

Thermomechanical Properties of Poly(ethylene oxide)/ Nanochitin Nanocomposite Prepared by Mechanical Method

Sanazgoli Javanbakht Ghahfarokhi, Alireza Shakeri*, and Amir Zalnezhad

School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, P.O. Box: 11155-4563,
Tehran, Iran

Received: 29 October 2016, accepted: 21 May 2017

ABSTRACT

Because of wide applications of poly(ethylene oxide) (PEO) in various areas such as chemical, electrical and pharmaceutical industries, researchers have been focused to develop and improve the properties of this interesting polymer. To improve the mechanical and thermal properties of PEO some research works have been done. One way to improve the properties of this polymer is to add natural nanoparticles and producing the corresponding nanocomposites. In this research, a poly(ethylene oxide)/chitin nanofibrils (CFNs) nanocomposite was prepared at different CNFs loadings, and the effect of nanochitin on the properties of nanocomposite was investigated by different techniques. Nanochitin was prepared using a 1 wt% chitin suspension in water by a mechanical super-grinder, and the SEM images showed an average 50 nm diameter for the fibers obtained. Poly(ethylene oxide)/nanochitin (PEO/NFC) nanocomposites having 1, 3 and 5 wt% NFC were prepared via solution casting method using water as solvent. The dynamical mechanical thermal analysis (DMTA) and thermogravimetric analysis (TGA) results showed that the storage modulus and degradation temperature of the nanocomposites increased with NFC loading. The SEM images showed a considerable difference in the morphology of specimens. The X-ray diffraction (XRD) patterns revealed a remarkable reduction in crystallinity of the semi-crystalline PEO. The results of X-ray diffraction tests showed that at low loadings of nanochitin there was no peak in XRD diffractograms. The TGA results showed that with the addition of nanochitin to poly(ethylene oxide) the degradation temperature increased. The DMTA results showed an increase in the storage modulus (G') of the nanocomposites by increasing nanochitin loading. The maximum improvement in thermal and mechanical properties was observed at 5 wt% CFN loading.

Keywords:

nanochitin,
nanocomposite,
poly(ethylene oxide),
thermomechanical
properties,
crystallinity

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: alireza.shakeri@ut.ac.ir

Please cite this article using:

Javanbakht Ghahfarokhi S., Shakeri A., and Zalnezhad A., Thermomechanical Properties of Poly(ethylene oxide)/Nanochitin Nanocomposite Prepared by Mechanical Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 247-254, 2017. www.SID.ir

خواص گرمامکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی(اتیلن اکسید)-نانوالیاف کیتین تهیه شده با روش مکانیکی

سانازگلی جوانبخت قهفرخی، علیرضا شاکری*، امیر زال‌نژاد

تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵

دریافت: ۱۳۹۵/۸/۸، پذیرش: ۱۳۹۶/۲/۳۱

چکیده

به دلیل کاربرد فراوان پلی(اتیلن اکسید)، PEO، در صنایع مختلف از جمله صنایع شیمیایی، الکترونیکی و دارویی، بررسی و بهینه‌سازی خواص آن مدنظر پژوهشگران بوده است. بهبود خواص این پلیمر با اصلاحات روی آن انجام می‌شود. از روش‌های اصلاح این پلیمر، افزودن نانوذرات طبیعی و تهیه نانوکامپوزیت است. در این پژوهش، نانوکیتین از تعلیق ۱۰٪ کیتین در آب به کمک ابرآسیاب مکانیکی تهیه و با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) میانگین قطر نانوالیاف تهیه شده حدود ۵۰ nm مشخص شد. نانوکامپوزیت‌های برپایه پلی(اتیلن اکسید) شامل ۱، ۳ و ۵٪ وزنی نانوکیتین براساس روش ریخته‌گری محلول با استفاده از حلال آب تهیه شدند. نتایج آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) و تجزیه دینامیکی مکانیکی گرمایی (DMTA) نشان داد، دمای تخریب و مدول ذخیره نانوکامپوزیت‌ها با افزودن نانوالیاف کیتین افزایش یافت. نتایج ریزنگارهای SEM نیز نشان‌دهنده تغییر شکل‌شناسی نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوکیتین است. کاهش قابل‌توجه بلورینگی پلیمر نیمه‌بلوری PEO در اثر افزایش نانوکیتین با آزمون پراش پرتو X (XRD) مشاهده شد. همچنین نتایج آزمون پراش پرتو X نشان داد، در مقادیر کم نانوذرات به دلیل پراکنش یکنواخت نانوالیاف کیتین در بستر پلیمر، پیکی در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود. نتایج آزمون DMTA نمونه‌های نانوکامپوزیتی افزایش مدول حقیقی (G') را با افزایش مقدار نانوکیتین نشان داد. همچنین، با افزایش مقدار نانوکیتین در نمونه ضریب اتلاف کاهش نشان داد. بیشترین افزایش در مقاومت گرمایی و خواص گرمامکانیکی نانوکامپوزیت پلی(اتیلن اکسید) با ۵٪ وزنی نانوکیتین حاصل شد.

واژه‌های کلیدی

نانوکیتین،
نانوکامپوزیت،
پلی(اتیلن اکسید)،
خواص گرمامکانیکی،
بلورینگی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
alireza.shakeri@ut.ac.ir

مقدمه

در فناوری پیشرفته امروزی، مطالعات درباره پرکننده‌های با ابعاد نانو برای افزایش خواص پلیمرها به‌طور گسترده توسعه یافته است [۱]. علاقه روزافزون به استفاده از مواد تجدیدپذیر از آثار مخرب و خطرناک مواد شیمیایی معمول بر محیط‌زیست ناشی می‌شود [۲،۳]. نگاه اجمالی به پژوهش‌های انجام شده اخیر، علاقه زیاد به استفاده از نانوکیتین را به‌عنوان نانوذره زیستی آشکار می‌کند. با در نظر گرفتن ویژگی‌های منحصر به فرد از قبیل زیست‌تخریب‌پذیری، سمی نبودن، آب‌گریزی، بی‌اثر بودن از لحاظ فیزیولوژی، فراوانی طبیعی و گسترده، فراهم بودن از نظر تجاری، میل جذبی پروتئین و ویژگی ژل شدن، این نانوالیاف به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مواد مصرفی در صنعت غذا و زیست‌حسگرها به‌شمار می‌آید [۴-۶]. با وجود بلورینگی طبیعی زیاد و سایر ویژگی‌های متمایز این پلی‌ساکارید، محدودیت انحلال‌پذیری در حلال‌های مختلف از قبیل حلال‌های طبیعی باعث تردید در استفاده از آن شده است. به دلیل بروز چنین مشکلاتی در انحلال‌پذیری کیتین، Austin و همکاران [۷،۸] پارامترهای مختلفی را برای انحلال کیتین در حلال‌های گوناگون بررسی کردند. برای مطالعه خواص محلول این پلیمر آب‌گریز از حلال‌های آلی مثل هگزا فلئوئوروایزوپروپانول به همراه محلول آبی اسیدهای معدنی [۹] و دی‌متیل استامید دارای ۵٪ لیتیم کلرید [۱۰] استفاده شده است.

مطالعات Biswas و همکاران نشان داد، الیاف کیتین، انعطاف‌پذیری و استحکام مکانیکی پلیمر آکریلی را بهبود می‌بخشند [۱۱]. نتایج مشابهی برای برخی پلیمرها مانند پلی‌وینیلیدن فلئوئورید (PVDF) [۱۲] و پلی‌لاکتیک اسید (PLA) [۱۳] نیز گزارش شده است. پلی(اتیلن اکسید)، با درصد بلورینگی زیاد در صنایع زیست‌پزشکی [۱۴] و الکتروشمی [۱۵،۱۶] کاربردهای گسترده‌ای دارد.

Angulakhsim و همکاران از روش پرس گرم برای تهیه نانوکامپوزیت‌های الکترولیت پلیمری برپایه PEO و نانوکیتین بهره بردند [۱۵]. خواص مکانیکی ضعیف پلی(اتیلن اکسید) استفاده از آن را در بسیاری از صنایع محدود کرده است [۱۷]. استفاده از نانوپرکننده‌ها و تهیه آمیخته‌های پلیمری، دو روش مرسوم و امکان‌پذیری هستند که برای رفع این مشکل معرفی شده‌اند [۱،۱۸]. خواص مکانیکی پلی(اتیلن اکسید) به‌وسیله تهیه آمیخته‌های دوتایی از PEO و پلیمرهای دارای گروه‌های هیدروکسیلی با تشکیل شبکه‌هایی از پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل و اکسیژن موجود در ساختار PEO پیش‌تر بررسی شده‌اند [۱۸].

Ratna و همکاران نانوکامپوزیت‌های پلی(اتیلن اکسید) دارای نانولوله‌های کربنی چنددیواره را بررسی کردند. نتایج آزمون‌های

رئولوژی و DMTA افزایش قابل توجه مدول ذخیره نانوکامپوزیت را نسبت به PEO نشان داد که به‌واسطه افزودن نانولوله‌های کربن به پلیمر حاصل شده است [۱].

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد، ساختار و خواص نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به عوامل زیادی وابسته است که از ماهیت نانوذرات، ویژگی‌های ذاتی پلیمرها و شرایط فراورش نانوکامپوزیت به‌عنوان عوامل اصلی یاد شده است [۱۹-۲۲]. Przulski و همکاران در مطالعات مشابهی، خواص مکانیکی و الکتریکی PEO را (θ - Al_2O_3) پلی‌آکرید امید) بهبود دادند و دلیل اصلی آن را احتمال وجود برهم‌کنش‌هایی از نوع واندرالس و پیوندهای لوئیس بین سطح پرکننده‌ها و PEO بیان کرده‌اند [۲۳]. پلیمر PEO آب‌دوست و محلول در آب و نانوکیتین الیاف پلی‌ساکاریدی نامحلول در آب هستند که در اثر اختلاط با هم نانوکامپوزیت تشکیل می‌دهند. گروه‌های هیدروکسیل نانوکیتین، به‌عنوان عامل ایجاد پیوند عرضی تمایل زیادی به ساختن شبکه‌هایی متشکل از زنجیرهای PEO را به‌عنوان اسید لوئیس دارند [۲۴]. این عمل موجب سازمان‌دهی مجدد زنجیرهای پلیمری، کاهش بلورینگی و ازدیاد استحکام و سختی ساختار کلی می‌شود [۱۴]. در این پژوهش، ابتدا نانوالیاف کیتین به روش مکانیکی از کیتین تهیه شد. سپس، نانوکامپوزیت‌های پلی(اتیلن اکسید) با افزودن نانوالیاف کیتین با درصدهای متفاوت، به روش ریخته‌گری محلول تهیه شدند، در نهایت، خواص فیزیکی و گرمامکانیکی این نانوکامپوزیت‌ها به‌کمک پراش پرتو X، TGA، SEM و DMTA بررسی شد.

تجربی

مواد

پلی(اتیلن اکسید) با جرم مولکولی متوسط 35000 g/mol و کیتین از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. از گلیسرین (Sigma) به‌عنوان نرم‌کننده استفاده شد.

دستگاه‌ها

ابراسیاب مکانیکی مدل MKCA 6-2 از شرکت Masuko Sangyo ژاپن، دستگاه امواج فراصوت مدل Fischer ساخت آلمان، میکروسکوپ الکترون پویشی KYKY-EM3200 Digital (SEM) ساخت چین، پراش سنج X'Pert Pro MPD ساخت شرکت PANalytical هلند، دستگاه DMA 242 NETZSCH ساخت آلمان و گرماوزن سنج TGA Q50 TA ساخت شرکت TA Instrument به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه نانوالیاف کیتین

نانوپرکننده‌ها براساس روش تخریب مکانیکی با به‌کارگیری دستگاه ابرآسیاب مکانیکی تهیه شدند. برای تهیه پراکنه آبی متشکل از ۱٪ وزنی نانوالیاف کیتین (CNFs)، ۵ g کیتین در ۴۹۵ g آب مقطر به مدت ۱۲ h همزده شد. سپس، داخل دستگاه آسیاب مکانیکی با سرعت ۱۵۰۰ rpm ریخته شده و ۱۵ مرتبه با سرعت جریان ۱۵ L/min عبور داده شد. برای همگن‌سازی پراکنه متشکل از نانوالیاف کیتین با غلظت ۱٪ وزنی محلول به مدت ۲۴ h با سرعت ۶۰۰ rpm همزده شد. آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌های PEO/CNFs برای تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت با درصدهای وزنی CNFs متفاوت از روش ریخته‌گری محلول استفاده شد. محلول‌های آبی از مقادیر مشخصی PEO به همراه پراکنه آماده شده CNFs به مدت ۲۲ h همزده شدند. پس از ۱۵ min قرارگرفتن در معرض امواج فراصوت، ۲۰٪ وزنی گلیسرین براساس وزن پلیمر به ترکیب حاصل اضافه شد و همزدن به مدت ۱ h ادامه یافت. درنهایت، پراکنه‌های حاصل درون ظرف‌های شیشه‌ای با قطر ۹ cm ریخته و در دمای ۶۰°C به مدت ۴۵ min قرار گرفتند تا خشک شوند.

میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)

برای بررسی شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها و نیز برای اندازه‌گیری قطر الیاف نانوکیتین از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) استفاده شد. تمام عکس‌های نانوکامپوزیت‌ها از سطح مقطع و عکس‌های CNFs از سطح فیلم‌های آماده شده به دست آمد. برای جلوگیری از شارژ بار، نمونه‌ها با دستگاه پاشنده SBC 12 KYKY با روکش نازکی از طلا پوشش داده شدند.

پراش پرتو X (XRD)

برای بررسی مقدار بلورینگی، اندازه بلورها، فاصله بین صفحه‌های بلوری و نیز بررسی نحوه پخش نانوذرات در بستر پلیمری از آزمون پراش پرتو X استفاده شد. نمونه‌ها در دستگاه پراش سنج با استفاده از طول‌موج نشری پرتو X فلز Cu، برابر ۱/۵۴۰۵۹ Å و در زوایای ۲θ از ۱۰° تا ۸۰° برای نانوکامپوزیت‌ها و ۰° تا ۸۰° برای فیلم‌های CNFs با گام افزایش زاویه ۰/۰۶ در معرض تابش قرار گرفتند. شدت به‌دست‌آمده برحسب مقدار زاویه پراش پرتو X مشخص شد.

تجزیه دینامیکی مکانیکی گرمایی (DMTA)

برای بررسی خواص گرمکانیکی و گرانروکشسانی با استفاده از

دستگاه DMA 242 NETZSCH فیلم‌ها با ابعاد ۰/۲۵ mm ضخامت و ۴×۶ mm طول و عرض برش داده شده و تحت تنش دینامیکی با بسامد ۱ Hz قرارگرفتند. نمونه‌ها ابتدا تا دمای ۸۰°C- سرد شده و پس از ثبات دمایی، با سرعت ثابت ۵°C/min تا دمای ۲۵°C گرم شدند. درنهایت، نمودارهای مدول ذخیره (E') و ضریب اتلاف (tan δ) برحسب دما رسم شدند.

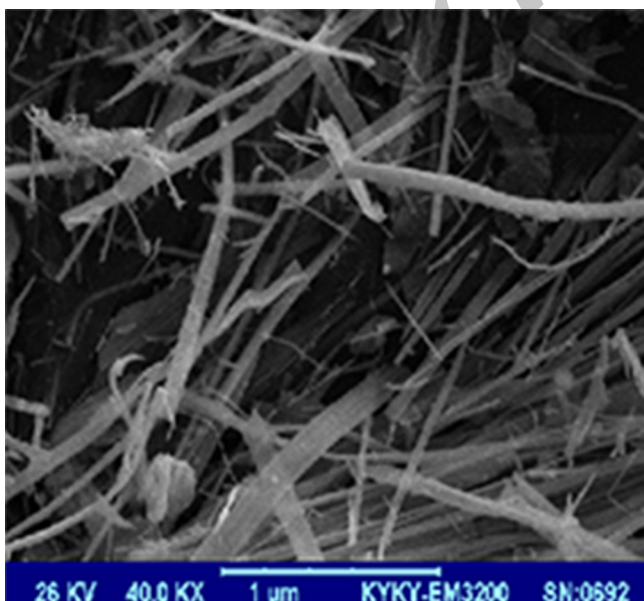
گرماوزن‌سنجی (TGA)

پایداری گرمایی ۵-۸ mg از نمونه‌های تازه آماده شده با دستگاه TGA Q50 TA ساخت شرکت TA Instrument با سرعت گرمادگی ۲۰°C/min زیر جو آرگون بررسی شد. نتایج دستگاه با نرم‌افزار TA پردازش شد. درنهایت، دمانگاشت‌های DTG، مشتق گرماوزن‌سنجی برحسب دما رسم شدند.

نتایج و بحث

میکروسکوپ الکترون پویشی

تصاویر شکل‌شناسی نمونه‌ها با SEM، در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. براساس اطلاعات به‌دست‌آمده از شکل ۱، میانگین قطر نانوالیاف کیتین برابر ۵۰ nm است. همان‌طور که Chu و همکاران [۲۵] گزارش کردند، شکل‌شناسی فیلم‌های پلیمری با اضافه‌کردن پرکننده‌ها تغییر می‌کند که تصاویر SEM از سطح شکست نانوکامپوزیت‌ها کاملاً

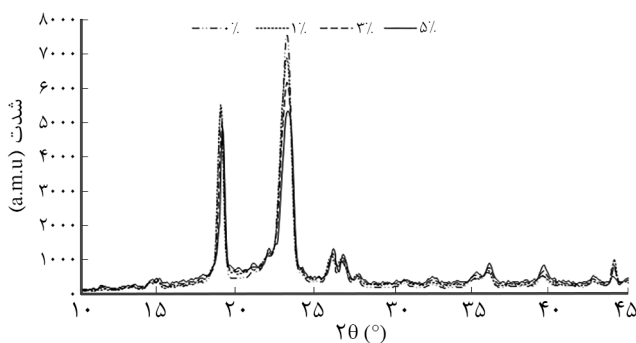


شکل ۱- تصاویر SEM نانوالیاف کیتین.

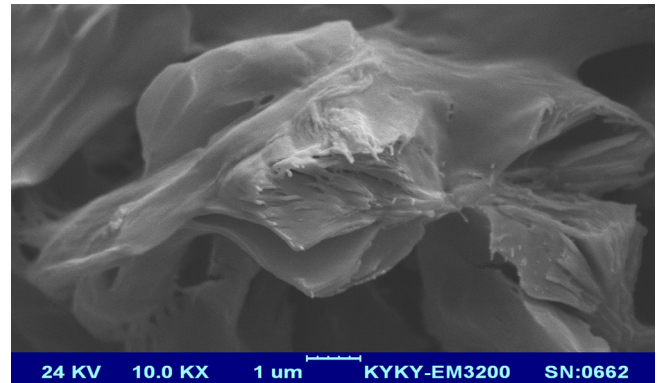
شکل ۲ مشخص است، توزیع و پراکنش خوب CNFs حتی در مقادیر ۵٪ وزنی نیز به خوبی مقادیر کمتر (۱ و ۳٪) نانوالیاف در بستر PEO است.

پراش پرتو X

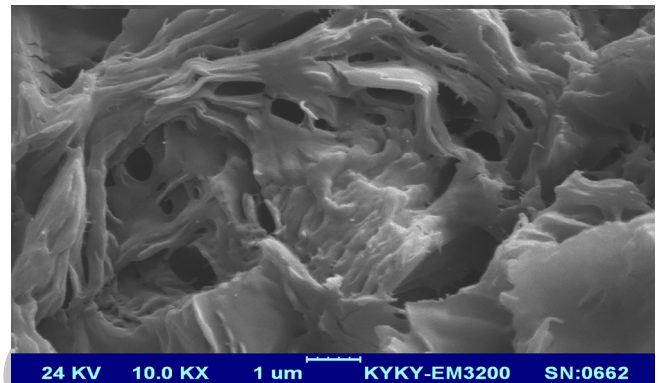
از آزمون XRD برای ارزیابی ساختار بلوری پلی(اتیلن اکسید) و نانوکامپوزیت استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، افزودن نانوکیتین تغییری بر الگوی پراش پرتو X پلی(اتیلن اکسید) نداشته است و الگوهای به دست آمده از نانوکامپوزیت‌ها با الگوی XRD فیلم پلی(اتیلن اکسید) خالص مطابقت خوبی دارد و فقط تغییر پیک‌های معرف پلی(اتیلن اکسید) در ۲θ برابر ۲۲° و ۱۹° دیده می‌شود. با توجه به اینکه در الگوهای XRD به دست آمده با وجود روی هم قرار گرفتن پیک نانوکیتین و پلی(اتیلن اکسید) در ۲θ برابر ۲۲° پیک‌های مربوط به نانوکیتین در ۲θ برابر ۱۵ و ۴۴° (شکل ۴) نیز روی نمودار به مقدار کافی مشخص نیستند، می‌توان به این نتیجه رسید که در نمونه کامپوزیت‌های تهیه شده، تجمع نانوکیتین رخ نداده است و نانوالیاف یکنواخت پراکنده شده‌اند [۲۶، ۲۷]. با توجه به تغییر در شدت پیک‌های PEO، مقدار بلورینگی این پلیمر در نمونه‌های مختلف بررسی شد. نتایج حاکی از کاهش درصد بلورینگی این پلیمر هم‌زمان با افزایش مقدار نانوکیتین اضافه شده به آن بود. مقدار بلورینگی با توجه به معادله سگال (معادله ۱) از ۴۷٪ برای پلیمر بدون نانوذرات به ۴۳، ۴۵ و ۳۷٪ به ترتیب برای نانوکامپوزیت‌های شامل ۱، ۳ و ۵٪ نانوکیتین کاهش یافته است که دلیل اصلی این موضوع برهم‌کنش‌های الیاف نانوکیتین با زنجیرهای پلیمر زمینه و اختلال در نظم بلوری آن‌هاست. این کاهش بلورینگی سبب افزایش انعطاف‌پذیری و نیز رسانایی یونی PEO شده و قابلیت استفاده از این پلیمر را برای موارد کاربردی ویژه افزایش می‌دهد [۲۸].



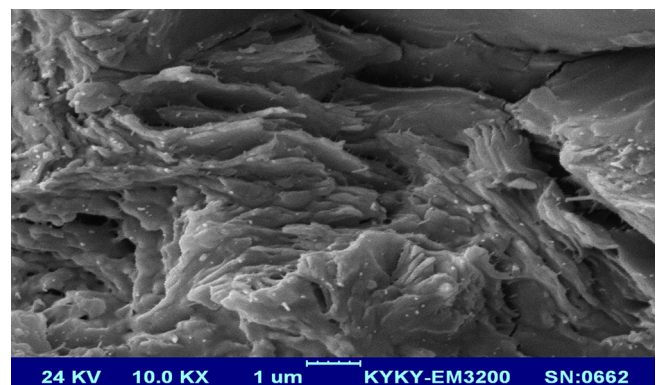
شکل ۳- الگوی XRD از PEO خالص و نانوکامپوزیت‌های دارای ۱، ۳ و ۵٪ وزنی نانوکیتین.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲- تصاویر SEM از نانوکامپوزیت‌های دارای مقادیر وزنی مختلف نانوالیاف کیتین: (الف) ۱٪، (ب) ۳٪ و (ج) ۵٪.

این ادعا را تأیید می‌کنند (شکل ۲). تصاویر نشان‌دهنده سطح خوبی از امتزاج بین الیاف نانوکیتین و پلی(اتیلن اکسید) است، به طوری که الیاف تشکیل کلوخه نداده‌اند.

ساختار نسبتاً همگن در نانوکامپوزیت‌ها ناشی از اتصالات بین PEO و CNFs است که از وجود برهم‌کنش‌هایی برپایه اسید-باز لوئیس و نیز پیوندهای هیدروژنی ناشی می‌شود. همان‌طور که در

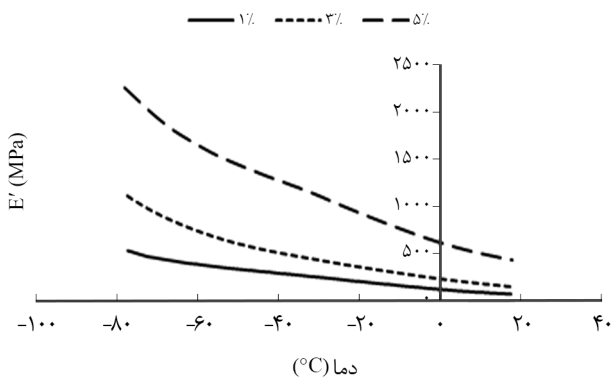
جدول ۱- دمای تخریب ۵۰، ۷۵ و ۹۸٪ نمونه‌ها.

| دمای تخریب (°C) | | | مقدار نانوکیتین (%/wt) |
|-----------------|---------|---------|---------------------------|
| ۹۸٪ | ۷۵٪ | ۵۰٪ | |
| ۴۲۹/۵۰۷ | ۴۱۱/۴۷۱ | ۳۹۸/۱۵۵ | ۰ |
| ۴۱۳/۸۲۸ | ۴۱۱/۳۲۷ | ۳۹۹/۴۹۴ | ۱ |
| ۴۳۰/۳۷۲ | ۴۱۱/۵۱۳ | ۴۰۰/۸۴۲ | ۳ |
| ۴۳۲/۰۱۱ | ۴۱۳/۷۹۶ | ۴۰۳/۱۳۴ | ۵ |

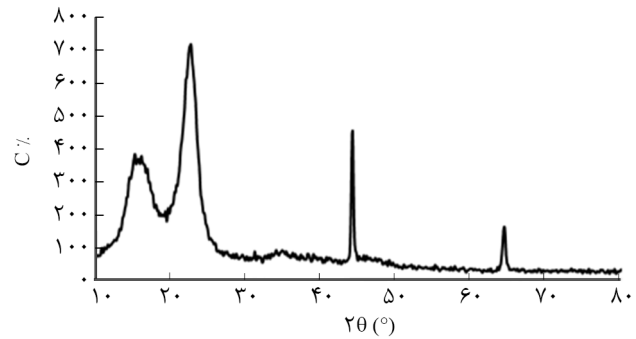
تا دمای ۳۸۵°C در جو آرگون است.

بررسی رفتار گرانشی

رفتار گرمامکانیکی نانوکامپوزیت‌ها با آزمون DMTA بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، مقدار مدول ذخیره (E') و در پی آن خواص گرانشی نمونه‌ها بهبود یافته است. برای داشتن مدول زیاد در نانوکامپوزیت‌ها باید چسبندگی بین سطحی به‌وسیله برهم‌کنش شیمیایی و فیزیکی بین نانوالیاف و سامانه پلیمری برقرار شود تا بار مکانیکی وارد شده به نانوکامپوزیت به‌واسطه این لایه بین سطحی به نانوذرات منتقل شود که دارای مدول بیشتری نسبت به سامانه پلیمر است. عوامل زیادی روی این لایه بین سطحی اثرگذارند، اما مهم‌ترین عامل، پخش و توزیع خوب نانوذرات در سامانه پلیمر است [۲۹]. شکل ۶ این حقیقت را تأیید می‌کند که اختلاط مؤثر اجزای کامپوزیت بر مقدار مدول ذخیره اثرگذار است. افزایش E' به موازات افزایش مقدار نانوکیتین، مشخص‌کننده برهم‌کنش‌های بین PEO و نانوالیافی است که به علت داشتن پیوندهای بین هیدروژنی ماده‌ای سفت‌تر و دارای مدول بیشتری از ماتریس زمینه پلیمری است. این برهم‌کنش‌ها به برقراری اتصالات عرضی بین زنجیرهای



شکل ۶- مدول ذخیره برحسب دما برای نانوکامپوزیت دارای ۱، ۳ و ۵٪ وزنی CNFs.

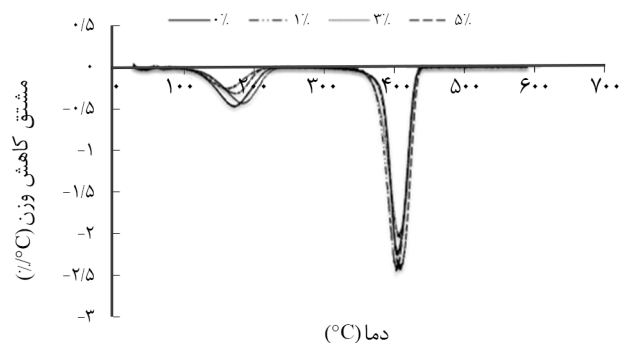


شکل ۴- الگوی XRD نانوالیاف کیتین.

$$C\% = \frac{A_{\text{crystal}}}{A_{\text{total}}} \times 100 \quad (1)$$

گرماوزن سنجی

دمانگاشت TGA در شکل ۵ دو پیک اصلی مربوط به کاهش جرم به‌طور ویژه مشهود است. اولی مربوط به از دست دادن حلال آب است که به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی با پلیمر بسیار آب‌دوست PEO در فیلم‌ها حبس شده و در دمای حدود ۱۶۰°C ظاهر شده است. دومین کاهش جرم نیز به دلیل تخریب پلیمر اصلی در PEO و نانوکامپوزیت‌هاست. نتایج TGA به‌طور واضح نشان‌دهنده افزایش دمای شروع تخریب از ۳۷۶°C برای PEO خالص به ۳۸۲، ۳۷۷ و ۳۸۵°C به ترتیب برای نمونه‌های دارای ۱، ۳ و ۵٪ وزنی از CNFs است. نتایج مشابهی در دماهای مربوط به مقدار تخریب ۵۰، ۷۵ و ۹۸٪ نیز به‌دست آمد که در جدول ۱ نشان داده شده است. به‌نظر می‌رسد، الیاف CNFs موجود در شبکه پلیمری، با ایجاد اتصالات عرضی محکم، مقاومت PEO را در برابر تخریب گرمایی بهبود داده‌اند. این نتایج بیانگر افزایش پایداری گرمایی نانوکامپوزیت PEO/CNFs



شکل ۵- دمانگاشت DTG برای نمونه PEO خالص و نمونه‌های دارای ۱، ۳ و ۵٪ وزنی CNFs.

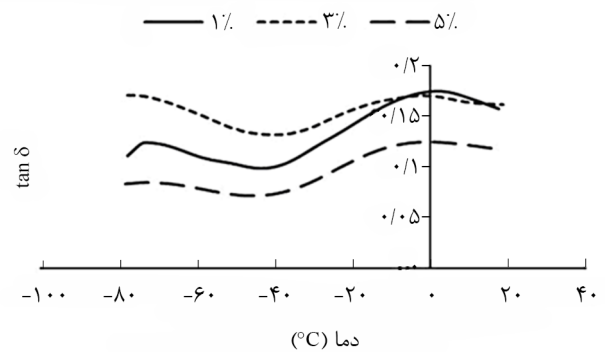
سبب مقاومت بیشتر در برابر حرکت مولکولی زنجیرهای پلیمری و در نتیجه پاسخ کشسان بهتر مواد می‌شود [۳۰، ۳۱].

نتیجه گیری

نانوکیتین در سه مقدار وزنی متفاوت به عنوان تقویت کننده برای بهبود پایداری گرمایی و خواص مکانیکی دینامیکی نانوکامپوزیت‌ها به پلی(اتیلن اکسید) اضافه شد. تصاویر SEM به طور مشخص نشان دهنده شکل شناسی و پراکنش نانوالیاف در ماتریس پلیمری بود که روش تهیه نانوکامپوزیت را برای توزیع یکنواخت این نوع پرکننده در ساختار PEO به روش ریخته‌گری تأیید می‌کنند. نتایج آزمون XRD، کاهش مقدار بلورینگی را نشان داد که نتیجه آن افزایش چقرمگی نمونه‌های تهیه شده نسبت به فیلم خالص پلی(اتیلن اکسید) است. نتایج DMTA، افزایش خواص کشسانی نانوکامپوزیت‌ها را به موازات افزایش مقدار نانوالیاف کیتینی تأیید می‌کند. نتایج گویای این موضوع است که از میان نمونه‌های تهیه شده، نانوکامپوزیت دارای ۵٪ CNFs خواص گرمکانیکی بهتری را نشان می‌دهد. پایداری گرمایی نمونه‌ها نیز به عنوان ویژگی مهم دیگر نانوکامپوزیت‌ها بررسی شد. دمانگاشت‌های TGA نشان داد، افزایش دمای تخریب پلی(اتیلن اکسید) در نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر خالص، تأییدکننده بهبود خواص فیلم‌های برپایه PEO پس از افزودن نانوالیاف کیتین به این پلیمر هستند.

مراجع

1. Ratna D., Jagtap S.B., and Abraham T., Nanocomposites of Poly(ethylene oxide) and Multiwall Carbon Nanotube Prepared Using an Organic Salt-Assisted Dispersion Technique, *Polym. Eng. Sci.*, **53**, 555-563, 2013.
2. Saxena A., Elder T.J., Pan S., and Ragauskas A.J., Novel Nanocellulosic Xylan Composite Film, *Compos., Part B: Eng.*, **40**, 727-730, 2009.
3. Dufresne A., Nanocellulose: A New Ageless Bionanomaterial, *Mater. Today*, **16**, 220-227, 2013.
4. Rinaudo M., Chitin and Chitosan: Properties and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 603-632, 2006.
5. Krajewska B., Application of Chitin- and Chitosan-based



شکل ۷- تغییرات $\tan \delta$ بر حسب دما برای نانوکامپوزیت‌های دارای ۱، ۳ و ۵٪ وزنی نانوکیتین.

PEO منجر شده و سبب محدودیت در تحرک زنجیرهای پلیمری می‌شوند. با افزایش مقدار CNFs در نمونه‌ها، مقدار ضریب اتلاف ($\tan \delta$) کاهش یافت که تأییدکننده نتایج به دست آمده پیشین نیز است (شکل ۷). مقدار کاهش با توجه به محدودیت ایجاد شده برای تحرک زنجیرهای PEO به دلیل بیشتر شدن نانوالیاف کیتین میان لایه‌های پلیمری و گسترش پیوندها و برهم کنش‌های ایجاد شده بین نانوالیاف و زنجیرهای پلیمری، توجیه می‌شود. کمترین مقدار $\tan \delta$ به طور مشخص متعلق به نانوکامپوزیت‌های دارای ۵٪ وزنی CNFs است که بیانگر خواص کشسانی بیشتر این نانوکامپوزیت نسبت به سایر نمونه‌های تهیه شده در این پژوهش است. افزایش مقدار نانوالیاف و پراکنش و توزیع مناسب آن سبب کاهش ارتفاع اوج منحنی ضریب اتلاف و جابه‌جایی آن به دماهای بیشتر شده است. توزیع یکنواخت نانوالیاف کیتین و برهم کنش‌های فیزیکی و شیمیایی آن با زنجیر پلیمر

- Materials for Enzyme Immobilizations: A Review, *Enzyme Microbial Technol.*, **35**, 126-139, 2004.
6. Dutta P.K., Dutta J., and Tripathi V., Chitin and Chitosan: Chemistry, Properties and Applications, *J. Sci. Indust. Res.*, **63**, 20-31, 2004.
7. Austin P., Chitin Solvents and Solubility Parameters, Chitin, Chitosan, and Related Enzymes, 227-237, 1984.
8. Austin P.R., Solvents for and Purification of Chitin, *US Pat. 3892731A*, 1975.
9. Dutta P.K., Ravikumar M., and Dutta J., Chitin and Chitosan for Versatile Applications, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, **42**, 307-354, 2002.

10. Dutta P., Khatua M., Dutta J., and Prasad R., Use of Chitosan-DMAc/LiCl Gel as Drug Carriers, *Int. J. Chem. Sci.*, **1**, 93, 2003.
11. Biswas S.K., Shams M.I., Das A.K., Islam M.N., and Nazhad M.M., Flexible and Transparent Chitin/Acrylic Nanocomposite Films with High Mechanical Strength, *Fibers Polym.*, **16**, 774-781, 2015.
12. Qin A., Li X., Zhao X., Liu D., and He C. Preparation and Characterization of Nano-Chitin Whisker Reinforced PVDF Membrane with Excellent Antifouling Property, *J. Membr. Sci.*, **480**, 1-10, 2015.
13. Rizvi R., Cochran B., Naguib H., and Lee P.C., Novel Biodegradable Composites and Foams of Polylactide and Chitin. In: SPIE Smart Structures and Materials+Nondestructive Evaluation and Health Monitoring, San Diego, California, USA, 28 April, 2011.
14. Alcantar N.A., Aydil E.S., and Israelachvili J.N., Polyethylene Glycol-Coated Biocompatible Surfaces, *J. Biomed. Mater. Res.*, **51**, 343-351, 2000.
15. Angulakshmi N., Thomas S., Nair J.R., Bongiovanni R., Gerbaldi C., and Stephan A.M., Cycling Profile of Innovative Nanochitin-Incorporated Poly(ethylene oxide) Based Electrolytes for Lithium Batteries, *J. Power Sources*, **228**, 294-299, 2013.
16. Mishra R. and Rao K., Electrical Conductivity Studies of Poly(ethyleneoxide)-Poly(vinylalcohol) Blends, *Solid State Ion.*, **106**, 113-127, 1998.
17. Abraham T., Siengchin S., Ratna, D., and Karger-Kocsis J., Effect of Modified Layered Silicates on the Confined Crystalline Morphology and Thermomechanical Properties of Poly(ethylene oxide) Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 1297-1305, 2010.
18. Sawatari C. and Kondo T., Interchain Hydrogen Bonds in Blend Films of Poly(vinyl alcohol) and Its Derivatives with Poly(ethylene oxide), *Macromolecules*, **32**, 1949-1955 1999.
19. Ratna D., Manoj N.R., Varley R., Singh Raman R.K., and Simon G.P., Clay-reinforced Epoxy Nanocomposites, *Polym. Int.*, **52**, 1403-1407, 2003.
20. Nguyen Q.T. and Baird D.G. Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites and Their Properties, *Adv. Polym. Technol.*, **25**, 270-285, 2006.
21. Lan T., Kaviratna P.D., and Pinnavaia T.J., Epoxy self-polymerization in Smectite Clays., *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1005-1010, 1996.
22. Becker O., Cheng Y.-B., Varley R.J., and Simon G.P., Layered Silicate Nanocomposites Based on Various High-Functionality Epoxy Resins: The Influence of Cure Temperature on Morphology, Mechanical Properties, and Free Volume, *Macromolecules*, **36**, 1616-1625, 2003.
23. Przulski J., Siekierski M., and Wiczonek W., Effective Medium Theory in Studies of Conductivity of Composite Polymeric Electrolytes, *Electrochim. Acta*, **40**, 2101-2108, 1995.
24. Croce F., Persi L., Scrosati B., Serraino-Fiory F., Plichta E., and Hendrickson M., Role of the Ceramic Fillers in Enhancing the Transport Properties of Composite Polymer Electrolytes, *Electrochim. Acta*, **46**, 2457-2461, 2001.
25. Chu P.P., Reddy M.J., and Kao H., Novel Composite Polymer Electrolyte Comprising Mesoporous Structured SiO₂ and PEO/Li, *Solid State Ion.*, **156**, 141-153, 2003.
26. Jamshidi Kaljani N., Ghanbarzadeh B., Dehghannya J., Entezami A.A., and Swoti Khylabani M., Plasticized Starch Based Bionanocomposites Containing Cellulose Nanowhiskers and Titanium Dioxide Nanoparticles: Study of Structure and Water Vapor Permeability, *Iran, J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 179-192, 2014.
27. Zhou J.J., Wang S.Y., and Gunasekaram S., Preparation and Characterization of Whey Protein Film Incorporated with TiO₂ Nanoparticles, *J. Food Sci.*, **74**, 50-56, 2009.
28. Quartarone E., Mustarelli P., and Magistris A., PEO-based Composite Polymer Electrolytes, *Solid State Ion.*, **110**, 1-14, 1998.
29. Rabiee A., Langroudi A.E., Jamshidi H., and Gilani M., Preparation and Characterization of Hybrid Nanocomposite of Polyacrylamide/Silica-Nanoparticles, *Iran, J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 405-414, 2013.
30. Mammeri F., Le Bourhis E., Rozes L., and Sanchez C., Mechanical Properties of Hybrid Organic-Inorganic Materials, *J. Mater. Chem*, **15**, 3787-3811, 2005.
31. Zandi-zand R., Ershad-langroudi A., and Rahimi A., Silica Based Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection, *Prog. Organ. Coat.*, **53**, 286-291, 2005.