



دانشگاه علامه طباطبائی تهران

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و سوم، ویژه‌نامه ۲، ۱۳۹۵

<http://jwfst.gau.ac.ir>

خواص گرمایی و رفتار آتش‌گیری در فیلم‌های نانوکامپوزیت پلی‌لاکتیک اسید

* بهزاد کرد^۱ و مهدی روحانی^۱

^۱استادیار علوم و صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۴/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۳/۲۸

چکیده

سابقه و هدف: بهبود خواص مواد پلیمری از نظر مقاومت در برابر آتش‌گیری و افزایش پایداری گرمایی همواره مورد توجه مراکز علمی و صنعتی بوده است. پلی‌لاکتیک اسید (PLA) به واسطه ترکیب شیمیایی و ساختار مولکولی همانند اکثر پلیمرها آتش‌گیر است. استفاده از پرکننده‌های نانومتری می‌تواند نقش مفیدی در بهبود پایداری گرمایی و دیرسوزی پلی‌لاکتیک اسید ایفاء کند. پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر نانوکریستال سلولز و نانورس بر خواص گرمایی و رفتار آتش‌گیری فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید طراحی شده است.

مواد و روش‌ها: فیلم‌های PLA و نانوکامپوزیت‌های آن با استفاده از روش قالب‌گیری حلال ساخته شد. برای بهبود سازگاری و اختلاط‌پذیری با پلیمر، نانوکریستال سلولز با اسید اولئیک وارد واکنش شده و اصلاح شد. ابتدا PLA در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلروفرم حل و به‌طور پیوسته در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس نانو ذرات سلولز و رس با نسبت‌های وزنی مختلف (۰ و ۳ درصد) در کلروفرم پخش شده و به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت عمل‌آوری شدند. در ادامه محلول پلی‌لاکتیک اسید و سوسپانسیون نانوذرات با یکدیگر مخلوط و برای اطمینان از پراکنش یکنواخت، تحت تیمار فراصوتی دوباره قرار گرفتند. سرانجام محلول حاصله به درون قالب‌های تغلونی ریخته و پس از تبخیر شدن حلال، فیلم‌ها از سطح قالب جدا و در داخل آن قرار داده تا کاملاً خشک شوند. سپس، برای ارزیابی

*مسئول مکاتبه: b.kord@standard.ac.ir

خواص گرمایی و آتش‌گیری فیلم‌ها، دمای ذوب، دمای تبلور، درجه بلورینگی، مقدار حرارت آزاد شده، زمان سوختن، مقدار کاهش وزن و شاخص اکسیژن حدی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. بدین منظور از آزمون‌های گرماسنجی رویشی تفاضلی (DSC) و گرماسنجی مخروطی استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج آزمون گرماسنجی رویشی تفاضلی مشخص کرد که با افزودن نانو ذرات، دمای ذوب، دمای تبلور و درجه بلورینگی افزایش یافت. آزمون گرماسنجی مخروطی آشکار ساخت که وجود نانوکریستال سلولز در ماده زمینه پلیمری موجب کاهش افت وزن و مقدار حرارت آزاد شده کامپوزیت‌ها نسبت به PLA خالص می‌شود. در حالی که زمان سوختن با افزودن نانوکریستال سلولز افزایش می‌یابد. همچنین ذرات نانورس با تشکیل لایه زغال کربنی روی سطح فیلم‌ها سبب کندی فرایند سوختن و به تأخیر انداختن تخریب گرمایی آن‌ها می‌شود. روند کاهش شاخص اکسیژن حدی در اثر حضور همزمان دو نوع پرکننده نانومتری به حفاظت از قسمت‌های داخلی کامپوزیت در اثر تشکیل سپر گرمایی در سطح و کاهش دامنه حرکتی زنجیره‌های پلیمری نسبت داده شد.

نتیجه‌گیری: یافته‌های این پژوهش نشان داد که استفاده جداگانه از هر یک از نانو ذرات سلولز و رس نقش مؤثری در بهبود خواص گرمایی و دیرسوزی فیلم‌های پلی‌لاکتیک داشته است. همچنین بالاترین پایداری گرمایی در نانوکامپوزیت‌های حاصل از حضور همزمان ۳ درصد نانوکریستال سلولز و ۳ درصد نانورس مشاهده شد. این اطلاعات می‌تواند نقش مهمی در طراحی نسل جدیدی از دیرسوزکننده‌های دوستدار محیط‌زیست و نانوکامپوزیت‌های پلیمری زیست تخریب‌پذیر ایفاء کند.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی‌لاکتیک اسید، دیرسوزی، تخریب گرمایی

مقدمه

قابلیت آتش‌گیری مواد نه تنها از نقطه نظر علمی بلکه از جنبه زندگی روزمره نیز امری مهم محسوب می‌شود. از این رو طراحی موادی با بالاترین استانداردهای ایمنی از اهمیت به سزایی برخوردار است. با وجودی که پلیمرها هسته اصلی زندگی مدرن را تشکیل می‌دهند، مسائل زیست‌محیطی، خواص فیزیکی و مکانیکی، مشکلات فرآیندی و عملکرد نامطلوب در برابر آتش به‌عنوان موانع اصلی کاربرد آن‌ها به شمار می‌رود (۸ و ۲۹). برای بهبود عملکرد پلیمرها در برابر آتش،

بهبود کرد و مهدی روحانی

استفاده از عوامل کندسوزکننده متداول نظیر ترکیبات هالوژن‌دار، فسفر و هیدروکسیدهای فلزی توسعه یافته است (۲۹). همچنین استفاده از پرکننده‌های نانومتری نظیر نانورس، نانولوله‌های کربنی، نانوآکسیدهای فلزی می‌تواند نقش مفیدی در دیرسوزی پلیمرها (کاهش حرارت آزاده شده و تأخیر فرآیند سوختن) ایفاء کند (۱۲، ۱۳، ۱۶ و ۲۲).

از سوی دیگر، به دلیل عدم وجود زیرساخت‌های کافی برای بازیافت ضایعات پلیمری، تأکید بر گسترش استفاده از پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر افزایش یافته است. این موضوع برای کاربردهایی نظیر فیلم‌های بسته‌بندی و قطعات الکترونیکی که طول عمر مصرف کوتاهی دارند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (۹، ۱۰ و ۲۷). اما عملکرد نسبی ضعیف پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر از جمله نگرانی‌های اصلی آن‌ها به‌شمار می‌رود. برای مثال، پلی‌لاکتیک اسید (PLA)، به‌عنوان پرمصرف‌ترین پلیمر زیست تخریب‌پذیر از نظر پایداری گرمایی، استحکام مکانیکی، نفوذناپذیری در برابر عبور گاز، مقاومت در برابر حلال و مقاومت در برابر آتش دارای محدودیت‌هایی است (۷ و ۲۴). برای غلبه بر این مشکلات می‌توان به راهکارهایی همچون استفاده از نرم‌کننده‌های مناسب، ترکیب با سایر پلیمرها، بهینه‌سازی شرایط تبلور و استفاده از افزودنی‌های مناسب اشاره کرد (۲۴). در این راستاء استفاده از تقویت‌کننده‌های نانومتری و تولید نانوکامپوزیت‌ها از جمله روش‌های مؤثری است که برای بهبود خواص کاربردی فیلم‌های زیست‌پلیمری طی سال‌های اخیر رواج یافته است (۱، ۲، ۶، ۱۵، ۱۹ و ۲۵). نانوذرات رس و نانوکریستال سلولز به‌دلیل فراوانی در طبیعت، داشتن سطح ویژه بالا، مرفولوژی مناسب و ایجاد برهمکنش قوی بین ماده زمینه و پرکننده، به‌عنوان تقویت‌کننده ماده زمینه پلیمری، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (۱۵، ۲۴ و ۲۵).

با توجه به پتانسیل مناسب این دو نوع ذره نانومتری (نانورس و نانوکریستال سلولز) در بهبود خواص پلیمرها، نویسندگان بر آن شدند تا خواص گرمایی و رفتار آتش‌گیری فیلم‌های نانوکامپوزیت پلی‌لاکتیک اسید را با استفاده از گرماسنجی مخروطی و گرماسنجی روبشی تفاضلی، مورد ارزیابی قرار دهند. به این منظور تأثیر مقدار نانوذرات و همچنین اثر هم افزای آن‌ها بر روی خواص گرمایی و آتش‌گیری کامپوزیت حاصل مورد مطالعه قرار گرفت. خواص ریخت‌شناسی، مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاضر توسط نویسندگان گزارش شده است (۱۵).

مواد و روش‌ها

مواد: در این تحقیق از پلی لاکتیک اسید (PLA) با وزن مولکولی 180000 g/mol ، دانسیته 1.25 g/cm^3 ، نقطه ذوب $165-150^\circ\text{C}$ ، و شاخص جریان مذاب 5 g/min محصول شرکت آلمانی Biomer به‌عنوان ماده زمینه پلیمری استفاده شد. کلروفورم به‌عنوان حلال PLA از شرکت مرک آلمان تهیه شد. نانورس از نوع مونتموریلونیت اصلاح شده^۱، با نام تجاری کلوزیت B ۳۰ از شرکت آمریکایی Southern Clay خریداری شد. این ماده دارای اندازه ابعاد $10-30 \text{ nm}$ ، سطح ویژه 80 g/m^2 ظرفیت تبادل کاتیونی 90 meq/100g و فاصله بین لایه‌ای $1/85 \text{ nm}$ می‌باشد. نانوکریستال سلولز مطابق روش ذکر شده توسط کرد و روحانی (۲۰۱۴) تهیه شد (۱۵). مواد شیمیایی مورد استفاده برای اصلاح سطح نانوکریستال سلولز از شرکت مرک آلمان با درجه خلوص آزمایشگاهی تهیه شد.

روش‌ها: قبل از تهیه فیلم‌ها و به‌منظور بهبود سازگاری بین نانوکریستال سلولز و ماده زمینه پلی‌لاکتیک اسید، نانوکریستال سلولز با استفاده از سامانه حلال پیریدین-پاراتولوئن سولفونیل کلراید به‌همراه اسید اولئیک مطابق روش الماسی و همکاران (۲۰۱۴) اصلاح (۲) و با روش خشک کن انجمادی خشک شد. برای تهیه فیلم‌های PLA و نانوکامپوزیت‌های آن از روش قالب‌گیری حلال استفاده شد (۲۴) و (۲۵). برای این منظور، ابتدا PLA و نانورس پیش از استفاده، به‌مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای $^\circ\text{C}$ ۶۰ خشک شدند. مقدار مشخصی از PLA در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلروفورم به‌مدت ۱۲ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد، و به‌مدت ۳۰ min به‌وسیله دستگاه فراصوت Zinsser Analytic GmbH مدل VCX500 ساخت آلمان تحت تیمار فرا صوتی قرار گرفت. سپس محلول حاصل به درون قالب‌های تفلونی ریخته شده و به‌منظور تبخیر حلال به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها با نسبت‌های مختلف نانورس و نانوکریستال سلولز مطابق جدول ۱، مقدار تعیین شده از هریک از نانوذرات در کلروفورم به‌مدت ۱۲ ساعت مورد همزنی مغناطیسی قرار گرفت. برای حصول پراکنش بهتر نانوذرات سوسپانسیون‌های حاصل به‌مدت ۳۰ min تحت تیمار فراصوتی قرار گرفتند. در ادامه محلول PLA و سوسپانسیون نانوذرات با در نظر گرفتن نسبت‌های اختلاط از پیش تعیین شده با یکدیگر مخلوط شده و به‌مدت ۳۰ min با همزن مغناطیسی و ۳۰ min با دستگاه فراصوت عمل‌آوری شدند. در نهایت مخلوط حاصله به درون قالب‌های تفلونی ریخته شد، و پس از

1- Organomodified Montmorillonite (OMMT)

بخار شدن حلال در دمای اتاق، فیلم‌های تهیه شده از قالب‌ها جدا و به مدت ۱۲ ساعت در آن در دمای حدود 40°C درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا باقیمانده حلال به‌طور کامل حذف شود.

جدول ۱- فرمول‌بندی تیمارها.

Table 1- Formulation of treatments.

نانورس (درصد)	نانوکریستال سلولز (درصد)	پلی لاکتیک اسید (درصد)	تیمار
OMMT (%)	NCC (%)	PLA (%)	Treatment
0	0	100	PLA
0	3	97	PLA + 3% NCC
3	0	97	PLA + 3% OMMT
3	3	94	PLA + 3% NCC + 3% OMMT

اندازه‌گیری خواص گرمایی: برای اندازه‌گیری خواص گرمایی فیلم‌ها از دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی^۱ (مدل F2-Maia ساخت کشور آلمان) استفاده شد. نمونه‌هایی با وزن ۴ میلی‌گرم با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در گستره دمایی صفر تا 200°C گرماده شده و مجدداً با همان سرعت تا دمای اولیه سرد شدند. سپس نمونه‌ها تا دمای 200°C تحت گرمادهی دوباره قرار گرفتند. داده‌های اولین سرمایش و دومین مرحله گرمادهی برای تحلیل نتایج استفاده شد. از روی الگوی گرمایی به‌دست آمده، دمای ذوب (T_m)، گرمای نهان ذوب (ΔH_m)، دمای بلورینگی (T_c) و گرمای نهان بلورینگی (ΔH_c) تعیین شدند. درجه بلورینگی (X_c) فیلم‌ها با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times W} \times 100 \quad (1)$$

که در آن ΔH_m گرمای نهان ذوب نمونه، ΔH_m^0 گرمای نهان ذوب PLA در حالت بلوری کامل (J/g) (۹۳/۶) و W درصد وزنی پلیمر در کامپوزیت است.

اندازه‌گیری خواص آتشگیری: این آزمون براساس استاندارد ASTM E 1354 با استفاده از دستگاه گرماسنج مخروطی^۲ (مدل Cone 2 Atlas) انجام شد. نمونه‌ها به‌صورت ورقه‌ای با ابعاد $3 \text{ mm}^3 \times 100 \times 100$ تهیه و تحت سوختن ملایم با اعمال شار گرمایی 35 kW/m^2 قرار گرفتند. این روش

1- Differential Scanning Calorimetry (DSC)

2- Cone Calorimeter

اطلاعاتی نظیر حرارت آزاد شده^۱، کاهش وزن^۲ و زمان سوختن^۳ را ارائه می‌دهد. همچنین برای اندازه‌گیری میزان اشتعال‌پذیری و اثر بازدارنده‌های اشتعال روی فیلم‌ها از روش اندازه‌گیری حداقل اکسیژن موردنیاز برای سوختن براساس استاندارد ASTM D 2863 استفاده شد. در این روش حداقل اکسیژن لازم در یک مخلوط نیتروژن و اکسیژن برای سوختن ۲ اینچ یا زمان ۳ دقیقه از سوختن نمونه بر حسب درصد به‌عنوان شاخص اکسیژن حدی^۴ در نظر گرفته شد. برای این آزمون از نمونه‌هایی با ابعاد $3 \times 50 \times 100 \text{ mm}^3$ استفاده شد.

نتایج و بحث

خواص گرمایی: آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) به‌عنوان ابزاری مناسب برای ارزیابی رفتار ذوب و تبلور فیلم PLA و فیلم‌های نانوکامپوزیت استفاده شد. پارامترهای گرمایی حاصل از ترموگرام‌های DSC شامل دمای ذوب (T_m)، گرمای نهان ذوب (ΔH_m)، دمای بلورینگی (T_c)، گرمای نهان ذوب (ΔH_c) و درجه بلورینگی (X_c) در جدول ۲ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزودن نانوکریستال سلولز دمای ذوب کامپوزیت‌ها به دماهای بالاتر انتقال یافته است. علت این مسئله را می‌توان به برهمکنش‌های بین سطحی قوی بین PLA و نانوسلولز و در نتیجه تشکیل نواحی بلوری متراکم و چگال در ماده زمینه PLA نسبت داد (۲). از طرف دیگر یکی از ویژگی‌های مهم نانوکریستال سلولز درجه تبلور بالای آن است که در نتیجه حذف بخش‌های آمورف طی فرآیند هیدرولیز حاصل شده است (۲۵). نانوکریستال سلولز با دارا بودن درجه تبلور بالا به‌عنوان یک مانع در برابر انتقال گرما عمل کرده و در نتیجه کامپوزیت حاصل، در دماهای بالاتر شروع به ذوب می‌کند. افزایش گرمای نهان ذوب، ناشی از افزایش ساختار بلوری در فیلم‌های کامپوزیتی حاوی نانوسلولز است. با بیشتر شدن ساختار بلوری متراکم، گرمای بیشتری برای ذوب نمونه‌ها موردنیاز است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، دمای بلورینگی و درجه بلورینگی کامپوزیت‌ها هم از روند مشابه دمای ذوب پیروی می‌کنند. به‌طوری که در اثر افزودن نانوکریستال سلولز به ماده زمینه PLA، دمای بلورینگی و درجه بلورینگی کامپوزیت‌ها افزایش نشان داد. دلیل افزایش دمای بلورینگی و درجه

-
- 1- Heat Release Rate (HRR)
 - 2- Mass Loss Rate (MLR)
 - 3- Time to Ignition (TTI)
 - 4- Limiting Oxygen Index (LOI)

بهبود کرد و مهدی روحانی

بلورینگی به اثر هسته‌زایی نانوکریستال سلولز نسبت داده شد (۲۰ و ۲۳). در واقع با افزودن نانوکریستال سلولز و پراکنش یکنواخت آن در ماده زمینه PLA، تعداد هسته‌های بلوری اولیه و در دسترس برای رشد نواحی بلوری در شبکه پلیمر افزایش یافته و در نتیجه قابلیت تبلور رشته‌های پلیمر در کامپوزیت‌ها بهبود می‌یابد.

بر اساس نتایج به دست آمده، دمای ذوب، گرمای نهان ذوب و دمای بلورینگی کامپوزیت‌ها در اثر افزودن نانورس افزایش یافته است (جدول ۲). پژوهش‌های متعدد مشخص کرده است که ذرات نانورس به دلیل داشتن خاصیت هسته‌زایی موجب تسریع در فرایند بلورسازی شده و در نتیجه موجب کند شدن انتقال گرما و افزایش دمای ذوب در کامپوزیت‌ها می‌شود (۱۱، ۱۷ و ۲۱). همچنین، افزایش پایداری گرمایی نمونه‌ها به کیفیت پراکنش نانو ذرات رس نسبت داده شد (۵ و ۱۸). در واقع با افزایش فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی رس، فرصت کافی برای تشکیل بلور در اطراف هسته در اختیار زنجیره‌های پلیمری قرار داده شده تا به موجب آن نواحی بلوری متراکم افزایش یافته و دمای ذوب به دماهای بالاتر انتقال یابد. همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، درجه بلورینگی کامپوزیت‌ها با افزودن نانورس به ماده زمینه PLA، افزایش می‌یابد. دلیل افزایش درجه بلورینگی به ضریب ظاهری بالا، تشکیل ساختار بین لایه‌ای و قابلیت هسته‌سازی ذرات رس نسبت داده شد. در واقع ذرات رس از طریق ایجاد برهم‌کنش با تعداد بیشتری از زنجیره‌های پلیمر و فراهم کردن بستری برای هسته‌زایی موجب افزایش سرعت و تسهیل تبلور PLA می‌شوند. همچنین مشاهده می‌شود که نانوکامپوزیت حاصل از ۳ درصد نانوکریستال سلولز و ۳ درصد نانورس نسبت به سایر تیمارها، از خواص گرمایی بالاتری برخوردار است. این افزایش خواص، احتمالاً ناشی از حضور همزمان این دو نوع نانو ماده و تشکیل مناطق هسته‌زا در داخل ماده زمینه است که از طریق تحرک بیشتر مولکول‌ها و تسهیل در رشد بلورها موجب افزایش بلورینگی کامپوزیت‌ها می‌شود (۱۷ و ۲۰).

جدول ۲- خواص گرمایی حاصل از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی نانوکامپوزیت‌ها.

Table 2. Thermal properties of nanocomposites from DSC test.

X_c (%)	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	تیمار Treatment
39.3	29.6	115.4	36.8	162.3	PLA
41.1	31.2	117.3	38.5	164.5	PLA + 3% NCC
41.9	32.8	118.1	39.3	165.2	PLA + 3% OMMT
42.8	33.6	119.5	40.1	167.1	PLA + 3% NCC + 3% OMMT

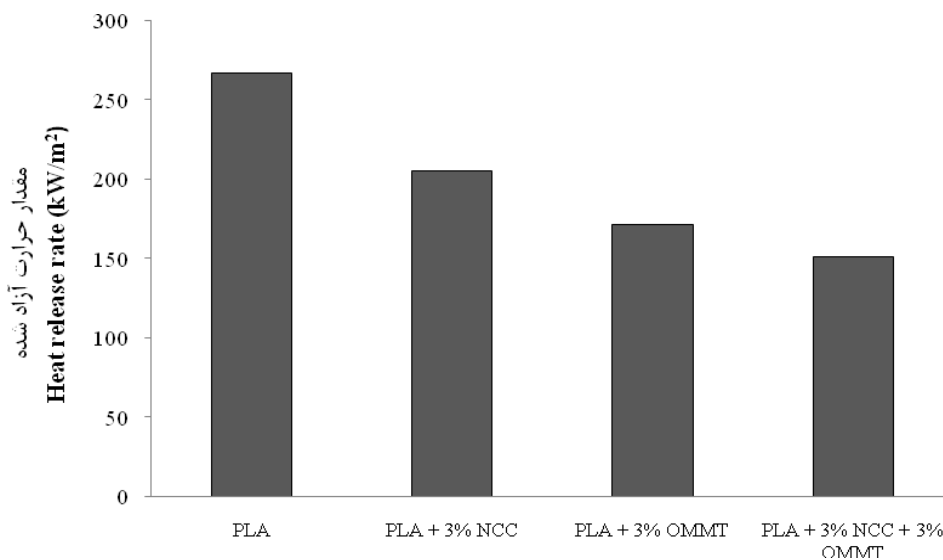
خواص آتشگیری: به‌طور کلی مکانیسم سوختن پلاستیک‌ها تقریباً مشابه یکدیگر است. به این ترتیب وقتی که پلاستیک‌ها در معرض گرمای کافی قرار می‌گیرند ساختار پلیمری آن‌ها تخریب شده و گازهای فرار تولید می‌کنند. این گازها گرما را از شعله به پلاستیک منتقل کرده و در نتیجه موجب تخریب بیشتر پلاستیک و تولید بیشتر گازهای آتش‌گیر می‌شوند. برای بالا بردن مقاومت در مقابل آتش‌گیری دو راه وجود دارد: ۱- جلوگیری از انجام واکنش تخریب گرمایی یا کند کردن آن، ۲- انتقال و تغییر جهت واکنش تخریب در سایر جهات (۳). از این‌رو ارزیابی رفتار آتش‌گیری پلاستیک‌ها با مطالعه شاخص‌هایی نظیر مقدار حرارت آزاد شده، زمان سوختن، مقدار کاهش وزن و شاخص اکسیژن حدی سنجیده می‌شود.

در شکل ۱ اثر افزودن نانوکریستال سلولز و نانورس بر مقدار حرارت آزاد شده فیلم‌های نانوکامپوزیت PLA نشان داده شده است. مطابق شکل، مقدار حرارت آزاد شده با افزایش مقدار نانوذرات کاهش می‌یابد. نانوکریستال سلولز نقش موثری در کاهش مقدار حرارت آزاد شده در ماده زمینه PLA بازی می‌کند. احتمالاً این امر ناشی از وجود پیوندهای هیدروژنی زیاد در نانوسلولز است که موجب می‌شود گرمای زیادی در طی فرایند سوختن صرف شکستن این پیوندها شود. در نتیجه، تجزیه گرماگیر این ماده سبب گرفته شدن گرما از پلیمر و کاهش سرعت تخریب آن می‌شود (۲۳). از طرف دیگر حضور نانوذرات سلولزی در ماده زمینه پلیمری موجب کاهش سرعت انتشار گازهای قابل اشتعال از طریق محدود ساختن دامنه حرکتی زنجیره‌های پلیمری شده و نرخ احتراق و مقدار حرارت آزاد شده را کاهش می‌دهد (۲۵).

پایداری کامپوزیت‌ها در برابر آتش‌گیری به‌طور چشمگیری به لایه کربنی (زغالی) تشکیل شده در سطح آن بستگی دارد. در واقع این لایه با کاهش انتشار گازهای فرار اشتعال‌زا از قسمت‌های داخلی به سطح فیلم‌ها موجب عایق شدن لایه‌های زیرین و تأخیر در فرآیند سوختن می‌شود. به عبارتی لایه زغالی تشکیل شده در سطح کامپوزیت نقش مهمی در جلوگیری از انتقال گرما به لایه‌های زیرین و توقف انتشار گازهای فرار ایفاء می‌کند (۸ و ۲۸). کاهش مقدار حرارت آزاد شده کامپوزیت‌ها در اثر حضور نانورس را می‌توان به تشکیل زغال کربنی سیلیکاتی روی سطح نسبت داد که به‌عنوان محافظی در برابر گرما و انتقال جرم عمل می‌کند. در واقع پس از شروع تجزیه گرمایی مقدار ماده پلیمری روی سطح کاهش یافته و کسر حجمی ذرات رس به‌طور موضعی افزایش یابد. از این‌رو، با افزایش دما عمل پخت سیلیکات‌های لایه‌ای رخ داده و سپر گرمایی ثانویه (لایه کربنی) روی لایه اولیه تشکیل

می‌شود. این سپر از لحظه تشکیل با کاهش سرعت انتشار گازهای فرار اشتعال‌زا موجب کاهش مقدار حرارت تولید شده و به تأخیر انداختن تخریب گرمایی کامپوزیت‌ها می‌شود (۴، ۵، ۱۸، ۲۶ و ۲۸). از طرف دیگر ذرات رس با ایجاد شبکه‌های عرضی با زنجیره‌های پلیمر نقش مهمی در کند شدن فرایند سوختن دارد (۱۳ و ۲۲).

همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزودن همزمان این دو نوع نانو ذره، مقدار حرارت آزاد شده به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است. دلیل این امر ناشی از حضور همزمان دو ماده افزودنی است که هر یک به تنهایی نقش محافظتی داشته و هنگامی که کنار هم مورد استفاده قرار گرفتند، اثر آن‌ها شدت یافته است.



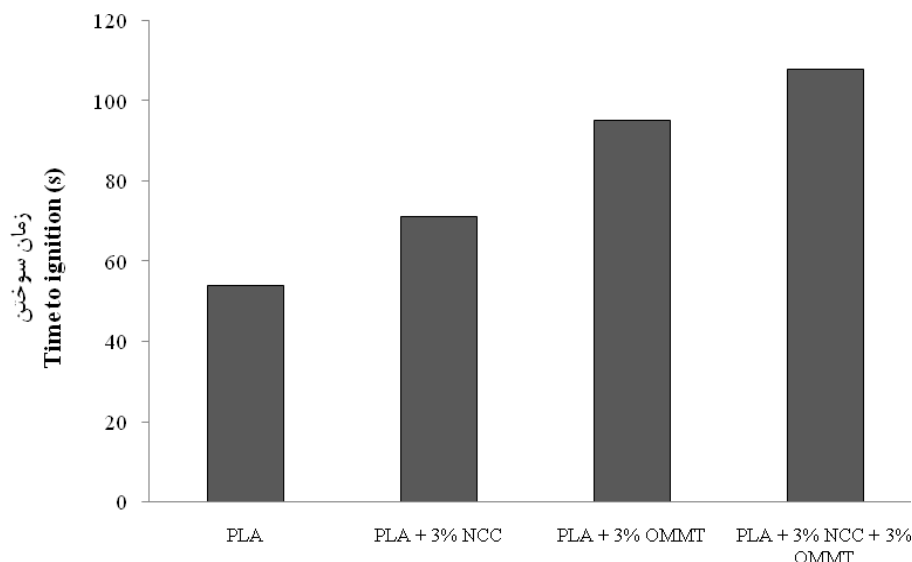
شکل ۱- تأثیر نانوکریستال سلولز و نانورس بر مقدار حرارت آزاد شده فیلم‌های کامپوزیتی پلی‌لاکتیک اسید.

Figure 1. Effect of cellulose nanocrystal and nanoclay on the heat release rate of PLA composite films.

تأثیر نانوکریستال سلولز و نانورس بر زمان سوختن فیلم PLA و نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود زمان سوختن با افزایش مقدار نانو ذرات افزایش می‌یابد. به‌طوری که کمترین زمان سوختن در فیلم حاصل از PLA خالص برابر ۵۴ ثانیه و بیشترین آن در فیلم حاوی ۳ درصد نانوکریستال سلولز و ۳ درصد نانورس برابر ۱۰۸ ثانیه مشاهده شد. افزایش زمان سوختن در کامپوزیت‌ها در اثر حضور نانورس را می‌توان به تشکیل سد محافظ

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، ویژه‌نامه (۲) ۱۳۹۵

سیلیکات کربنی چندلایه در سطح پلیمر و همچنین ایجاد شبکه پیوندهای عرضی بین ذرات رس و زنجیره‌های پلیمر نسبت داد که باعث کاهش سرعت انتشار گازهای فرار قابل اشتعال و به تأخیر انداختن تخریب گرمایی کامپوزیت شده است. از طرفی نانورس مسیر انتشار گازهای فرار را طولانی‌تر و راه عبور آن‌ها را پر پیچ و خم کرده و در نتیجه زمان سوختن را به تعویق می‌اندازد (۱۴ و ۱۷). همچنین مشاهده می‌شود به واسطه افزودن نانوکریستال سلولز به ماده زمینه PLA، با تشکیل شبکه سه بعدی صلب درون ماتریس، دامنه حرکتی زنجیره‌های پلیمری محدودتر شده و دسترسی به گازهای قابل اشتعال و سرعت تخریب کاهش یافته و موجب افزایش زمان واکنش می‌شود (۲۵).

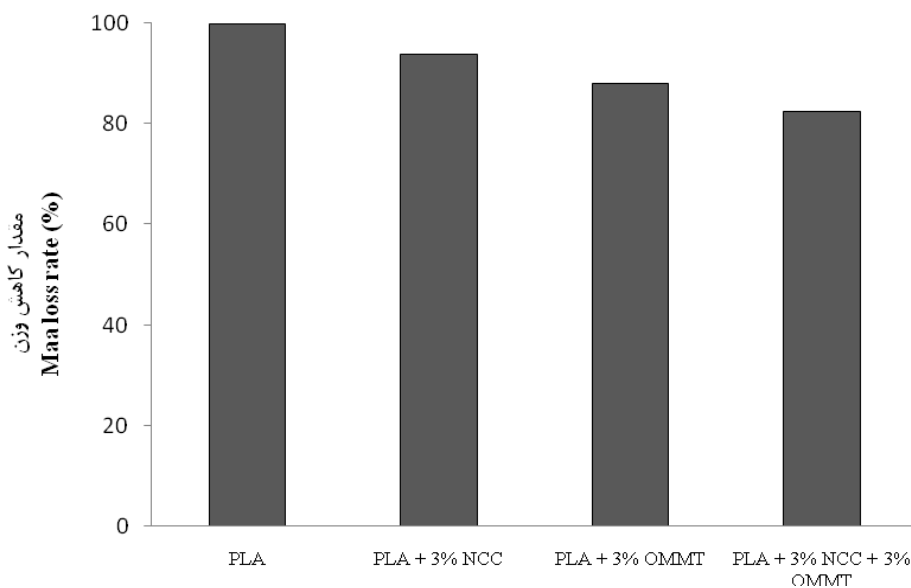


شکل ۲- تأثیر نانوکریستال سلولز و نانورس بر زمان سوختن فیلم‌های کامپوزیتی پلی‌لاکتیک اسید.

Figure 2. Effect of cellulose nanocrystal and nanoclay on the time to ignition of PLA composite films.

میزان کاهش وزن فیلم PLA و کامپوزیت‌های حاوی نانوذرات مختلف، در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانوذرات، افت وزن نمونه‌ها کاهش یافته است. PLA خالص طی فرایند سوختن ذوب می‌شود و بدون باقی گذاشتن زغال، تقریباً وزن خود را به‌طور کامل از دست می‌دهد. اما در نانوکامپوزیت‌ها ذوب شدن رخ نمی‌دهد، بلکه از ابتدا زغال ایجاد می‌شود و تشکیل زغال روی سطح نمونه باعث تأخیر تخریب گرمایی و از دست رفتن وزن نمونه‌ها می‌شود. از این‌رو، نمونه‌های حاوی نانوکریستال سلولز و نانورس نسبت به PLA خالص افت وزن

کمتری نشان می‌دهند. همچنین نانوکامپوزیت حاصل از ۳ درصد نانوکریستال سلولز و ۳ درصد نانورس به وضوح نسبت به سایر تیمارها کاهش وزن کمتری بروز می‌دهد. به‌طوریکه مقدار کاهش وزن در PLA خالص و نانوکامپوزیت‌های حاصل از اختلاط PLA با نانوکریستال سلولز، نانورس، و مخلوط نانوذرات به ترتیب ۹۹/۸، ۹۳/۷، ۸۷/۹ و ۸۲/۵ درصد است. حضور همزمان نانوکریستال سلولز و نانورس احتمال تشکیل لایه زغالی بر روی سطح پلیمر را افزایش داده و به‌عنوان پوشش حفاظتی موجب کاهش افت وزن در نانوکامپوزیت‌ها می‌شود.



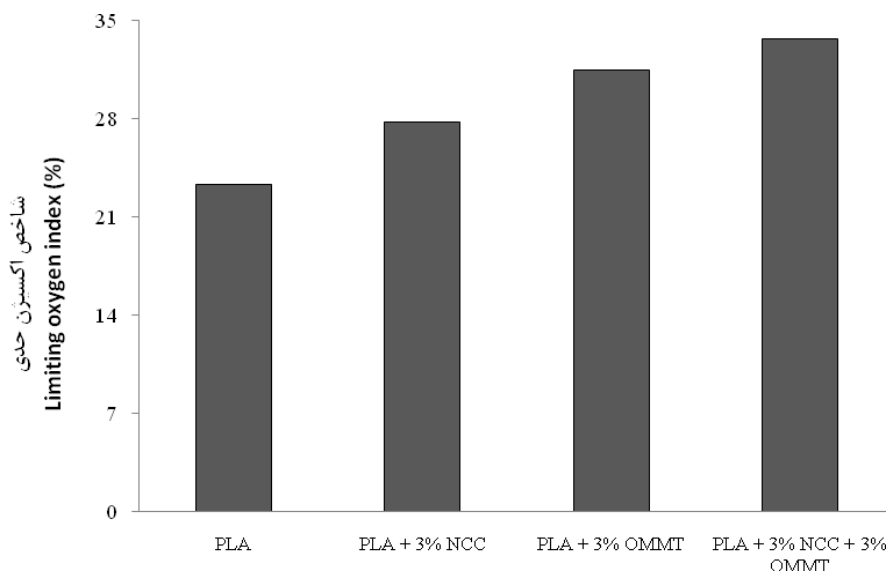
شکل ۳- تأثیر نانوکریستال سلولز و نانورس بر مقدار کاهش وزن فیلم‌های کامپوزیتی پلی‌لاکتیک اسید.

Figure 3. Effect of cellulose nanocrystal and nanoclay on the mass loss rate of PLA composite films.

در شکل ۴ اثر افزودن نانوکریستال سلولز و نانورس بر مقدار شاخص اکسیژن حدی فیلم‌های نانوکامپوزیت PLA نشان داده شده است. مقدار شاخص اکسیژن حدی برای فیلم حاصل از PLA خالص برابر ۲۳/۳ درصد است که این مقدار با افزودن نانو ذرات تا ۳۳/۷ درصد افزایش یافته است که در فیلم حاوی ۳ درصد نانوکریستال سلولز و ۳ درصد نانورس مشاهده شد. در اثر سوختن نانوکامپوزیت یک لایه زغالی نفوذناپذیر در سطح آن تشکیل شده که این امر باعث افزایش اتلاف گرمای واکنش و در نتیجه کاهش سرعت تخریب می‌شود. به‌عبارتی می‌توان گفت با افزودن نانو ذرات

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، ویژه‌نامه (۲) ۱۳۹۵

مقدار گرمای بیشتری برای تخریب لازم است و به همین مقدار اکسیژن موردنیاز برای سوختن هم افزایش می‌یابد (۱۶). از طرف دیگر در اثر افزودن نانو ذرات به ماده زمینه PLA پیوندهای عرضی بین زنجیره‌ها ایجاد می‌شود، این پیوندها از مقاومت بالایی در مقابل تخریب گرمایی برخوردارند، بنابراین پایداری پلیمر افزایش می‌یابد (۱۵، ۱۹، ۲۰ و ۲۴). در نتیجه، مقدار اکسیژن موردنیاز برای تأمین انرژی گرمایی لازم جهت انجام واکنش تخریب PLA افزایش می‌یابد.



شکل ۴- تأثیر نانوکریستال سلولز و نانورس بر شاخص اکسیژن حدی فیلم‌های کامپوزیت پلی‌لاکتیک اسید.

Figure 4. Effect of cellulose nanocrystal and nanoclay on the limiting oxygen index of PLA composite films.

نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف بررسی تأثیر نانوکریستال سلولز و نانورس بر روی رفتار گرمایی و آتش‌گیری فیلم‌های نانوکامپوزیت پلی‌لاکتیک اسید انجام شد، نمونه‌ها با تکنیک‌های گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و گرماسنجی مخروطی مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج ذیل حاصل گردید:

۱- در اثر حضور نانوکریستال سلولز و نانورس دمای ذوب و درجه بلورینگی کامپوزیت‌های حاصل افزایش یافت. این مسئله به قابلیت هسته‌سازی نانوذرات سلولز و رس نسبت داده شد.

۲- با افزودن نانوکریستال سلولز و نانورس، میزان کاهش وزن و مقدار حرارت آزاد شده کامپوزیت‌ها کاهش یافت. کاهش مقدار حرارت آزاد شده به وجود پیوندهای هیدروژنی فراوان در نانوسلولز و تجزیه گرماگیر این ماده طی فرایند سوختن و همچنین تشکیل لایه زغالی روی سطح که موجب کندی فرایند سوختن می‌شود، نسبت داده شد.

۳- مقدار شاخص اکسیژن حدی و مدت زمان سوختن فیلم‌های نانوکامپوزیت با افزایش مقدار نانو ذرات افزایش نشان داد. دلیل این یافته به کاهش قابلیت دسترسی به قسمت‌های داخلی نانوکامپوزیت در اثر تشکیل لایه زغالی نفوذناپذیر در سطح و کاهش دامنه حرکتی زنجیره‌های پلیمری ارتباط داده شد.

منابع

1. Abolghasemi, L., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J., and Entezami, A.K. 2012. The effects of montmorillonite and cellulose nanocrystals on physical properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blend films. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24(6): 455-466. (In Persian)
2. Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., and Dehghannia, J. 2014. Properties of poly (lactic acid) nanocomposite film containing modified cellulose nanofibers. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 26(6): 485-497. (In Persian)
3. Bahramian, A.R., and Kokabi, M. 2009. Ablation mechanism of polymer layered silicate nanocomposite heat shield. *Journal of Hazardous Materials*, 166: 445-454.
4. Cheng, K.C., Yu, C.B., Guo, W., Wang, S.F., Chuang, T.H., and Lin, Y.H. 2012. Thermal properties and flammability of polylactide nanocomposites with aluminum trihydrate and organoclay. *Carbohydrate Polymers*, 87: 1119-1123.
5. Costache, M.C., Wang, D., Heidecker, M.J., Manias, E., and Wilkie, C.A. The thermal degradation of poly (methyl meth-acrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes. *Polymer Advanced Technology*, 17: 272-280.
6. Dadashi, S., Mousavi, M., Emam Jomeh, Z., and Oromiehie, A. 2012. Films based on poly (lactic acid) biopolymer: effect of clay and cellulosic nanoparticles on their physical, mechanical and structural properties. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 25(2): 127-136. (In Persian)
7. Garlotta, D. 2001. A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2): 63-84.

8. González, A., Dasari, A., Herrero, B., Plancher, E., Esteban, A., Lim, S.H., and Santarén, J. 2012. Fire retardancy behavior of PLA based nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 97: 248-256.
9. Gregory, M.R. 2009. Environmental implications of plastic debris in marine settings entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 364 (1526): 2013-2025.
10. Gross, R.A., and Kalra, B. 2002. Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297(5582): 803-807.
11. Guo, J., Xu, Y., Chen, X., Hu, S., He, M., and Qin, S. 2015. Influences of organic montmorillonite on the combustion behaviors and thermal stability of polyamide 6/polystyrene blends. *High Performance Polymers*, 27(5): 392-401.
12. Kashiwaga, T., Grulke, E., Hilding, J., Groth, K., Harris, K., Butlera, K., Shields, J., Kharchenko, S., and Douglas J. 2004. Thermal and flammability properties of polypropylene/ carbon nanotube nanocomposites. *Polymer*, 45: 4227-4239.
13. Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D. 2010. Polymer/layered silicate nanocomposites: an overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35: 902-958.
14. Kord, B. 2011. Effect of organomodified layered silicates on flammability performance of HDPE/ rice husk flour nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 120: 607-610.
15. Kord, B., and Roohani, M. 2015. Morphological, mechanical and barrier properties of polylactic acid/cellulose nanocrystal/nanoclay composite films. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 21(4): 41-60. (In Persian)
16. Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopezcuesta, J., Dubois, P. 2009. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Material Science Engineering*, 63(3): 100-125.
17. Lee, S.Y., Kang, I.A., Doh, G.H., Kim, W.J., Kim, J.S., Yoon, H.G., and Wu, Q. Thermal, mechanical and morphological properties of polypropylene/clay/wood flour nanocomposites. *Express Polymer Letters*, 2: 78-87.
18. Liu, J., Zhou, K., Wen, P., Wang, B., Hu, Y., and Gui, Z. 2015. The influence of multiple modified MMT on the thermal and fire behavior of poly (lactic acid) nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*, 26(6): 626-634.
19. Noushirvani, N., Ghanbarzadeh, B., and Entezami, A.K. 2011. Comparison of tensile, permeability and color properties of starch-based bionanocomposites containing two types of fillers: sodium montmorillonite and cellulose nanocrystal. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24(5): 391-402.
20. Pei, A., Zhou, Q., and Berglund, L.A. 2010. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly (L-lactide) (PLLA) -

- crystallization and mechanical property effects. *Composite Science Technology*, 70: 815-821.
21. Qin, H., Zhang, S., Zhao, C., Feng, M., Yang, M., Shu, Z., and Yang, S. 2004. Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites. *Polymer Degradation and Stability*, 85: 807–813.
22. Qin, H., Zhang, S., Zhao, C., Hu, G., and Yang, M. 2005. Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene, *Polymer*, 46: 8386-8395.
23. Raquez, J.M., Murena, Y., Goffin, A.L., Habibi, Y., Ruelle B., DeBuyl, F., and Dubois, P. 2012. Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach. *Composite Science Technology*, 72: 544-549.
24. 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: 612–617.
25. Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N.M., Ebrahim, G., Karimi, A.N., and Dufresne, A. 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44(8): 2489–2498.
26. Song, L., Xuan, S., Wang, X., and Hu, Y. 2012. Flame retardancy and thermal degradation behaviors of phosphate in combination with POSS in polylactide composites. *Thermochimica Acta* 527: 1-7.
27. Thompson, R.C., Moore, C.J., Saal, F.S.V., and Swan, S.H. 2009. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 364(1526): 2153–2166.
28. Wang, D.Y., Leuteritz, A., Wang, Y.Z., Wagenknecht, U., and Heinrich, G. 2010. Preparation and burning behaviors of flame retarding biodegradable poly (lactic acid) nanocomposite based on zinc aluminum layered double hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, 95: 2474-2480.
29. Zaikov, G.E., and Lomakin, S.M. 2002. Ecological issue of polymer flame retardancy. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(5): 2449-2462.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 23 (2), 2016

<http://jwfst.gau.ac.ir>

Thermal properties and fire behavior of PLA nanocomposite films

***B. Kord**¹ and **M. Roohani**²

¹Assistant Prof., Dept., of Paper and Packaging Technology, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute

Received: 07/05/2016 ; Accepted: 06/17/2016

Abstract

Background and objectives: Improvement of polymeric materials properties, in terms of flammability resistance and thermal stability has always been interested in the scientific and industrial sectors. Polylactic acid (PLA) is also flammable like other polymers to its own intrinsic chemical composition and molecular structure. The use of nanoscale fillers can play a useful role in improving the thermal stability and flame retardancy of PLA. This research was designed to investigate the effect of cellulose nanocrystal and nanoclay on thermal properties and fire behavior of PLA films.

Materials and methods: PLA and PLA-based nanocomposite films were fabricated using a solvent casting method. In order to improve the compatibility and miscibility of the whole system with respect to PLA matrix, cellulose nanocrystal was treated with oleic acid. Firstly, the PLA was dissolved in 100 mL of chloroform while mixing vigorously at room temperature. Then, the cellulose nanocrystal and nanoclay with different loads (0 and 3 wt %) were dispersed in chloroform solvent by sonication for 30 min. The nanoparticles suspension was mixed with the PLA solution by sonicator for achievement of dispersion homogeneity. Finally, the dissolved solution was poured onto a leveled Teflon film and then allowed to evaporate solvent. The resultant film was peeled from the casting surface, and then the samples were dried in an oven. For evaluating the thermal and fire properties of films, melting temperature, crystallization temperature, degree of crystallinity, heat released rate, time to ignition, mass loss rate and limiting oxygen index were measured. To meet this objective, the differential scanning calorimetry (DSC) and cone calorimetry were used.

Results: DSC results found that with incorporation of nanoparticles, the melting temperature, crystallization temperature and degree of crystallinity increased. Cone calorimetry test revealed that, the presence of cellulose nanocrystal in the polymer

*Corresponding author: b.kord@standard.ac.ir

matrix decreased the mass loss rate and heat release rate compared to those of pure PLA. However, the time to ignition increased with the increase of cellulose nanocrystal loading. Moreover, the formation of carbonaceous chars from nanoclay on the surface of the films which reduces the burning process and delay the thermal degradation. Furthermore, the reduction of limiting oxygen index with the presence of both nanofillers is attributed to protect the underlying composites by formation of a char shield on the surface and the limitation of polymer chains mobility.

Conclusion: The findings showed that the usage of each cellulose nanocrystal and nanoclay individually, has an effective role in improving the thermal and fire properties of PLA films. Furthermore, it was found that the highest thermal stability was attained by incorporating 3% cellulose nanocrystal and 3% nanoclay in composite formulation. This knowledge has an important role to design the new generation of environment-friendly flame retardant and biodegradable polymer nanocomposites.

Keywords: Nanocomposite, Poly lactic acid, Flame retardancy, Thermal degradation