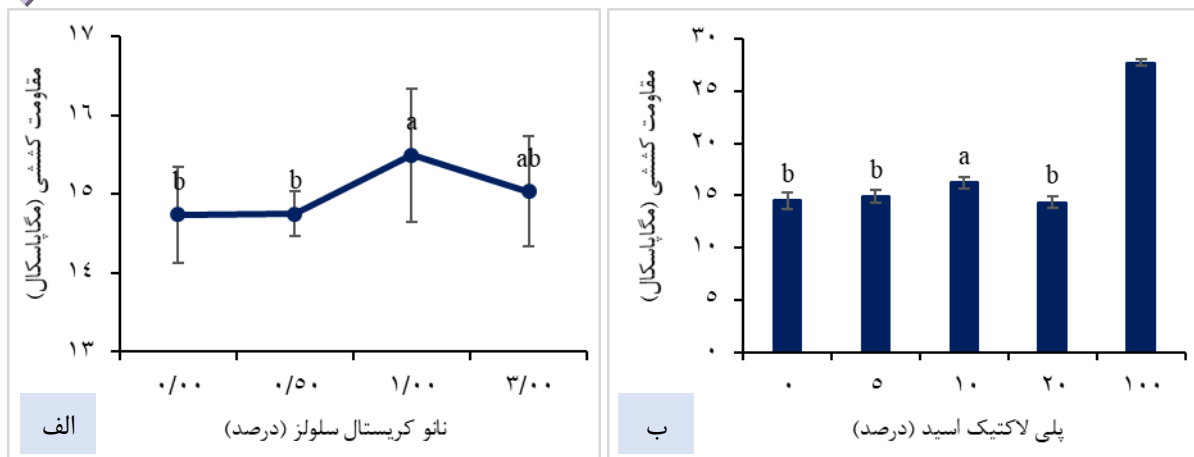
شکل ۳ (الف)، تأثیر مستقل سطوح نانو کریستال سلولز و شکل ۳ (ب)، تأثیر سطوح مختلف پلی لاکتیک اسید بر مقاومت کششی نانوکامپوزیت پلی کاپرولاکتون را نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۳ (الف)، با افزایش نانو کریستال سلولز از صفر به ۰/۵ درصد هیچ تغییری در مقاومت کششی نانوکامپوزیت اتفاق نیفتاده است. به نظر می‌رسد این عدم تغییر در مقاومت کششی، تعادل در دو عامل می‌باشد: عامل نخست این که افزودن نانو کریستال سلولز، به دلیل خصوصیات ذاتی آن نظیر استحکام کششی



شکل ۲- تأثیر متقابل نانو کریستال سلولز و پلی‌لاکتیک اسید بر مقاومت کششی نانو کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون

به واسطه چسبندگی مناسب در سطح مشترک نانو کریستال سلولز و پلی‌کاپرولاکتون، مانند یک مجموعه یا شبکه عمل کند. در ابتدای آزمون کشش، تنش ابتدا به ماتریس (پلی‌کاپرولاکتون) وارد شده اما از آنجایی که در سطح ۱ درصد نانو کریستال سلولز، نانو کامپوزیت در حقیقت مانند یک شبکه عمل می‌کند، انتقال تنش از ماتریس به نانو کریستال سلولز به راحتی انجام شده و با توجه به این موضوع که نانو کریستال سلولز توانایی تحمل تنش کششی بسیار زیادی را دارد، مقاومت کششی نانو کامپوزیت ساخته شده افزایش می‌یابد. با افزایش نانو کریستال سلولز تا سطح ۳ درصد، مقاومت کششی نانو کامپوزیت کاهش یافت. در حقیقت، نانو کریستال سلولز تمایل به جذب یکدیگر، به واسطه گروه‌های هیدروکسیل سطحی و تشکیل پیوند هیدروژنی با یکدیگر را دارند. بنابراین با افزایش درصد نانو کریستال سلولز، احتمال تشکیل این پیوندهای هیدروژنی بیشتر شده و نتیجه آن کلوخه شدن یا تجمع ذرات نانو کریستال در یک ناحیه می‌شود. تجمع ذرات نانو کریستال سلولز منجر به تمرکز تنش و کاهش مقاومت کششی می‌شود [۹].

بنابراین تعادل در دو عامل ذکر شده، یعنی افزایش مقاومت کششی در عامل نخست و کاهش مقاومت کششی در عامل دوم منجر به عدم تغییر در مقاومت کششی نانو کامپوزیت شد. افزودن مقادیر بیشتر نانو کریستال سلولز تا سطح ۱ درصد، منجر به افزایش شدید در مقاومت کششی نانو کامپوزیت‌ها شد. افزایش خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها به خصوص مقاومت کششی آن در اثر افزودن نانو کریستال سلولز مربوط به چندین و چند مکانیسم مختلف است که مهم‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از: مکانیسم نخست: مواد بلوری مثل نانو کریستال سلولز به صورت ذاتی مقاومت کششی زیادی در حد چند گیگاپاسکال دارند [۱۲]. از این رو افزودن نانو کریستال سلولز منجر به افزایش مقاومت کششی نانو کامپوزیت‌های حاصل از آن می‌شود. مکانیسم دوم مربوط به پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه‌های هیدروکسیل نانو کریستال سلولز و گروه‌های کربونیل پلی‌کاپرولاکتون و همچنین پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نانو کریستال سلولز و گروه‌های هیدروکسیل پلی‌کاپرولاکتون، (در مقادیر نسبتاً زیاد مثل ۱ درصد) می‌شود [۵]. این پیوند هیدروژنی باعث می‌شود تا نانو کامپوزیت زیر بار کششی

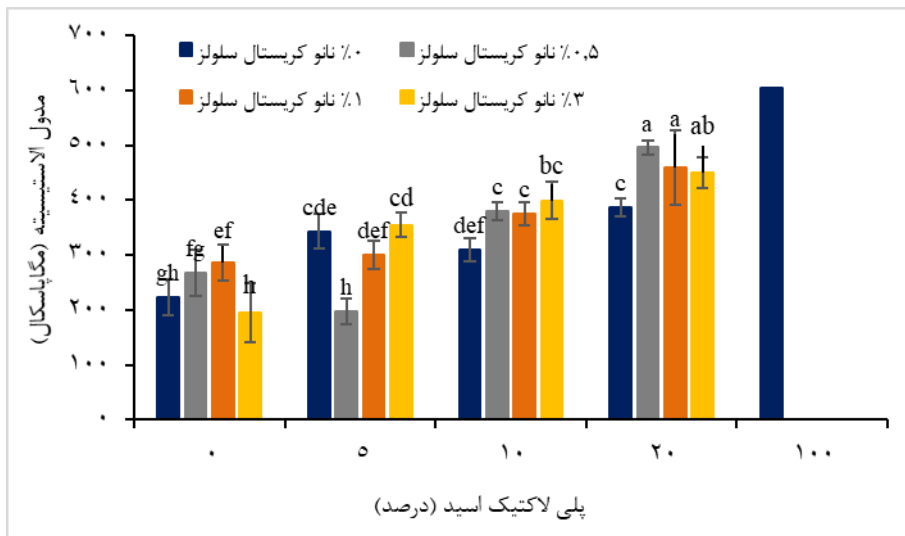


شکل ۳- تأثیر مستقل نانو کریستال سلولز (الف) و پلی لاکتیک اسید (ب) بر مقاومت کششی نانوکامپوزیت پلی کاپرولاکتون

بیشترین میزان مدول الاستیسیته مربوط به نانوکامپوزیت پلی کاپرولاکتون حاوی ۲۰ درصد پلی لاکتیک اسید و ۰/۵ درصد نانو کریستال سلولز برابر با ۳۸۶/۹۵ مگاپاسکال و کمترین میزان مدول الاستیسیته مربوط به نانوکامپوزیت پلی کاپرولاکتون حاوی ۵ درصد پلی لاکتیک اسید و ۰/۵ درصد نانو کریستال سلولز برابر با ۱۹۷/۱۲ مگاپاسکال می باشد. در نانو کامپوزیت های پلی کاپرولاکتون فاقد پلی-لاکتیک اسید و همچنین حاوی ۱۰ و ۲۰ درصد پلی-لاکتیک اسید، افزایش نانو کریستال سلولز حتی در مقادیر کم نیز منجر به بهبود مدول الاستیسیته شد. در نانوکامپوزیت فاقد پلی لاکتیک اسید، افزودن نانو کریستال سلولز به دلیل کم کردن تحرک زنجیره پلیمری پلی-کاپرولاکتون منجر به افزایش مدول الاستیسیته شد [۶]. در نانوکامپوزیت های حاوی ۱۰ و ۲۰ درصد پلی لاکتیک اسید نیز افزایش مدول الاستیسیته به دلیل تأثیر توأمان نانو کریستال سلولز و پلی لاکتیک اسید است. چون پلی-لاکتیک اسید هم یک پلیمر ترد و مستحکم است [۱]. اما در نانوکامپوزیت حاوی ۵ درصد پلی لاکتیک اسید، کاهش مدول الاستیسیته در اثر افزودن ۰/۵ درصد نانو کریستال سلولز احتمالاً ناشی از عدم تشکیل یا تشکیل پیوندهای هیدروژنی ضعیف بین گروه های هیدروکسیل نانو کریستال سلولز با گروه های کربونیل پلیمر به واسطه کم بودن میزان پلی لاکتیک اسید باشد [۶]. همچنین کاهش نیز در قسمت قبل و در رابطه با کاهش مقاومت کششی نیز اتفاق افتاد.

بر اساس شکل ۳ (ب)، افزودن پلی لاکتیک اسید به پلی کاپرولاکتون منجر به افزایش مقاومت کششی آن شد. با افزایش پلی لاکتیک اسید تا ۱۰ درصد مقاومت کششی افزایش یافت اما افزودن ۲۰ درصد از این پلیمر، مقاومت کششی نانوکامپوزیت را کاهش داد. پلی لاکتیک اسید یک نوع پلیمر شکننده با مقاومت و مدول بالا و تغییر طول تا شکست کم می باشد. از سوی دیگر پلی کاپرولاکتون یک پلیمر انعطاف پذیر با مقاومت و مدول کم و تغییر طول تا شکست بالا می باشد [۱، ۱۰، ۱۳]. از این رو افزودن پلی-لاکتیک اسید به پلی کاپرولاکتون تا سطح ۱۰ درصد، منجر به افزایش مقاومت کششی نانوکامپوزیت شد. از سوی دیگر افزودن ۲۰ درصد پلی لاکتیک اسید، مقاومت کششی نانوکامپوزیت پلی کاپرولاکتون را کاهش داد. با توجه به این واقعیت که مقاومت کششی پلی لاکتیک اسید بسیار بیشتر از پلی کاپرولاکتون است (شکل ۳ ب)، از این رو، مقاومت کششی نانوکامپوزیت در سطح ۲۰ درصد می بایست افزایش می یافت. اما به نظر می رسد که دلیل کاهش آن، کاهش توانایی انتقال تنش از پلی کاپرولاکتون به پلی لاکتیک اسید به واسطه ایجاد یک جدایی بین دو فاز در مقادیر زیاد پلی لاکتیک اسید باشد [۱]. Wachirahuttapong و همکاران، ۲۰۱۶ گزارش کردند که افزودن پلی کاپرولاکتون به پلی لاکتیک اسید منجر به کاهش مقاومت کششی و مدول الاستیسیته شد [۱۴].

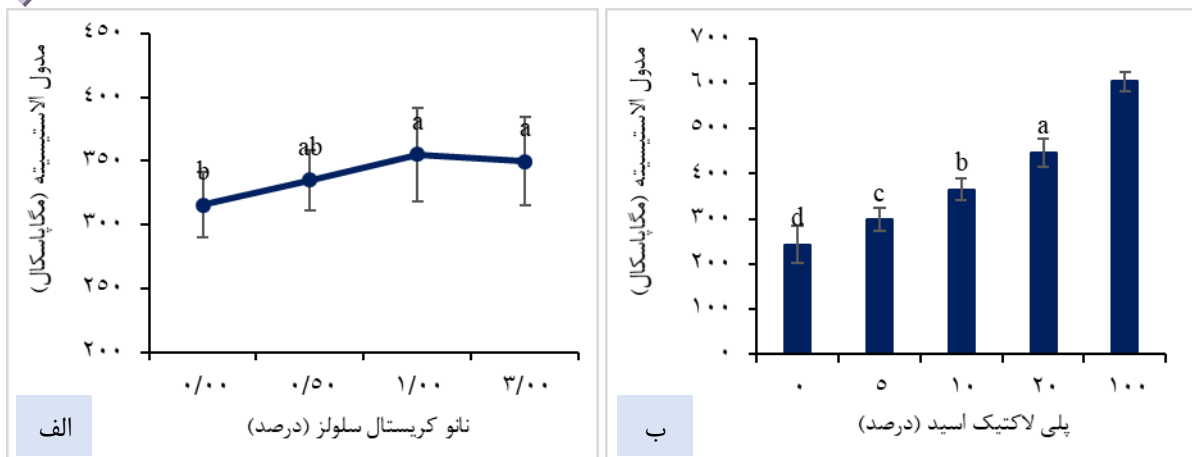
شکل ۴، تأثیر متقابل نانو کریستال سلولز و پلی-لاکتیک اسید بر مدول الاستیسیته نانوکامپوزیت پلی-کاپرولاکتون را نشان می دهد. بر اساس این شکل،



شکل ۴- تأثیر متقابل نانو کریستال سلولز و پلی‌لاکتیک اسید بر مدول الاستیسیته نانو کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون

منطقه خطی تنش- کرنش می‌باشد، بنابراین در اثر افزودن نانو کریستال سلولز، بیشتر شدن تنش (صورت کسر) و کوچک تر شدن کرنش یا تغییر مکان (مخرج کسر)، منجر به افزایش مدول الاستیسیته می‌شود [۱۵]. Sessini و همکاران ۲۰۱۸ گزارش کردند که افزودن نانو کریستال سلولز منجر به افزایش مدول الاستیسیته نانو کامپوزیت- های پلی‌کاپرولاکتون شد [۱۶]. با افزایش پلی‌لاکتیک اسید به نانو کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون، مدول الاستیسیته افزایش یافت. همان‌طور که گفته شد پلی‌لاکتیک اسید یک پلیمر ترد و مستحکم است [۱] و افزودن آن به نانو کامپوزیت منجر به کاهش تحرک زنجیره‌های پلی‌کاپرولاکتون و افزایش مدول الاستیسیته می‌شود. Chen و همکاران ۲۰۱۴، گزارش کردند که افزودن پلی- کاپرولاکتون به پلی‌لاکتیک اسید منجر به کاهش مدول الاستیسیته گردید [۱۰].

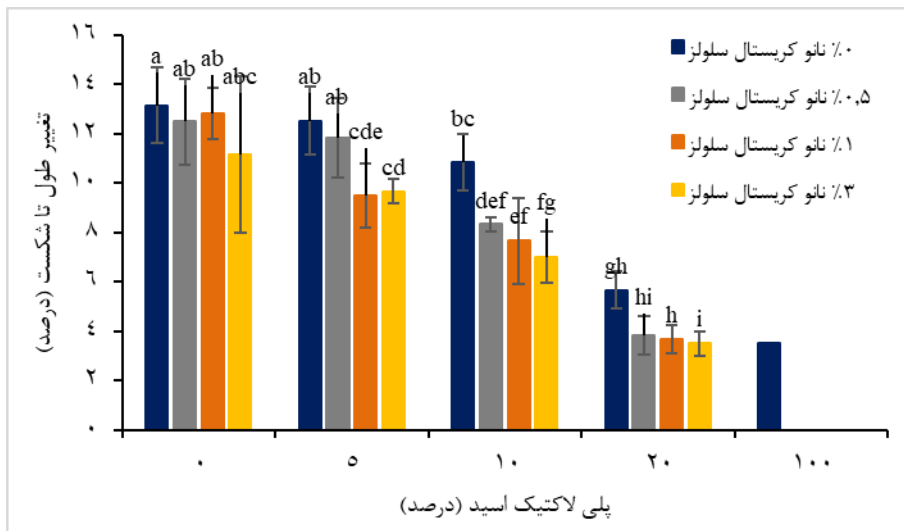
شکل ۵ (الف) تأثیر مستقل نانو کریستال سلولز و شکل ۵ (ب) تأثیر مستقل پلی‌لاکتیک اسید بر مدول الاستیسیته نانو کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نانو کریستال سلولز تا سطح ۱ درصد مدول الاستیسیته افزایش و سپس افزودن ۳ درصد نانو کریستال سلولز منجر به کاهش غیر معنی‌دار مدول الاستیسیته نسبت به سطح ۱ درصد شد. از آنجایی که نانو کریستال سلولز به صورت ذاتی مدول الاستیسیته بالایی (۱۴۰ گیگاپاسکال) دارد [۱۲]، بنابراین افزودن آن منجر به افزایش مدول الاستیسیته نانو کامپوزیت می‌شود. از سوی دیگر افزودن نانو کریستال سلولز، منجر به کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری می‌شود [۶] و باعث می‌شود تا نانو کامپوزیت، تنش‌های زیادی را در تغییر مکان‌های کم تحمل کند. از آنجایی که مدول الاستیسیته نسبت تنش به کرنش در



شکل ۵- تأثیر مستقل نانو کریستال سلولوز (الف) و تأثیر مستقل پلی لاکتیک اسید (ب) بر مدول الاستیسیته نانوکامپوزیت‌های پلی کاپرولاکتون

درصد پلی لاکتیک اسید و ۳ درصد نانو کریستال سلولوز برابر با ۳/۵ درصد می‌باشد. همان‌طور که در قسمت قبل نیز بدان اشاره شد، هم پلی لاکتیک اسید و هم نانو کریستال سلولوز منجر به کاهش تحرک زنجیره پلی-کاپرولاکتون می‌شوند که این امر منجر به کاهش تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیت‌ها زیر بار کششی می‌شوند.

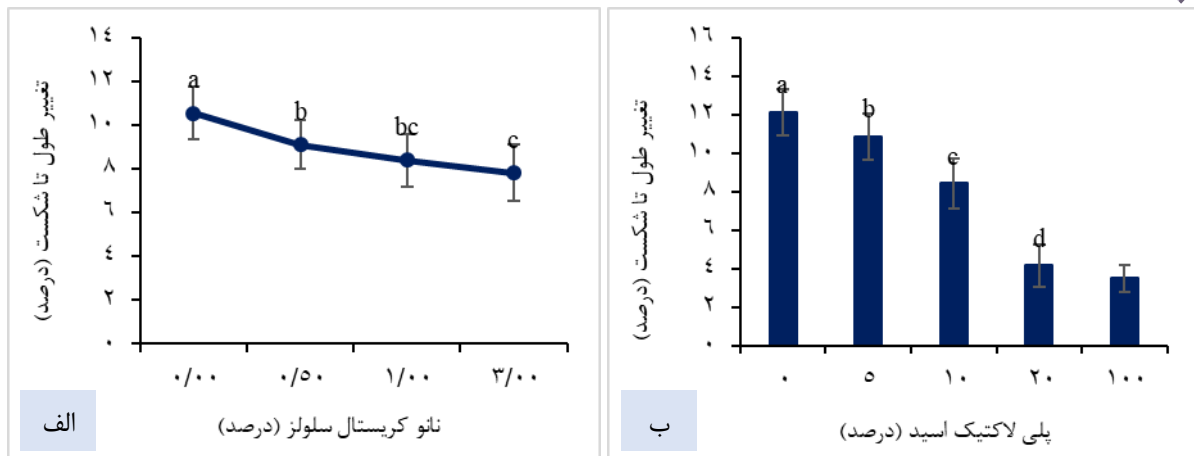
شکل ۶، تأثیر متقابل نانو کریستال سلولوز و پلی-لاکتیک اسید بر تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیت پلی-کاپرولاکتون را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، بیشترین تغییر طول تا شکست مربوط به کامپوزیت پلی-کاپرولاکتون خالص برابر با ۱۳/۱۶ درصد و کمترین میزان آن مربوط به نانوکامپوزیت پلی کاپرولاکتون حاوی ۲۰



شکل ۶- تأثیر متقابل نانو کریستال سلولوز و پلی لاکتیک اسید بر تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیت پلی کاپرولاکتون

نانوکامپوزیت‌های پلی کاپرولاکتون گردید که دلایل آن پیش‌تر تشریح شد. Sessini و همکاران ۲۰۱۸ گزارش کردند که افزودن نانو کریستال سلولوز منجر به کاهش تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیت‌های پلی کاپرولاکتون شد [۱۶].

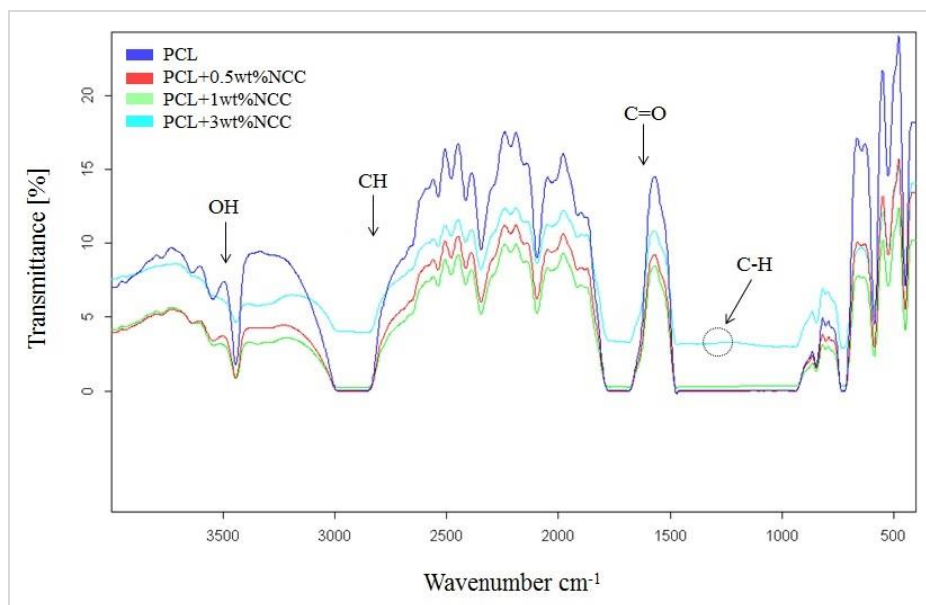
شکل ۷ (الف) تأثیر مستقل نانو کریستال سلولوز و شکل ۷ (ب) تأثیر پلی لاکتیک اسید بر تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیت‌های پلی کاپرولاکتون را نشان می‌دهد. بر اساس این تصاویر افزودن نانو کریستال سلولوز و پلی لاکتیک اسید منجر به کاهش تغییر طول تا شکست



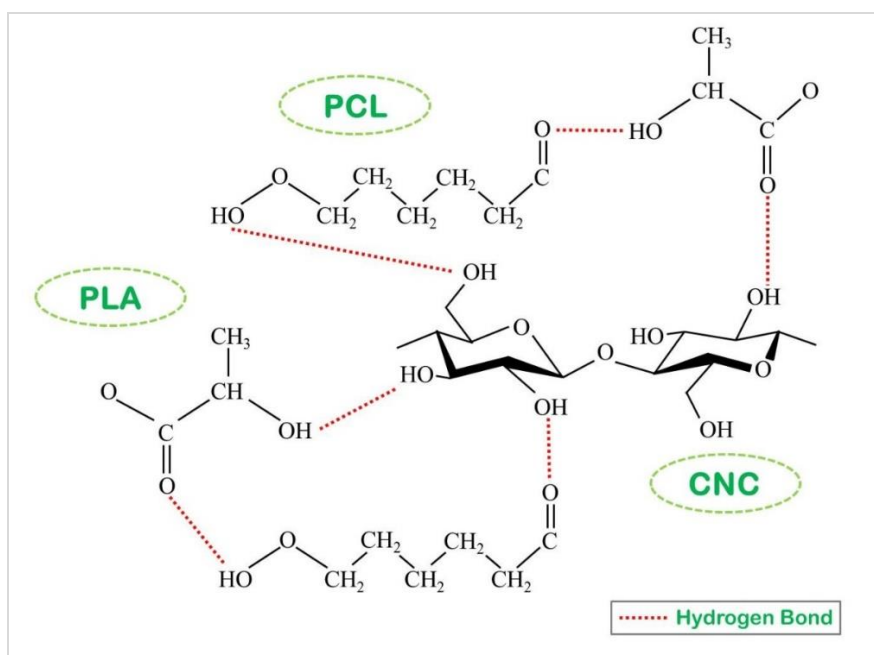
شکل ۷- تأثیر مستقل نانو کریستال سلولز (الف) و تأثیر مستقل پلی‌لاکتیک اسید (ب) بر تغییر طول تا شکست نانو کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون

باشد [۶]. انتظار بر این است که کاهش جزئی مقاومت کششی نانو کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون در سطح ۰/۵ درصد نانو کریستال سلولز به دلیل همین واکنش‌های هیدروژنی ضعیف باشد. اما در سطح ۱ درصد نانو کریستال سلولز، شدت پیک بیشتر شده یا به عبارت دیگر پیک مربوط به گروه کربونیل پهن‌تر شده است. این موضوع نشان‌دهنده واکنش‌های هیدروژنی قوی بین گروه‌های هیدروکسیل نانو کریستال سلولز با گروه‌های کربونیل پلی‌کاپرولاکتون است (شکل ۹). نتایج خواص مکانیکی نیز این موضوع را تأیید می‌کند. اما همان‌طور که مشاهده می‌شود در سطح ۳ درصد نانو کریستال سلولز نیز مجدداً شدت پیک اندکی کاهش یافته که انتظار می‌رود به دلیل فراوانی زیاد نانو کریستال سلولز در ماتریس پلیمر باشد. در ناحیه ۱۳۷۰ پیک جدید و بسیار کوچکی فقط در نانو کامپوزیت حاوی ۳ درصد نانو کریستال سلولز به وجود آمده که این پیک مربوط به C-H خمشی مربوط به ناحیه کریستالی سلولز می‌باشد. و در نهایت پیک مربوط به ناحیه ۲۹۰۰ مربوط به ارتعاش CH می‌باشد که در اثر افزودن نانو کریستال سلولز در سطوح ۰/۵ و ۱ درصد تغییر محسوسی نداشت اما در سطح ۳ درصد از شدت پیک کاسته شد.

شکل ۸، طیف مادون قرمز مربوط به سطوح مختلف نانو کریستال سلولز را نشان می‌دهد. پیک مربوط به ناحیه ۳۲۰۰ تا ۳۴۰۰ مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) می‌باشد. پیک موجود در ناحیه ۱۷۲۰ مربوط به گروه کربونیل (C=O) و پیک مربوط به ناحیه ۱۳۷۰ مربوط به C-H خمشی می‌باشد. در نهایت پیک مربوط به ناحیه ۲۹۴۰ مربوط به ارتعاش CH می‌باشد. در طیف مربوط به پلیمر پلی‌کاپرولاکتون خالص، پیک تقریباً باریکی در ناحیه ۳۲۰۰ تا ۳۴۰۰ وجود دارد که مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) پلی‌کاپرولاکتون می‌باشد. با افزودن نانو کریستال سلولز شدت پیک در این ناحیه افزایش یافت یا به عبارت دیگر، پیک پهن‌تر شده که نشان‌دهنده گروه‌های هیدروکسیل موجود در نانو کریستال سلولز می‌باشد. همچنین افزودن نانو کریستال سلولز در سطوح کم (۰/۵ درصد) در ابتدا منجر به کاهش شدت پیک یا به اصلاح باریک‌تر شدن پیک مربوط به گروه کربونیل (C=O) پلی‌کاپرولاکتون شد. کاهش شدت پیک گروه کربونیل در اثر افزودن ۰/۵ درصد نانو کریستال سلولز احتمالاً به دلیل واکنش‌های ضعیف هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نانو کریستال سلولز و گروه‌های کربونیل پلی‌کاپرولاکتون



شکل ۸- طیف مادون قرمز مربوط به سطوح مختلف نانو کریستال سلولز



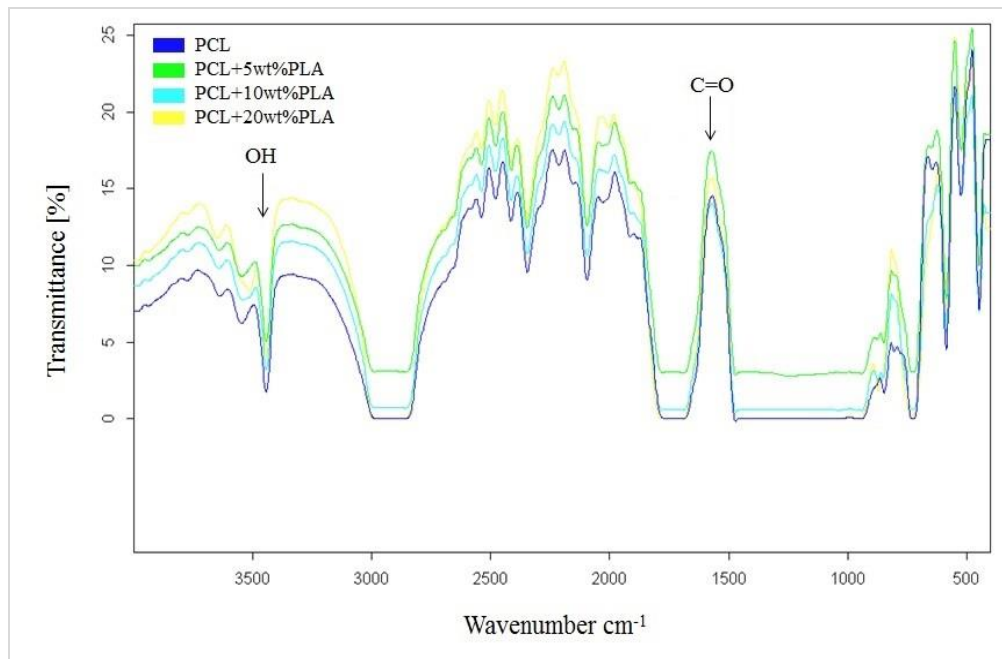
شکل ۹- واکنش هیدروژنی احتمالی تشکیل شده در نانوکامپوزیت‌های پلی کاپرولاکتون، پلی لاکتیک اسید و نانو کریستال سلولز

گروه هیدروکسیل نداشته است. از سوی دیگر، افزودن ۵ درصد پلی لاکتیک اسید به کامپوزیت پلی کاپرولاکتون، شدت پیک مربوط به گروه کربونیل را اندکی کاهش داده است. این کاهش احتمالاً به دلیل واکنش هیدروژنی ضعیف بین این دو نوع پلیمر در سطح ۵ درصد پلی-لاکتیک اسید است [۶]. افزایش جزئی در مقاومت کششی کامپوزیت پلی کاپرولاکتون حاوی ۵ درصد پلی لاکتیک

شکل ۱۰، طیف مادون قرمز مربوط به سطوح مختلف پلی لاکتیک اسید را نشان می‌دهد. همان‌طور که می‌توان مشاهده کرد، شدت پیک در باند ۳۲۰۰ تا ۳۴۰۰ در اثر افزایش پلی لاکتیک اسید، تغییر محسوسی نداشته است. در حقیقت چون هر دو نوع پلیمر در ساختار خود دارای یک گروه هیدروکسیل هستند، بنابراین تغییر در نسبت وزنی آن‌ها در کامپوزیت، تأثیری بر شدت پیک مربوط به

نشان‌دهنده واکنش‌های هیدروژنی قوی بین دو پلیمر است.

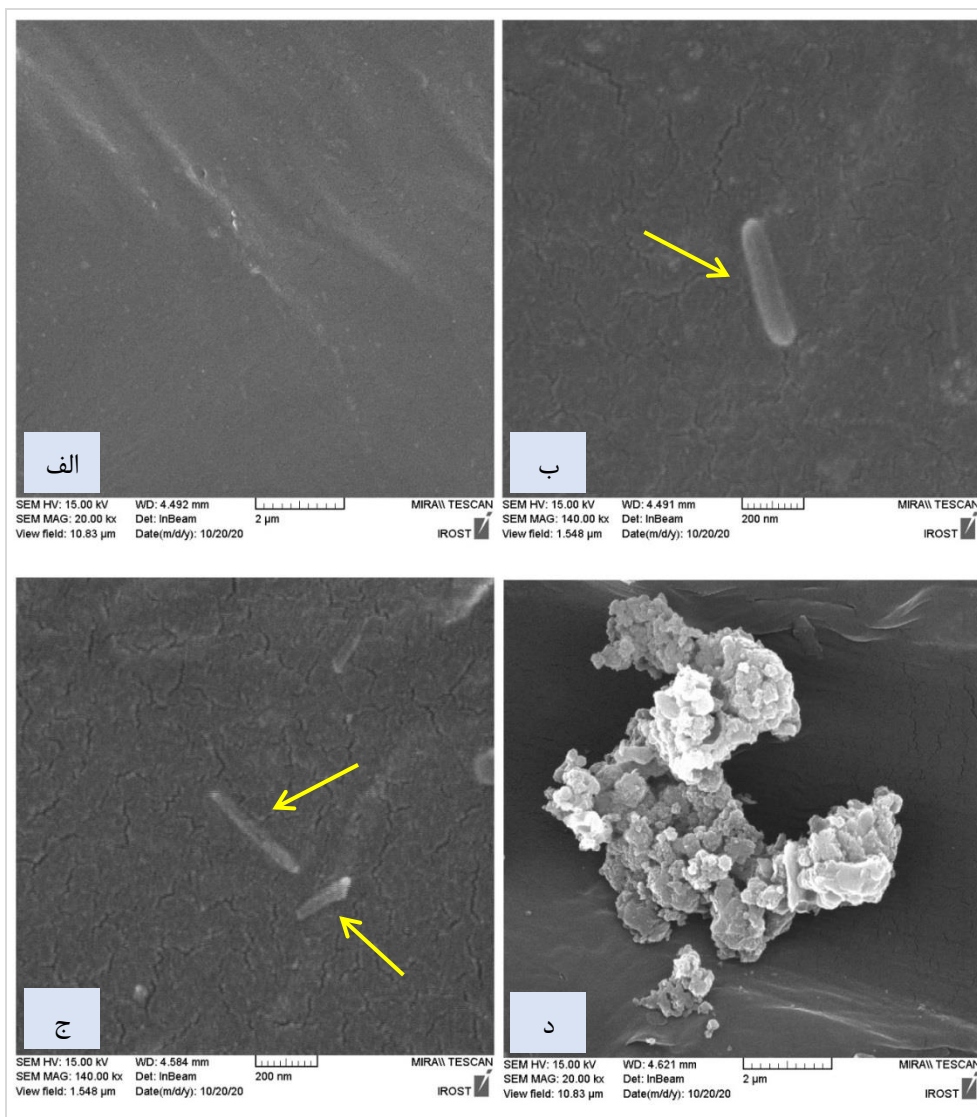
اسید در مقایسه با کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون خالص احتمالاً به همین خاطر است. در سطوح بالاتر پلی‌لاکتیک اسید، شدت پیک در ناحیه گروه کربونیل افزایش یافت که



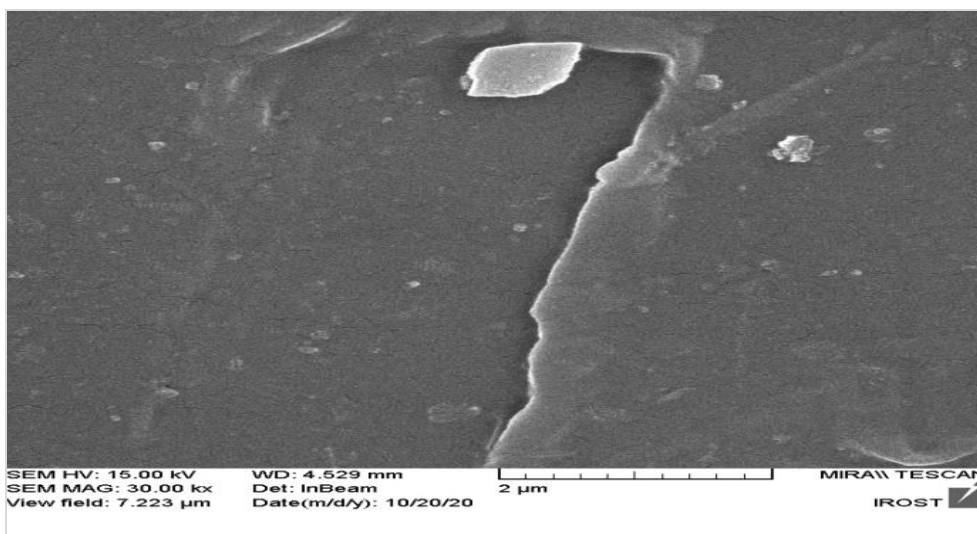
شکل ۱۰- طیف مادون قرمز مربوط به سطوح مختلف پلی‌لاکتیک اسید

مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها در سطوح زیاد نانو کریستال سلولز مربوط به همین موضوع است. شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی مربوط به کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون حاوی ۲۰ درصد پلی‌لاکتیک اسید می‌باشد. در این تصویر، فاصله‌ای بین دو فاز متفاوت پلیمر وجود دارد که در کامپوزیت‌های حاوی مقادیر کمتر پلی‌لاکتیک اسید چنین جدایی بین دو فاز وجود نداشت. انتظار به این است که کاهش مقاومت کششی کامپوزیت حاوی ۲۰ درصد پلی‌لاکتیک اسید مربوط به همین جدایی بین دو فاز و عدم انتقال تنش مناسب باشد.

شکل ۱۱، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی مربوط به نانو کامپوزیت‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. بر اساس تصاویر، در سطوح ۰/۵ و ۱ درصد نانو کریستال سلولز، پراکندگی مطلوبی در ماتریس پلیمری اتفاق افتاده است. اما افزایش نانو کریستال سلولز تا سطح ۳ درصد (شکل ۱۱ د)، منجر به کلوخه شدن ذرات نانو کریستال سلولز در ماتریس شده است. در حقیقت نانو کریستال سلولز به دلیل تمایل به ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی، در سطوح زیاد یکدیگر را جذب کرده و باعث ایجاد پدیده کلوخینگی می‌شوند. افت خواص



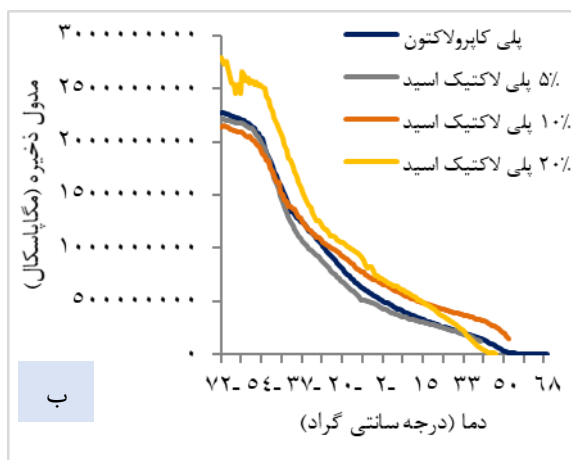
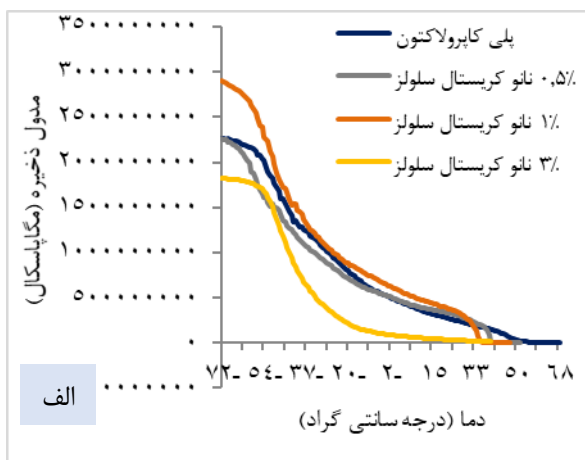
شکل ۱۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی



شکل ۱۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی مربوط به کامپوزیت پلی کاپرولاکتون حاوی ۲۰ درصد پلی لاکتیک اسید

کریستال سلولز موضوع کمی متفاوت است. در این نانو کامپوزیت، مدول ذخیره با افزایش اولیه دما به شدت کاهش پیدا کرد. در حقیقت تأثیر کلوخه شدن ذرات نانو کریستال سلولز منجر به بروز چنین اتفاقی شده و باعث شده تا این نانو کامپوزیت توانایی تحمل تنش مناسب را نداشته باشد. این موضوع با افزایش دما شدیدتر شد با این وجود که نتایج مدول الاستیسیته نیز تأییدکننده موضوعات گفته شده می‌باشد. Germiniani و همکاران ۲۰۱۸ گزارش کردند که با افزایش نانو کریستال سلولز، مدول ذخیره در نانو کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون افزایش یافت [۶]. در شکل ۱۳ (ب) با افزایش پلی‌لاکتیک اسید در کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون، مدول ذخیره به شدت افزایش یافت. البته در سطح ۵ درصد پلی‌لاکتیک اسید در دماهای پایین مدول ذخیره آن در مقایسه با کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون کمی کاهش مشاهده شد اما در دماهای بالا مدول ذخیره کامپوزیت حاوی ۵ درصد پلی‌لاکتیک اسید افزایش یافت. از آنجایی که پلی‌لاکتیک اسید یک پلیمر شکننده با صلبیت بالا، تغییر طول کم و مستحکم می‌باشد، افزایش میزان آن در کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون که یک پلیمر انعطاف‌پذیر، با مقاومت کم و تغییر طول زیاد است، می‌تواند منجر به افزایش مدول ذخیره در کامپوزیت‌های حاصله شود. نتایج مدول الاستیسیته که سمبلی از میزان صلبیت ماده است نیز این موضوعات را تأیید می‌کند.

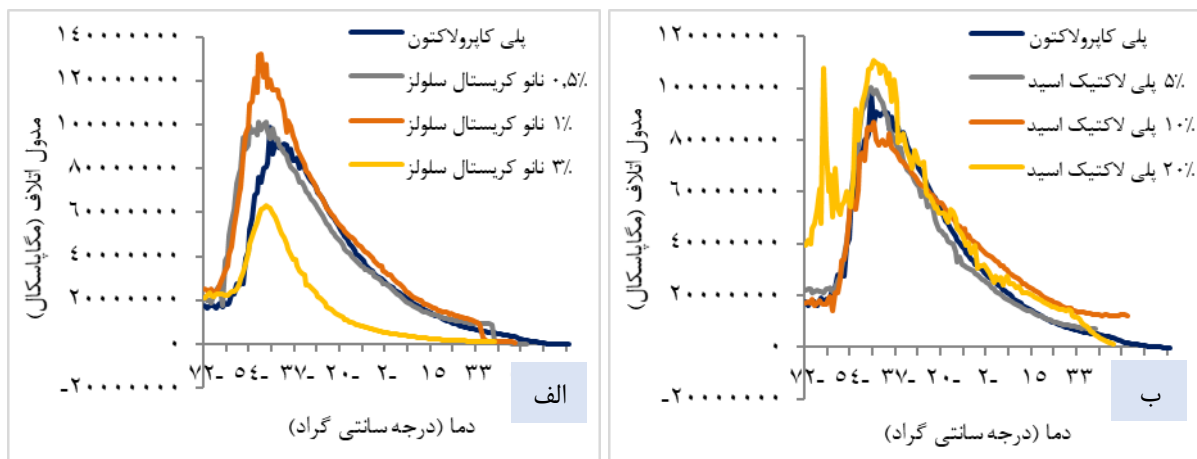
شکل ۱۳ (الف)، مدول ذخیره نانو کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون حاوی مقادیر مختلف نانو کریستال سلولز و شکل ۱۳ (ب) مدول ذخیره کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون حاوی مقادیر مختلف پلی‌لاکتیک اسید را نشان می‌دهد. در حقیقت مدول ذخیره، به خاصیت الاستیک ماده مرتبط بوده و میزان انرژی جذب شده توسط آن ماده را مشخص می‌کند [۱۷]. در شکل ۱۳ (الف) افزودن ۰/۵ درصد نانو کریستال سلولز در مقایسه با کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون خالص، باعث شد تا در دماهای پایین که پلیمر در حالت صلب خود قرار دارد، مدول ذخیره به شدت کاهش یابد اما رفته رفته با افزایش دما و نزدیک شدن به دماهای بالاتر که پلیمر حالت لاستیکی دارد، مدول ذخیره نانو کامپوزیت حاوی ۰/۵ درصد نانو کریستال سلولز نسبت به کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون خالص افزایش یافت. پژوهشگران معتقدند که اثر تقویت‌کنندگی نانو ذرات در دماهای بالاتر ملموس‌تر است [۱۷]. بنابراین می‌توان بیان داشت که افزودن ۰/۵ درصد نانو کریستال سلولز به پلی‌کاپرولاکتون منجر به صلبیت بیشتر این پلیمر شده است. نتایج مربوط به مدول الاستیسیته نیز این گفته را تأیید می‌کند. افزودن ۱ درصد نانو کریستال سلولز باعث شدت این موضوع شد و مدول ذخیره به شدت افزایش یافت. این موضوع نیز هم‌راستا با نتایج مدول الاستیسیته است چون که مدول الاستیسیته هم به نوعی میزان صلبیت کامپوزیت را مشخص می‌کند [۱۵]. در کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون حاوی ۳ درصد نانو



شکل ۱۳- تأثیر مستقل نانو کریستال سلولز (الف) و تأثیر مستقل پلی‌لاکتیک اسید (ب) بر مدول ذخیره نانو کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون

پیک ناحیه انتقال) احتمالاً ناشی از عدم همگن بودن نمونه در مقادیر بالای نانوکریستال سلولز است. به عبارت دیگر، پهن تر شدن پیک ناحیه انتقال، رفتاری است که در مواد با محدوده وسیعی از زمان آسایش اتفاق می افتد [۶، ۸، ۱۷]. با افزایش نانو کریستال سلولز از صفر به ۰/۵ و ۱ درصد، مدول اتلاف افزایش و پس از آن با افزایش نانو کریستال سلولز تا ۳ درصد مدول اتلاف کاهش یافت. مدول اتلاف مربوط به خاصیت ویسکوز پلیمر می باشد و نشان دهنده میزان انرژی تلف شده در کامپوزیت می باشد [۱۷]. بنابراین افزایش مدول اتلاف نانوکامپوزیت های حاوی ۰/۵ و ۱ درصد نانوکریستال سلولز را می توان به افزایش صلبیت و کاهش تحرک پذیری نانوکامپوزیت مرتبط دانست. از طرف دیگر کاهش مدول اتلاف نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد نانوکریستال سلولز، مربوط به کلوخه شدن ذرات نانو می باشد. با افزایش پلی لاکتیک اسید، مدول اتلاف کامپوزیت های پلی کاپرولاکتون افزایش یافت. با توجه به صلبیت بالای پلی لاکتیک اسید در مقایسه با پلی کاپرولاکتون، دور از انتظار نیست که در اثر افزایش میزان پلی لاکتیک اسید، صلبیت کامپوزیت و به تبع آن مدول اتلاف افزایش یابد.

شکل ۱۴ الف) تأثیر نانو کریستال سلولز و شکل ۱۴ ب) تأثیر پلی لاکتیک اسید بر مدول اتلاف کامپوزیت های پلی کاپرولاکتون را نشان می دهد. مدول اتلاف مربوط به خاصیت ویسکوز ماده بوده و مقدار انرژی اتلاف شده در سیستم را نشان می دهد [۱۷]. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دما، مدول اتلاف افزایش یافته که این افزایش مربوط به حرکت زنجیره های پلیمر و تحرک پذیری آن است [۸، ۱۷]. پس از مدتی، دما به پیک خود رسیده و مجدداً با افزایش دمای بیشتر کاهش می یابد. در حقیقت پیک موجود در نمودار مدول اتلاف مرتبط با ناحیه انتقال شیشه است [۶]. با افزایش نانو کریستال سلولز، دو اتفاق مهم افتاده است: نخست این که ناحیه انتقال شیشه در دماهای پایین تر اتفاق افتاده است که می توان این موضوع را به کاهش خاصیت تحرک پذیری پلی کاپرولاکتون در اثر افزایش نانوکریستال سلولز مرتبط دانست [۶] که نتایج مربوط به تغییر طول تا شکست نیز این موضوع را تأیید می کند. دوم این که در نمونه فاقد و حاوی ۰/۵ درصد نانو کریستال سلولز، پیک مربوط به ناحیه انتقال پهن تر از نانوکامپوزیت های حاوی ۱ و ۳ درصد نانو کریستال سلولز است. این رفتار (باریک شدن



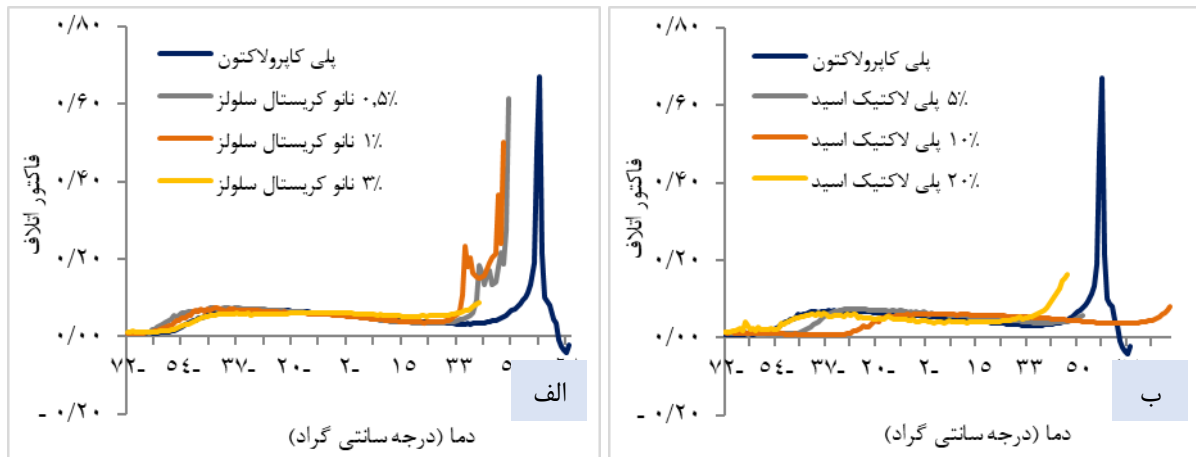
شکل ۱۴- تأثیر مستقل نانو کریستال سلولز (الف) و تأثیر مستقل پلی لاکتیک اسید (ب) بر مدول اتلاف نانوکامپوزیت های پلی کاپرولاکتون

اتلاف می باشد. به طور کلی منابع نشان می دهد که افزودن تقویت کننده منجر به کاهش فاکتور اتلاف می شود [۱۷]. این موضوع به دلیل محدود شدن تحرک زنجیره های پلیمری می باشد. با افزایش نانو

شکل ۱۵ الف) تأثیر نانو کریستال سلولز و شکل ۱۵ ب) تأثیر پلی لاکتیک اسید بر فاکتور اتلاف کامپوزیت های پلی کاپرولاکتون را نشان می دهد. نسبت مدول اتلاف به مدول ذخیره معرف فاکتور

لاکتیک اسید را نیز می‌توان به صلبیت بیشتر پلی‌لاکتیک‌اسید در مقایسه با پلی‌کاپرولاکتون نسبت داد.

کریستال سلولز، مقدار فاکتور اتلاف کاهش یافت که دلیل آن کاهش مقدار ماتریس پلیمری می‌باشد. از سوی دیگر کاهش فاکتور اتلاف در اثر افزایش پلی-



شکل ۱۵- تأثیر مستقل نانو کریستال سلولز (الف) و تأثیر مستقل پلی‌لاکتیک اسید (ب) بر فاکتور اتلاف نانو کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون

مکانیکی پلیمر ضعیف، با استحکام کششی کم و تغییر طول تا شکست زیاد می‌باشد. گرافت کردن پلی‌لاکتیک اسید با پلی‌کاپرولاکتون و همچنین افزودن نانو کریستال سلولز ویژگی‌های مکانیکی و دینامیکی مکانیکی کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون را بهبود بخشد و قابلیت‌های جدیدی برای آن جهت استفاده در صنایع مختلف نظیر صنایع بهداشتی ایجاد کرد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی خواص مکانیکی و دینامیکی- مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون حاوی مقادیر مختلف پلی‌لاکتیک اسید و نانو کریستال سلولز پرداخته شد. به‌طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد که افزودن نانو کریستال سلولز و پلی‌لاکتیک اسید می‌تواند ضعف‌های ساختاری پلیمری مثل پلی‌کاپرولاکتون را پوشش دهد و مرتفع سازد. همان‌طور که اشاره شد پلی‌کاپرولاکتون از نظر

منابع

- [1] Malinowski, R., 2016. Mechanical properties of PLA/PCL blends crosslinked by electron beam and TAIC additive. *Chemical Physics Letters*, 662:91-96.
- [2] Hivechi, A., Bahrami, S.H., and Siegal, R.A., 2019. Drug release and biodegradability of electrospun cellulose nanocrystal reinforced polycaprolactone. *Material Science & Engineering C*, 94:929-937.
- [3] Semba, T., Kitagawa, K., Ishiaku, U.S., and Hamada, H., 2006. The Effect of Crosslinking on the Mechanical Properties of Poly(lactic Acid)/Polycaprolactone Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(3):1816-1825.
- [4] Hassan, M.E., Bai, J. and Dou, D.Q., 2019. Biopolymers; Definition, Classification and Applications. *Egyptian Journal of Chemistry*, 62(9):1725-1737.

- [5] Garcia, D.G., Martinez, J.L., Balart, R., Strömberg, E., and Moriana, R., 2018. Reinforcing capability of cellulose nanocrystals obtained from pine cones in a biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ϵ -caprolactone) (PHB/PCL) thermoplastic blend. *European Polymer Journal*, 104:10-18.
- [6] Germiniani, L.G.L., Silva, L.C.D.E., Pilvelic, T.S., and Gonçalves, M.C., 2018. Poly(ϵ -caprolactone)/cellulose nanocrystal nanocomposite mechanical reinforcement and morphology: the role of nanocrystal pre-dispersion. *Journal of Material Science*, 54(1):414-426.
- [7] Arrieta, M.P., Fortunati, E., Dominici, F., López, J., and Kenny, J.M., 2015. Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends. *Carbohydrate Polymers*, 121:265-275.
- [8] Javadzadeh Moghtader, Gh., Faezipour, M., Hamzeh, Y., and Jonoobi, M., 2017. Preparation and dynamic thermal analysis of zein, chitosan and nanocellulose nanocomposites. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 8(3):471-481.
- [9] Ashori, A.R., Shahreki, A., and Ismaeilimoghadam, S., 2019. Effects of cellulose nanocrystal addition on the properties of polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) films. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 10(1):153-164.
- [10] Chen, Y., Geever, L.M., Higginbotham, C.L., and Devine, D.M., 2014. Analysis of the Mechanical Properties of Solvent Cast Blends of PLA/PCL. *Applied Mechanics and Materials*, 679:50-56.
- [11] Yang Mi, H., Jing, X., Peng, J., Salic, M.R., Peng, X.F. and Turng, L.Sh., 2014. Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)/cellulose nano-crystal (CNC) nanocomposites and foams. *Cellulose*, 21(4):2727-2741.
- [12] Jonoobi, M., Rahamin, H., and Rafieian, F., 2015. Cellulose nanocrystal properties and their applications. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 6(1):167-192.
- [13] Jeong, H., Rho, J., Shin, J.Y., Lee, D.Y., Hwang, T., and Kim, K.J., 2018. Mechanical properties and cytotoxicity of PLA/PCL films. *Biomedical Engineering Letters*, 8(3):267-272.
- [14] Wachirahuttapong, S., Thongpin, Ch., and Sombatsompop, N., 2016. Effect of PCL and compatibility contents on the morphology, crystallization and mechanical properties of PLA/PCL blends. *Energy Procedia*, 89:198-206.
- [15] Ismaeilimoghadam, S., Masoudifar, M., Nosrati, B., and Shamsian, M., 2016. Effect of inorganic nanoparticles on mechanical and morphological properties of wood flour-polypropylene nano composite. *Drewno*, 59(196):127-137.
- [16] Sessini, V., Navarro-Baena, I., Arrieta, M.P., Dominici, F., Lopez, D., Torre, L., Kenny, J.M., Dubois, P., Raquez, J.M., and Peponi, L., 2018. Effect of the addition of polyester-grafted-cellulose nanocrystals on the shape memory properties of biodegradable PLA/PCL nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 152:126-138.
- [17] Roohani, M., and Kord, B., 2016. Dynamic mechanical and thermal properties of bagasse/glass fiber/polypropylene hybrid composites. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 7(1):103-114.

Poly-capro-lactone/poly-lactic acid/cellulose nano crystal three-component nanocomposites: Manufacturing, mechanical, dynamic-mechanical and morphological investigation

Abstract

The aim of this study was to investigate the mechanical, dynamic-mechanical and morphological properties of poly-capro-lactone/poly-lactic acid/cellulose nano crystal three-component nanocomposites. For this purpose, the nanocomposites were manufactured using casting solution method. Then, mechanical tests including tensile strength, tensile modulus and elongation at break and dynamic-mechanical test including storage modulus, loss modulus and loss factor were performed on nanocomposites. Field emission scanning electron microscopy was used to study the morphology of the nanocomposites and infrared spectroscopy was used to investigate possible reactions. The result showed that with increasing cellulose nano crystal and poly-lactic acid, the mechanical and dynamic-mechanical properties were improved. Field emission scanning electron microscopy confirmed the presence of nanoparticles in the nanocomposites and the results of infrared spectroscopy confirmed the hydrogen reaction between the hydroxyl groups of cellulose nano crystal with the carbonyl groups of poly-capro-lactone and poly-lactic acid, as well as the hydroxyl groups and carbonyl groups of both polymers with each other.

Keywords: Nanocomposites, Dynamic-mechanical properties, Cellulose nano crystal, Infrared spectroscopy.

A. Shahraki¹
B. Nosrati Sheshkal^{2*}
M. Jonoobi³
M. Abdouss⁴
M. Dahmardeh Ghalehno⁵

¹ Ph. D Student, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Zabol, Iran

² Associate professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Zabol, Iran

³ Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran

⁴ Professor, Department of Chemical, Amirkabir University, Tehran, Iran

⁵ Assistant Professor., Department of wood and paper sciences and technology, University of Zabol, Zabol, Iran

Corresponding author:
Nosrati.babak@uoz.ac.ir

Received: 2021/03/26

Accepted: 2021/06/21