

بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی و تخریب نوری فیلم‌های نانو چندسازه پلی(بوتیلن سوکسینات) / نانو الیاف سلولزی

شوبو صالح پور^۱، مهدی جنوبی^{۲*}، یحیی همزه^۲، مجید خانعلی^۴

۱. دانش‌آموخته دکتری علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

۲. دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

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

۴. استادیار، گروه مهندسی ماشین‌های کشاورزی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران، کرج

تاریخ دریافت ۱۳۹۷/۰۳/۰۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۲۹

چکیده

در سال‌های اخیر افزایش قیمت مواد نفتی و محدود بودن این منابع از یک سو و نگرانی‌های زیست محیطی ناشی از افزایش مصرف مواد پلاستیکی در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی از سوی دیگر، نگرانی عمومی جهانی را بالا برده است. از این رو در سال‌های اخیر متخصصان و دست‌اندرکاران صنعت بسته‌بندی مواد غذایی به دنبال یافتن جایگزین‌های زیست تخریب‌پذیر مناسب برای پلیمرهای سنتزی بوده‌اند در این پژوهش، فیلم‌های زیست پلیمر پلی(بوتیلن سوکسینات) (PBS) و مقادیر مختلف (۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی) نانو الیاف سلولزی (CNF) با روش قالب‌ریزی تهیه و خواص فیزیکی - مکانیکی و تخریب نوری فیلم‌های تولیدی ارزیابی شد. تخریب نوری نمونه‌ها به وسیله کاهش وزن و طیف‌سنجی فروسرخ مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که استحکام کششی و مدول الاستیسیته فیلم پلی(بوتیلن سوکسینات) به طور قابل توجهی با افزودن نانو الیاف سلولزی بهبود یافت. در این رابطه نانو چندسازه‌های تهیه شده از ۱۰ درصد نانو الیاف سلولزی، دارای بیشترین مقاومت کششی و مدول الاستیسیته بودند. نفوذپذیری به بخار آب $9/05 \times 10^{-5}$ (g/m.h.Pa) برای فیلم PBS خالص به $6/96 \times 10^{-5}$ (g/m.h.Pa) برای فیلم حاوی ۱۰ درصد نانو الیاف سلولزی کاهش یافت. مقدار جذب آب و زاویه تماس نیز با افزودن نانو الیاف سلولزی بهبود یافت. بررسی تخریب نوری نشان داد که افزودن نانو الیاف سلولزی موجب افزایش درصد افت وزن نمونه‌های به دست آمده می‌شود. نتایج کلی نشان داد که چندسازه‌های حاصل می‌تواند جایگزین مناسبی برای پلیمرهای سنتزی شود.

واژه‌های کلیدی: چندسازه، پلی(بوتیلن سوکسینات) (PBS)، نانو الیاف سلولزی (CNF)، ویژگی‌های مکانیکی، نفوذپذیری، زاویه تماس، تخریب نوری.

مقدمه

افزایش مصرف مواد پلاستیکی در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی از سوی دیگر، نگرانی عمومی جهانی را بالا برده است [۱]. از این رو در سال‌های اخیر متخصصان و دست‌اندرکاران صنعت بسته‌بندی مواد غذایی به دنبال یافتن جایگزین‌های زیست تخریب‌پذیر مناسب برای پلیمرهای

در سال‌های اخیر افزایش قیمت مواد نفتی و محدود بودن این منابع از یک سو و نگرانی‌های زیست محیطی ناشی از

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۶۳۲۲۳۰۴۴

Email: mehdi.jonoobi@ut.ac.ir

است که چندسازه‌های حاصل از پلیمرهای زیستی هرچه سریع‌تر تخریب و تجزیه شوند و بدین منظور از موادی مانند نانوذرات دی اکسید تیتانیوم [۹] و یا الیاف بیرونی نیشکر [۱۰] در فرمولاسیون چندسازه‌های حاصل از PBS استفاده می‌شود.

پژوهش‌های متعددی در زمینه ساخت نانو چندسازه‌ها حاصل از PBS با نانو ذرات (سلیکات، نانو لوله‌های کربنی و نانو کریستال سلولز) صورت گرفته است [۱۱-۱۳]. هدف این پژوهش‌ها بهبود خواص عملکردی چندسازه نظیر افزایش خواص مکانیکی، بهبود سفتی، و پایداری ابعادی و قابلیت مانع‌شوندگی این پلیمر برای کاربردهای مختلف از جمله بسته‌بندی است. ضریب لاغری زیاد (۱۰۰-۱۰) مدول یانگ، ۱۵۰-۱۰۰ GPa، دارا بودن سطح ویژه زیاد، چگالی کم، سهولت دسترسی، زیست تخریب‌پذیری، قیمت ارزان از جمله مهم‌ترین ویژگی‌هایی است که نانو الیاف سلولزی (CNF) را از سایر نانوتقویت‌کننده متمایز می‌سازد [۱۴]. باوجود اینکه تخریب نوری پلیمرهای کلاسیک مانند پلی‌اتیلن و چندسازه‌های حاصل از آن و تأثیر انواع مختلف نانو ذرات در آن مورد مطالعه قرار گرفته است، اما تاکنون مطالعه مشخصی درباره تأثیر نانو الیاف سلولزی روی خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم پلی(بوتیلن سوکسینات) و پایداری آن در برابر تخریب نوری گزارش نشده است. لذا در این پژوهش اثر کاربرد و مقدار نانو الیاف سلولزی بر ساختار و برخی خصوصیات فیزیکی - مکانیکی و تخریب نوری فیلم‌های زیست-پلیمری پلی(بوتیلن سوکسینات) بررسی شده است تا کاربردها و محدودیت‌های کاربردی این نوع پلیمر در محیط باز مشخص‌تر شود.

مواد و روش‌ها

کلروفرم و دیگر حلال‌های مورد استفاده به‌عنوان حلال تهیه فیلم، پلی(بوتیلن سوکسینات) با دمای ذوب °C ۱۱۴

سنتزی بوده‌اند [۱]. از آنجا که زیست پلیمرها از منابع تجدیدپذیر به دست می‌آیند و راحت‌تر در محیط زیست تخریب می‌شوند، بنابراین استفاده از آنها در مقایسه با پلیمرهای نفتی دارای آثار منفی زیست محیطی بسیار کمتری هستند [۲]. زیست پلیمرهای رایج و پرکاربرد شامل پلی‌استرهای آلیفاتیک مانند پلی‌لاکتیک اسید (PLA) پلی‌کاپرولاکتون (PCL) و پلی(بوتیلن سوکسینات) (PBS) هستند [۳]. در این بین PBS به‌عنوان یک پلی‌استر الیفاتیک زیست تخریب‌پذیر، به دلیل زیست سازگاری، مقاومت شیمیایی زیاد، در دسترس بودن، قیمت مناسب در مقایسه با PLA و پلی‌هیدروکسی بوتیرات، و فراورش آسان از پتانسیل زیادی برای جایگزینی پلیمرهای پر پایه ترکیبات نفتی برخوردار است و به همین دلایل، این پلیمر کاربردهای گسترده‌ای در صنایع بسته‌بندی، کشاورزی و دارویی دارد [۳]. با وجود مزایای زیادی که پلی(بوتیلن سوکسینات) دارد، استفاده آن در صنعت با چند چالش اصلی روبه روست، از جمله: نفوذپذیری زیاد به بخار آب و گازها و مقاومت مکانیکی کم که نیاز به اصلاح و بهبود خواص را پیش از استفاده اجتناب‌ناپذیر می‌کند [۴]. برای بهبود ویژگی‌های کاربردی فیلم پلی(بوتیلن سوکسینات) و افزایش قدرت رقابت آن با پلیمرهای سنتزی راهکارهای مختلفی همچون ترکیب با سایر پلیمرهای طبیعی مانند کیتوزان و نشاسته [۵]، و یا بهبود آن با استفاده مواد طبیعی مانند الیاف پنبه، کف و کتان [۶، ۷] مورد مطالعه قرار گرفته است. از نظر رفتار چندسازه‌های حاصل از پلیمرهای زیستی در برابر شرایط محیطی و تخریب زیستی و نوری آنها دو موضوع متفاوت مطرح است. در برخی کاربردها مانند کاربرد چندسازه‌ها در فضای بیرون، لازم است که چندسازه‌ها در برابر شرایط محیطی و نور مقاوم‌تر و بادوام شوند و بدین منظور از نانوذراتی مانند نانوذرات اکسید روی [۳] و نانو الیاف سلولزی [۸] استفاده می‌شود. از طرف دیگر، در برخی کاربردها لازم

دمای °C ۴۰ قرار داده شدند تا باقیمانده حلال به طور کامل حذف شود.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

استحکام کششی نهایی^۲، مدول الاستیک و ازدیاد طول تا نقطه پارگی با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی (Zwick Roell, Ulm) ساخت آلمان در حالت کشش مطابق با استاندارد ASTM D882-91 اندازه‌گیری شدند. ابتدا نمونه‌ها با ابعاد ۵۵×۶×۰/۲ میلی‌متر از فیلم‌های نانو چندسازه و پلی(بوتیلن سوکسینات) خالص بریده شدند. هر فیلم بین دو فک دستگاه قرار داده شد، فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی ۳۰ میلی‌متر و ۳ میلی‌متر/دقیقه بود. سپس تنش و کرنش با استفاده از کامپیوتر ثبت گردید.

اندازه‌گیری سرعت انتقال بخار آب^۳

سرعت انتقال بخار آب مطابق روش ASTM E96 اندازه‌گیری شد. فیلم‌هایی به قطر ۱۴ میلی‌متر برش داده شد که روی فنجاک‌های شیشه‌ای حاوی ۵ گرم پنتا اکسید فسفر (با رطوبت نسبی صفر درصد) با قطر ۱۳ میلی‌متر قرار گرفت و اطراف آن با پارافیلیم درزبندی شد، به طوری که مسیر انتقال بخار آب تنها از طریق نمونه انجام شود. فیلم‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی صفر درصد که به وسیله پنتا اکسید فسفر ایجاد شده بود، متعادل‌سازی شدند. سپس فنجان‌های شیشه‌ای همراه با محتویات آن‌ها توزین شدند و درون دسیکاتور حاوی محلول سیر شده سولفات مس قرار گرفتند. سولفات مس در دمای °C ۲۰ رطوبت نسبی ۹۸ درصد ایجاد می‌کند. دسیکاتور به داخل انکوباتور منتقل شد. فنجان‌ها به مدت ۴ روز هر چند ساعت یکبار توزین شدند. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن طرف‌ها تعیین شد. سپس منحنی افزایش وزن طرف‌ها با گذشت زمان

و چگالی^۳ $1/25 \text{ g/cm}^3$ که از واکنش بین دی متیل سوکسینات و ۱-۴ بوتان دیول سنتز شده است، از شرکت مرک آلمان تهیه شد. نانو الیاف سلولزی با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر با غلظت ۳ درصد از آزمایشگاه‌های وابسته به ستاد ویژه توسعه فناوری نانو (ایران) خریداری شد.

فراورش نانو چندسازه‌ها

فیلم‌های PBS با استفاده از روش قالب‌ریزی^۱ و مطابق روش گزارش شده در مطالعات قبلی [۱۵] با اندکی اصلاحات تهیه شدند. PBS قبل از استفاده، به مدت ۲۴ ساعت در آن تحت خلاء با دمای °C ۵۰ خشک شد. مقدار مشخصی از PBS در ۳۰۰ میلی‌لیتر کلروفرم به مدت ۳ ساعت با همزن مغناطیسی همزده شد. در ادامه، مخلوط حاصل با همگن‌ساز (T25-digital Ultra Turrax, Staufen) ساخت آلمان با سرعت ۳۰۰۰ RPM به مدت ۱۵ دقیقه همگن شد. سپس، به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله دستگاه فراصوت (Strasonis 90) ساخت ایتالیا فراصوت‌دهی شد. در نهایت PBS کاملاً حل شده در کلروفرم روی قالب‌های شیشه‌ای ریخته و اجازه داده شد تا به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط، حلال تبخیر شود. درصدهای مختلف (۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی PBS) نانو الیاف سلولزی در ۳۰۰ میلی‌لیتر کلروفرم به مدت ۶ ساعت با همزن مغناطیسی همزده شد. سپس برای حصول پراکنش بهتر نانوذرات، فراصوتی قرار گرفتند. در ادامه محلول PBS و سوسپانسیون نانوذرات با در نظر گرفتن نسبت‌های اختلاط از پیش تعیین شده با یکدیگر مخلوط شدند و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی و ۱۵ دقیقه با همگن‌ساز و ۳۰ دقیقه با دستگاه فراصوت عمل‌آوری شدند. در نهایت مخلوط حاصل روی قالب‌های شیشه‌ای ریخته شد. پس از تبخیر حلال در دمای محیط، فیلم‌های تهیه شده از قالب‌ها جدا و به مدت دو روز در آن در

2. Ultimate tensile strength
3. Water vapor transmission rate (WVTR)

1. Casting

$$\text{درصد جذب آب} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

اندازه‌گیری زاویه تماس

برای اندازه‌گیری زاویه تماس از روش قطره چسبنده که یک روش رایج در تعیین ویژگی ترشوندگی سطوح جامد است، استفاده شد. اندازه‌گیری زاویه تماس در فضای آزمایشگاهی در 23°C و رطوبت نسبی با استفاده از زاویه تماس سنج (OCA 25 PLUS) انجام شد. ابتدا نمونه به صورت افقی در محل نمونه قرار داده شد و سپس یک قطره آب به حجم ۵ میکرولیتر توسط یک سوزن متحرک بر روی آن چکانده شد. میزان زاویه تماس توسط یک میکروسکوپ نوری متصل به دوربین اندازه‌گیری شد. این آزمایش بر روی هر نمونه سه با تکرار و میانگین آنها گزارش شد.

تخریب نوری

دستگاه تابش فرابنفش (QUV Instruments Bernareggio) برای بررسی تخریب نمونه‌ها در اثر تابش پرتو فرابنفش به کار گرفته شد. آزمون مقاومت در برابر شرایط جوی QUV/spray مطابق استاندارد ASTM G154-06 در چرخه تابش لامپ A فلوئورسنت UV با طول موج 340 نانومتر به مدت 1440 ساعت در دمای 23°C و رطوبت 60% درصد انجام شد. میزان کاهش وزن در طول زمان برای ارزیابی مقدار تخریب نمونه‌ها بکار گرفته شد. کاهش وزن نمونه‌ها با استفاده از معادله ۳ محاسبه شد.

$$\text{درصد کاهش وزن} = \frac{W_i - W_d}{W_i} \times 100 \quad (3)$$

که W_0 و W_d به ترتیب بیانگر وزن قبل و بعد از تخریب می‌باشند.

همچنین نمونه‌ها قبل و بعد از تخریب با طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) با استفاده از طیف‌سنج (Tensor-27, Bruker Optics Inc., Billerica, MA) بررسی شد و تغییرات ساختاری ایجاد شده در آنها بررسی شد.

رسم شد. سرعت انتقال بخار آب با تقسیم شیب خط مربوط به هر ظرف به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت محاسبه شد. با استفاده از معادله ۱ نفوذپذیری به بخار آب^۱ محاسبه شد.

$$WVP = \frac{WVTR \times D}{P(R_1 - R_2)} \quad (1)$$

در این معادله، P فشار بخار آب (Pa)، D ضخامت فیلم (m)، R_1 رطوبت نسبی در دسیکاتور در 25°C (۹۸ درصد)، R_2 رطوبت نسبی در داخل ظرف فنجان در 25°C (صفر درصد) است. این آزمون برای هر یک از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

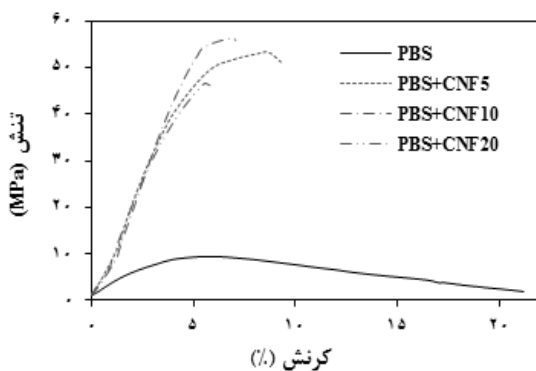
اندازه‌گیری جذب آب و ضریب انتشار آن

میزان جذب رطوبت^۲ و ضریب انتشار نمونه‌های پلی بوتیلن سوکسینات خالص و نانو چندسازه‌ها مطابق با روش گزارش شده در گزارشات علمی منتشر شده [۱۶] اندازه‌گیری شدند. نمونه‌هایی مستطیلی شکل با ابعاد $10 \times 10 \times 3$ میلیمتری از فیلم‌ها تهیه شد و به مدت ۲۴ ساعت در داخل دسیکاتور حاوی پتتا اکسید فسفر (با رطوبت نسبی صفر درصد) قرار داده شد تا نمونه‌ها به وزن ثابت برسند. سپس نمونه‌ها با ترازوی دیجیتال با دقت 0.0001 گرم توزین شده که به عنوان وزن اولیه در نظر گرفته شد (M_i). در نهایت، نمونه‌ها به درون دسیکاتوری حاوی محلول سیر شده کلرید سدیم (با رطوبت نسبی ۷۵ درصد) منتقل شدند. سپس دسیکاتور در داخل انکوباتور با دمای 25°C قرار گرفت. وزن نمونه‌ها هر دو ساعت به مدت ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شد. برای این منظور نمونه‌ها از دسیکاتور خارج شده و رطوبت اضافی روی سطح آنها به وسیله دستمال کاغذی تمیز شد و توزین شدند (M_f) و پس از توزین نمونه‌ها دوباره به داخل دسیکاتور منتقل شد. میزان جذب رطوبت با معادله ۲ محاسبه شد.

1. Water vapor permeability (WVP)

2. Water uptake

مناسبی عمل انتقال تنش را در چندسازه انجام می‌دهند، می‌تواند دلیلی بر این نتایج باشد. کاهش مقاومت کشش در مقادیر بیشتر نانو مواد سلولزی می‌تواند به دلیل تجمع احتمالی و عدم توزیع یکنواخت آنها در بستر پلیمری باشد. توده شدن نانو الیاف منجر به ایجاد مناطق غیریکنواخت در داخل بستر شده و با تضعیف انتقال تنش از ماتریس پلیمر، باعث شکست فیلم‌ها در کرنش‌های پایین می‌شود. همچنین نتایج نشان داد، درصد ازدیاد طول فیلم‌ها نانو چندسازه‌ها در کلیه سطوح به طور معنی داری نسبت به نمونه شاهد کاهش یافت. این کاهش ناشی از برهم کشش قوی ایجاد شده بین نانو الیاف سلولزی و پلی(بوتیلن سوکسینات) است که باعث کاهش تحرک و کشش پلی(بوتیلن سوکسینات) شده است. علاوه بر این، بهبود مقاومت کششی نانو چندسازه‌های مورد مطالعه در مقایسه با نانو چندسازه‌های تهیه شده از نانوکریستال سلولزی [۱۷] و میکروفیبریل سلولزی [۴] بیشتر بودند، در این نانو چندسازه‌ها استحکام کششی و مدول به ترتیب ۷ درصد و ۴۷ درصد و ۱۵ درصد و ۱۵۰ درصد بهبود یافته بود.



شکل ۱. منحنی تنش-کرنش فیلم‌های نانو چندسازه‌ها و پلی(بوتیلن سوکسینات)

نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب

خاصیت نفوذپذیری پلیمرها، ارتباط مستقیمی با خاصیت آبدوستی یا آبگریز بودن ترکیبات تشکیل دهنده آنها، فرآیند و نحوه تولید، نوع و مقدار افزودنی‌ها، وجود منافذ و ترک

طیف‌سنجی فرو سرخ در حالت عبوری در گستره cm^{-1} ۶۰۰-۴۰۰ و با تفکیک‌پذیری cm^{-1} ۴ ثبت گردید.

تحلیل آماری

همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از نرم افزار آماری SPSS 16 در سطح احتمال (p ۰/۰۵) < و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تایید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

نتایج و بحث

خواص مکانیکی

منحنی تنش-کرنش پلی(بوتیلن سوکسینات) و نانو چندسازه‌های آن در شکل ۱ و میانگین و انحراف معیار خواص مکانیکی پلی(بوتیلن سوکسینات) خالص و نانو چندسازه‌ها با محتوای متفاوت نانو الیاف سلولزی در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن نانو الیاف سلولزی به پلی(بوتیلن سوکسینات) باعث افزایش مقاومت کششی و مدول الاستیسیته شده است. به نحوی که پلی(بوتیلن سوکسینات) خالص دارای کمترین مقدار مقاومت و مدول الاستیسیته و نانو چندسازه حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی دارای بیشترین مقدار مقاومت و مدول الاستیسیته می‌باشند. به‌طور کلی اثر پرکننده‌های نانومتری بر خواص مکانیکی چندسازه‌های پلیمری به شکل، اندازه، ضریب ظاهری، نوع، مقدار، ساختار بلوری، کیفیت و یکنواختی پراکنش و نحوه اتصال آنها با ماتریس پلیمری در سطح اتصال بستگی دارد. از این رو بهبود خواص مکانیکی نانو چندسازه‌ها به واسطه افزودن نانو الیاف سلولزی به پلی(بوتیلن سوکسینات) را می‌توان به درجه تبلور، مدول زیاد، توزیع یکنواخت نانو الیاف سلولزی در بستر پلیمری و برهمکنش‌های ایجاد شده بین نانو الیاف سلولزی و پلیمر نسبت داد. همچنین سازگاری نانو الیاف سلولزی با ماتریس پلیمری که به شکل

جدول ۱. خواص مکانیکی فیلم‌های پلی(بوتیلن سوکسینات) و نانو چندسازه‌ها

نمونه‌ها	مقاومت کششی (MPa)	مدول الاستیسیته (GPa)	ازدیاد طول در نقطه شکست (%)
PBS	۹/۴±۰/۲	۰/۱۶±۰/۴	۲۱/۰±۰/۲
PBS+CNF% ۵	۵۳/۲±۰/۳	۰/۶۱±۰/۱۳	۹/۳±۰/۴
PBS+CNF% ۱۰	۵۶/۳±۰/۱	۰/۸۲±۰/۲	۶/۱±۰/۱
PBS+CNF% ۲۰	۴۶/۶±۰/۳	۰/۸۳±۰/۴	۴/۷±۰/۸

مشاهده است، با افزودن ۵ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی، ۶۷ درصد کاهش در جذب رطوبت فیلم مشاهده گردید و ۱۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی قادر بود میزان جذب رطوبت را تا ۱۵۲ درصد کاهش دهد. احتمالاً پلی (بوتیلن سوکسینات) قادر است با گروه‌های هیدروکسیل CNF تشکیل پیونده داده و ایجاد این ساختار مستحکم و قوی می‌تواند سرعت نفوذ مولکول‌های آب را به درون فیلم کاهش دهد. در درصد‌های بالاتر نانو الیاف سلولزی (۲۰ درصد) میزان جذب رطوبت افزایش یافته و به ۱۸/۸۲ درصد رسید. این نتیجه نشان می‌دهد که افزودن CNF تا یک حد معین قادر است ویژگی‌های بازدارندگی در برابر رطوبت را بهبود بخشد و در مقدارهای بالاتر از آن، اثر معکوس خواهد داشت.

زاویه تماس

تعیین خصوصیات کشش سطحی از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس می‌تواند یک معیار مناسب برای تعیین میزان حساسیت به رطوبت فیلم‌های پلیمرهای زیستی باشد. در آزمون زاویه تماس، نیروهای غیرکوالانسی بین مایع و سطح رویی مواد اندازه‌گیری می‌شوند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب با سطح فیلم‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. همانگونه که نتایج نشان می‌دهد، اختلاف معنی‌داری بین زاویه‌ی تماس اولیه‌ی فیلم‌های پلی(بوتیلن سوکسینات) خالص و نانو چندسازه‌ها دیده نمی‌شود. در مقادیر بیشتر نانو الیاف سلولزی، افزایش زاویه‌ی تماس بیشتر است. این نتیجه بدان معنی است که ویژگی آبریزی سطحی نانو چندسازه‌ها با افزایش مقدار نانو الیاف سلولزی افزایش یافته است.

خوردگی، ضخامت و در نهایت ساختار پلیمر دارد. نتایج حاصل از آزمون نفوذپذیری به بخار آب در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، افزودن ۱۰ درصد وزنی CNF به فیلم پلی (بوتیلن سوکسینات) باعث کاهش معناداری در WVP آن می‌شود. مقدار WVP برای فیلم پلی (بوتیلن سوکسینات) خالص برابر $9/05 \times 10^{-5}$ (g/m.h.Pa) بود که به ترتیب برای فیلم حاوی ۵ و ۱۰ درصد به $8/10 \times 10^{-5}$ و $6/96 \times 10^{-5}$ (g/m.h.Pa) کاهش یافت. در غلظت ۲۰ درصد، تجمع و تشکیل توده CNF، با کاهش یکنواختی فیلم، کانال و مسیرهای بازتری را برای انتقال بخار آب فراهم آورده و WVP را افزایش می‌دهد. بنابراین با افزودن CNF، بازدارندگی فیلم پلی (بوتیلن سوکسینات) نسبت به رطوبت را به‌طور چشمگیری می‌توان بهبود داد. بنابراین افزودن نانو ذرات، در بستر پلیمری، مسیری غیرمستقیمی برای عبور مولکول‌های آب را ایجاد می‌کند. مقایسه نتایج حاصل از نفوذپذیری به بخار آب با نتایج حاصل از مطالعات پیشین مطابقت داشت این محققان نشان دادند که افزایش مقدار نانو الیاف سلولزی به پلیمرهای مختلف سبب کاهش تراوایی بخار آب گردید. ابعاد بسیار ریز نانو ذرات فضاهای خالی بستر پلیمر متخلخل را پر می‌نماید که در نتیجه این امر فیلم تولیدی، رطوبت یا آب را به سختی منتقل می‌کند [۱۸].

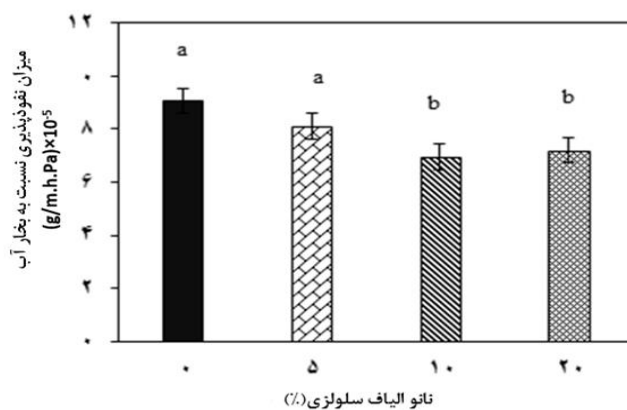
میزان جذب رطوبت

شکل ۳ تأثیر میزان نانو الیاف سلولزی روی میزان جذب آب فیلم‌های پلی (بوتیلن سوکسینات) خالص و نانو چندسازه‌ها را نشان می‌دهد. همچنان که در نمودار جذب آب قابل

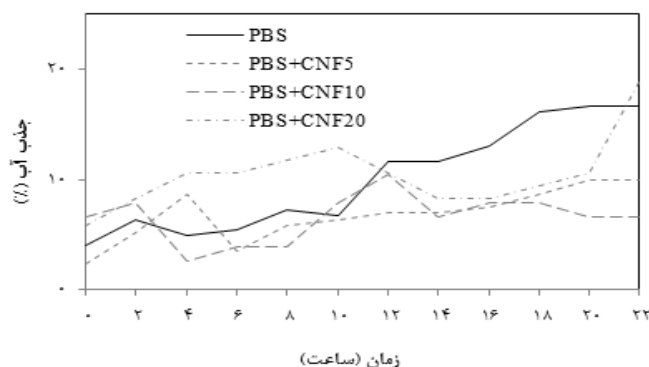
تخریب نوری

پرتو فرابنفش، طیفی از امواج الکترومغناطیسی در محدوده بین پرتو ایکس و نور مرئی است. محدوده طول موج این پرتو بین ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر است. به سبب تفاوت‌های موجود در

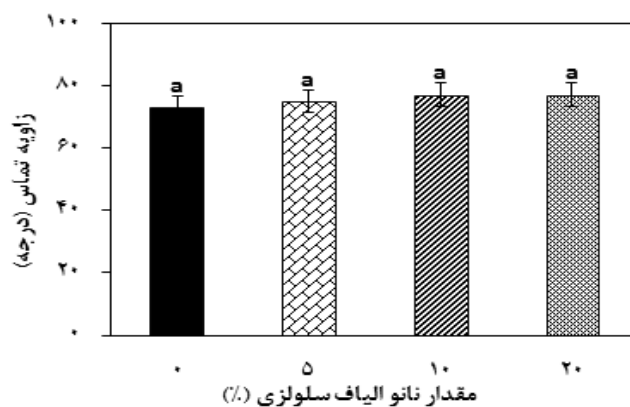
خواص فیزیکی و اثرات بیولوژیکی، این پرتو توسط کمیسیون بین‌المللی روشنایی، به سه ناحیه فرابنفش A (۳۱۵ تا ۴۰۰ نانومتر)، فرابنفش B (۲۸۰ تا ۳۱۵ نانومتر) و فرابنفش C (۲۸۰ تا ۱۰۰ نانومتر) تقسیم‌بندی شده است [۱۹].



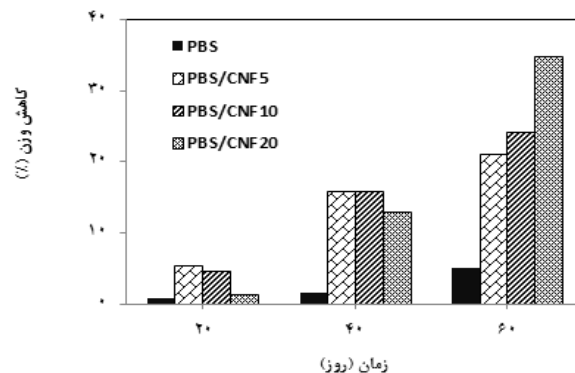
شکل ۲. تاثیر سطوح مختلف نانوالیاف سلولزی بر نفوذپذیری به بخار آب نانوجندسازه



شکل ۳. میزان جذب آب پلی(بوتیلن سوکسینات) و نانو چندسازه‌ها در رطوبت نسبی ۷۵ درصد



شکل ۴. تاثیر سطوح مختلف نانوالیاف سلولزی بر زاویه تماس سطح نانوجندسازه‌ها



شکل ۵. کاهش وزن فیلم‌های پلی(بوتیلن سوکسینات) و نانو چندسازه‌های آن در معرض تخریب نوری

آزاد می‌شود و این رادیکال‌ها سبب تبدیل این پلیمرها به الکل می‌گردد [۲۰].

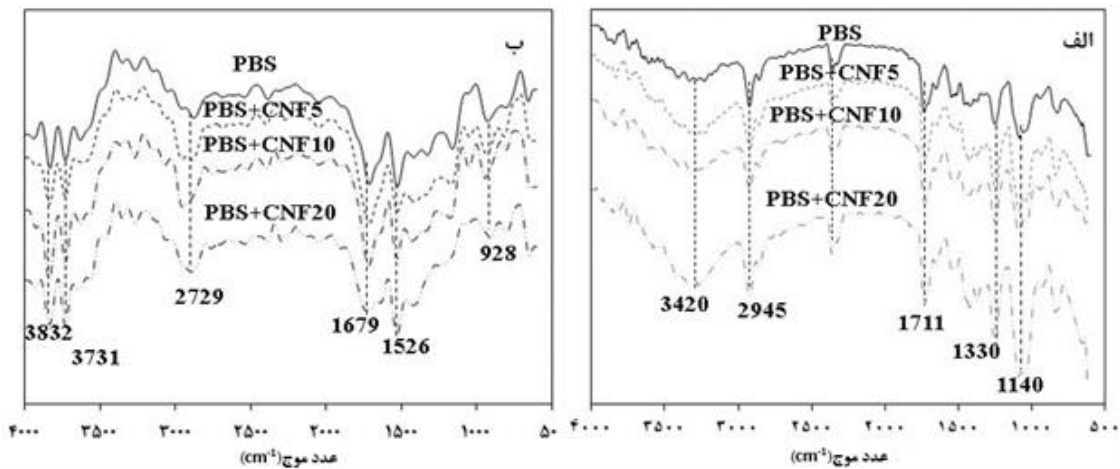
بررسی اثر پرتو فرابنفش بر چندسازه‌ها با طیف‌سنجی

FT-IR

برای بررسی تخریب نمونه‌های نانو چندسازه‌ها در معرض پرتو UV از طیف‌سنجی FT-IR استفاده شد. در شکل ۶ نیز طیف‌های FT-IR نمونه‌ها قبل و بعد از ۶۰ روز قرارگیری نمونه‌ها در معرض تابش پرتو فرابنفش ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، شدت جذب با کاربرد و افزایش مقدار نانو الیاف سلولزی در پلیمر افزایش یافته است. از سوی دیگر، ظهور پیک جذب در محدوده 3883 cm^{-1} - 3731 تشخیص داده شد، که نشان‌دهنده تشکیل هیدروپراکسید به عنوان محصولات تخریب پلیمر است [۲۱]. همچنین پیک جذبی ارتعاشی در عدد موجی 1711 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربوکسیل پلی (بوتیلن سوکسینات) است. ظاهر شدن پیک جذبی مربوط به گروه‌های کربونیل در محدوده 1679 cm^{-1} پس از قرارگیری در معرض تابش پرتو فرابنفش دلیلی بر اکسایش و تخریب نوری نمونه‌هاست. هنگامی که نمونه‌ها در معرض تابش پرتو فرابنفش قرار می‌گیرند، در اثر جذب تابش پرتو فرابنفش رادیکال‌های آزاد روی کربن نوع سوم تشکیل می‌شود، این رادیکال‌ها با اکسیژن وارد واکنش می‌شوند و به دنبال آن زنجیرها می‌شکنند. با واکنش‌های اکسایش متوالی

نتایج آزمون تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر نانو الیاف سلولزی بر میزان تخریب نوری در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار است. میزان کاهش وزن نمونه‌ها در طی ۸ هفته در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که کاهش وزن نمونه‌ها در طی زمان، تقریباً از یک روند خطی پیروی می‌کند و مقدار کاهش وزن نمونه‌ها بعد از هفته ۳ به مقدار بیشتری صورت گرفته است. همچنین با افزایش محتوای نانو الیاف سلولزی میزان کاهش وزن نمونه‌ها افزایش یافت. بنابراین، در کاربردهایی مانند گلدان‌های زیست تخریب‌پذیر که زیست‌تخریب‌پذیری زودتر PBS مورد نظر باشد، تقویت این پلیمر با CNFs می‌تواند مطلوب باشد.

تخریب نوری پلیمرها فرآیندی است که نور محیط عامل اصلی آن است. تابش نور به پلیمرها سبب انواع مختلفی از تغییرات فیزیکی و شیمیایی در آنها می‌شود که به تدریج به صورت صدمات فیزیکی، تغییر رنگ، ترک‌های سطحی و کاهش مقاومت‌های مکانیکی و غیره می‌شود. طیف ماورا بنفش خورشید با طول موج ۳۰۰ میکرومتر انرژی در حد ۴۰۰ کیلوژول بر مول دارد که برای گسیختگی پیوندهای کربن-کربن کافی است [۲۰]. تابش نور خورشید بر پلیمرهای حاصل از پلی‌استرهای الیفاتیک سبب تشکیل اسیدهای کربوکسیل و گسیختگی در زنجیر پلیمری می‌شود. از طرف دیگر، هومولیز پیوندهای اتری می‌شود که حاصل آن تشکیل رادیکال‌های



شکل ۶. طیف‌های فروسرخ فیلم‌های پلی(بوتیلن سوکسینات) و نانو چندسازه‌های آن قبل (الف) و بعد از تخریب نوری به مدت ۶۰ روز (ب)

افزودن نانو الیاف سلولزی سبب کاهش نفوذپذیری در برابر بخار آب و بهبود خواص بازدارندگی نانو چندسازه‌ها شده است. بررسی مقدار جذب آب و زاویه تماس در نانو چندسازه‌های پلی(بوتیلن سوکسینات) و نانو الیاف سلولزی نشان داد که با افزودن نانو الیاف سلولزی به فیلم پلی(بوتیلن سوکسینات)، مقدار جذب آب در فیلم‌های حاصل کاهش می‌یابد. همچنین نتایج تخریب نوری نشان داد که با افزودن نانو الیاف سلولزی، درصد کاهش وزن نمونه‌ها افزایش می‌یابد. از طرفی کاهش وزن نمونه‌ها در طی زمان از یک روند خطی پیروی می‌کند و با افزایش زمان به‌طور قابل توجهی بیشتر می‌شود. بر این اساس، پس از ۸ هفته بیشترین مقدار کاهش وزن در نانو چندسازه‌های حاوی ۲۰ درصد نانو الیاف سلولزی مشاهده شد و کمترین آن در فیلم‌های خالص پلی(بوتیلن سوکسینات) بود.

کربوکسیلیک اسیدها و هیدروپراکسید تشکیل می‌شوند [۲۱]. شدت جذب پیک‌های مربوط به محصولات تخریب، با افزایش مقدار نانو الیاف سلولزی بیشتر می‌شود، که تاییدکننده نتایج مندرج در شکل ۵ (کاهش وزن) است.

نتیجه‌گیری

این تحقیق با هدف بررسی تأثیر حضور نانو الیاف سلولزی بر روی خواص فیزیکی-مکانیکی و تخریب نوری فیلم‌های حاصل از پلیمر زیست تخریب‌پذیر پلی(بوتیلن سوکسینات) انجام شد. نتایج این پژوهش نشان داد که افزودن نانو الیاف سلولزی باعث افزایش استحکام کششی و مدول الاستیسیته نانو چندسازه‌ها شده است. بهترین نتایج برای مقاومت کششی و مدول الاستیسیته در سطح ۱۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی مشاهده شد و افزایش بیشتر مقدار نانو الیاف سلولزی تا سطح ۲۰ درصد موجب افت استحکام کششی فیلم‌ها شد.

References

- [1]. Chivarc, F., Pollet, E., and Averous, L. (2009). Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. *Materials Science and Engineering R, Reports*, 67(1): 1-17.
- [2]. Pandey, J.K., and Singh, R.P. (2005). Green nanocomposites from renewable resources: effect of plasticizer on the structure and material properties of clay filled starch. *Starch-Stärke*, 57(1): 8-15.
- [3]. Zhang, Y., Xu, J., and Guo, B. (2016). Photodegradation behavior of poly (butylene succinate-co-butylene adipate)/ZnO nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 489, 173-181.

- [4]. Zhou, M., Fan, M., Zhao, Y., Jin, T., and Fu, Q. (2016). Effect of stretching on the mechanical properties in melt-spun poly (butylene succinate)/microfibrillated cellulose (MFC) nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 140(20): 383–392.
- [5]. Ohkita, T., and Lee, S.H. (2005). Crystallization behavior of poly (butylene succinate)/corn starch biodegradable composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(3): 1107-1114.
- [6]. Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoop, N., and Trada, M. (2011). A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 42(4): 856-873.
- [7]. Calabia, B.P., Ninomiya, F., Yagi, H., Oishi, A. Taguchi, K., Kunioka, M., and Funabashi, M. (2013). Biodegradable poly (butylene succinate) composites reinforced by cotton fiber with silane coupling agent. *Polymers*, 5(1): 128-141.
- [8]. Babaee, M., Hamzeh, Y, Jonoobi, M., and Ashori, A. (2017). Characterization and fungal biodegradation of Bio-Nano-composite reinforced with unmodified and modified cellulose nanofibers. *Journal of Forest and Wood Products (JFWP)*, 70(1): 137-145.
- [9]. Buasri, A., and Loryuenyong, V. (2015). Photodegradation and thermal properties of biopolymer nanocomposites based on poly (butylene succinate) and modified titanium dioxide. *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*, 9(1): 61-66.
- [10]. Huang, Z., Qian, L., Yin, Q., Yu, N., Liu, T., and Tian, D. (2018). Biodegradability studies of poly (butylene succinate) composites filled with sugarcane rind fiber. *Polymer Testing*, 66, 319-326.
- [11]. Ray, S.S., Okamoto, K., and Okamoto, M. (2003). Structure-property relationship in biodegradable poly (butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. *Macromolecule*, 36(7): 2355-2367.
- [12]. Shih, Y.F., Chen, L.S., and Jeng, R.J. (2008). Preparation and properties of biodegradable PBS/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Polymer*, 49(21): 4602-4611.
- [13]. Petersson, L., Kvien, I., Oksman, K. (2007). Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science and Technology*, 67(11-12): 2535-2544.
- [14]. Ben Mabrouk, A., Rei Vilar, M., Magnin, A., Belgacem, M.N., and Boufi, S. (2011). Synthesis and characterization of cellulose whiskers/polymer nanocomposite dispersion by mini-emulsion polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1):129-136.
- [15]. Rhim, J.W., Hong., S.I., and Ha, C.S. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT-Food Science and Technology*, 42(2): 612-617.
- [16]. Azahari, N. A., Othman, N., and Ismail. H. (2011). Biodegradation studies of polyvinyl alcohol/corn starch blend films in solid and solution media. *Journal of Physical Science*, 22(2): 15–31.
- [17]. Lin, N., Yu, J., Chang, P.R., Li, J., and Huang, J. (2011). Poly (butylene succinate)-based biocomposites filled with polysaccharide nanocrystals: structure and properties. *Polymer Composites*, 32(3): 472-482.
- [18]. Salehpour, Sh., Jonoobi, M., Oksman, K., Ahmadzadeh, M., and Khanali, M. (2018). Study of biodegradability and mechanical properties of polyvinyl alcohol (PVA) reinforced with cellulose nanofiber (CNF). *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 8(4): 497-508.
- [19]. Shah, A.A., Hasan, F., and Hameed, A., and Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26(3): 246-265.
- [20]. Kaci, M., Benhamida, A., Zaidi, L., Touati, N., and Remili, C. (2013). Photodegradation of poly (lactic acid)/organo-modified clay nanocomposites under natural weathering exposure. In *Ecosustainable Polymer Nanomaterials for Food Packaging: Innovative Solutions, Characterization Needs, Safety and Environmental*. p. 281.
- [21]. Zapata, P.A., Rabagliati, F.M., Lieberwirth, I., Catalina, F., and Corrales, T. (2014). Study of the photodegradation of nanocomposites containing TiO₂ nanoparticles dispersed in polyethylene and in poly (ethylene-co-octadecene). *Polymer Degradation and Stability*, 109: 106-114.

Physical, mechanical and photodegradation properties of poly(butylene succinate)/cellulose nanofiber nanocomposite

Sh. Salehpour; Ph.D. Graduate of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran.

M. Jonoobi*; Assoc. Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran.

Y. Hamzeh; Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran.

M. Khanali; Department of Agricultural Machinery Engineering, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran.

(Received: 18 May 2018, Accepted: 20 July 2018)

ABSTRACT

In the recent years, rising oil prices, limiting these resources, and also environmental concerns raised by the increased consumption of plastic materials in the food packaging industry, increased global public concern. Recently, experts in the food packaging industry have sought to find suitable biodegradable substitutes for synthetic polymers. The nanocomposite of poly (butylene succinate) (PBS) and different content of cellulose nanofibers (CNF) including 5, 10 and 20 wt. % were prepared by solvent casting method and physical, mechanical and photodegradation properties of obtained cellulose nanocomposites were characterized. The photodegradation of materials was assessed by weight loss and FTIR spectroscopy. The tensile strength and elastic modulus of PBS films were improved by the addition of the cellulose nanofibers (CNF) compared to the neat polymer. The nanocomposite with 10 wt. % CNF had the highest tensile strength and lowest modulus of elasticity and the elongation at break. By adding the CNF, water vapor permeability decreased from 9.05×10^{-5} g/m.h.Pa for pure PBS film to 6.96×10^{-5} g/m.h.Pa for PBS film containing 10 wt. % cellulose nanofibers. In addition, the water uptake and contact angle properties were enhanced by the adding of cellulose nanofibers. The biodegradation results showed that the addition of CNF increased the percentage of the samples weight loss. Therefore, due to the results obtained, it can be concluded that the composites obtained in this study have the potential to be replaced with synthetic polymers.

Keywords: Poly (butylene succinate) (PBS), cellulose nanofibers (CNF), mechanical properties, permeability, photodegradation.

* Corresponding Author, Email: mehdi.jonoobi@ut.ac.ir, Tel: +98 263 2223044