

## بررسی امکان ساخت نانو چندسازه ساخته شده از پباکس و نانو سلولز

حسن ضیائی طبری<sup>۱</sup>، حبیب‌الله خادمی اسلام\*<sup>۲</sup>، بهزاد بازیار<sup>۳</sup> و امیر هومن حمصی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه صنایع چوب و کاغذ، تهران

۲\* - نویسنده مسئول، دانشیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه صنایع چوب و کاغذ، تهران

پست الکترونیک: hkhademislam@gmail.com

۳- دانشیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه صنایع چوب و کاغذ، تهران

۴- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه صنایع چوب و کاغذ، تهران

تاریخ پذیرش: دی ۱۳۹۴

تاریخ دریافت: بهمن ۱۳۹۳

### چکیده

در این تحقیق یک نوع جدید از نانو چندسازه الاستومر ترموپلاستیک تقویت‌شده با نانو الیاف سلولز گزارش شده است. هدف از این مطالعه، ابتدا بررسی برهم‌کنش و پخش نانو الیاف در داخل ماتریس پباکس بوده است. برهم‌کنش و اثر تقویت‌کنندگی نانو الیاف در سه سطح ۱، ۳ و ۵ درصد به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی پویشی، طیف‌سنجی مادون‌قرمز و آزمون‌های مکانیکی (شامل مدول یانگ، افزایش طول تا نقطه شکست و مقاومت به ضربه) مورد بررسی قرار گرفت. همه نتایج به‌دست‌آمده اثر مناسب نانو الیاف سلولز بر برهم‌کنش قوی و تماس نزدیک با بخش پلی‌آمید ماتریس پباکس را نشان داد که موجب افزایش خواص مکانیکی نانو چندسازه شد. البته مدول یانگ و مقاومت به ضربه نانو چندسازه، افزایش چشمگیری داشت.

واژه‌های کلیدی: ترموپلاستیک الاستومر، نانو الیاف سلولز، نانو چندسازه

### مقدمه

چندسازه‌های حاوی الیاف سلولزی، به ویژگی‌ها و عملکردهای جدیدی نیاز است که می‌توان آنها را به‌وسیله نانو الیاف سلولزی به‌دست آورد. نانو الیاف سلولز دارای خواصی از جمله: دانسیته پایین، نسبت ابعادی بالا، سطح ویژه بالا و ویژگی‌های سطحی قابل اصلاح به علت حضور گروه‌های جانبی هیدروکسی می‌باشند (Beinchi et al., 2014).

در سال‌های اخیر توجه بسیاری بر ساخت چندسازه‌های بر پایه منابع تجدیدشونده شده است. در این مطالعه، کویلیم پباکس به‌عنوان ماتریس چندسازه انتخاب شد. پباکس یک الاستومر ترموپلاستیک پلی‌اتر-بلاک-آمید می‌باشد که

در سال‌های اخیر علاقه به نانو چندسازه‌ها افزایش یافته است. نانو چندسازه به ترکیبی از دو یا چند ماده گفته می‌شود که در آن یکی از فازها، حداقل در یکی از ابعاد در دامنه (۱۰۰-۱ nm) نانومتر می‌باشد (Oksman et al., 2006; Sorrentino et al., 2007).

ساخت مواد زیست‌تخریب‌پذیر از منابع تجدیدشونده مثل سلولز نیز در حال پیشرفت می‌باشد، زیرا این مواد در دسترس هستند، قیمت پایینی دارند و فراوان در طبیعت یافت می‌شوند (Cheriana et al., 2011). برای نسل‌های بعدی

## مواد و روش‌ها

### مواد

#### پیاکس

ماتریس پلیمری مورد استفاده در این تحقیق پیاکس بود که توسط شرکت ARKEMA فرانسه تولید شده است. ساختار کلی پیاکس شامل  $(A-B)_n$ ، به همراه شاخه‌های خطی و منظم پلی آمید سخت (با وزن مولکولی بین ۴۰۰ تا ۶۰۰۰) و همچنین بخش‌هایی از پلی اتر نرم (با وزن مولکولی ۶۰۰ تا ۲۰۰۰) می‌باشد.

#### نانو الیاف سلولزی

نانو الیاف سلولزی مورد استفاده در این پروژه از شرکت نانو نوین پلیمر خریداری شد. این نانو الیاف از خمیر آلفا سلولز سوزنی‌برگان با انجام تیمار قلیایی و با استفاده از دستگاه سوپراسیاب دیسکی تهیه شد. طبق مشخصات ارائه شده توسط شرکت مربوطه، متوسط قطر فیبرها ۳۲ نانومتر می‌باشد.

#### حلال

حلال در این مطالعه با هدف حل کردن و وارد کردن پلیمر جامد (گرانول) به فاز محلول، آماده کردن آن برای اختلاط با نانو الیاف سلولزی و تغییر فاز مایع نانو الیاف سلولزی برای اختلاط مناسب با محلول پلیمری استفاده شد. برای دستیابی به اهداف مورد نظر در این تحقیق، از بنزیل الکل، با فرمول شیمیایی  $C_6H_5CH_2OH$  ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد.

#### تهیه پلیمر محلول و تغییر حلال نانو الیاف

حلال‌های پلیمر پیاکس بسیار محدود هستند. ابتدا پلیمر در ظرف بشر قرار داده شد، سپس بنزیل الکل با نسبت ۶/۶ درصد به پلیمر اضافه شد، آنگاه بشر حاوی پلیمر بر روی دستگاه همزن مغناطیسی<sup>۱</sup> با مگنت قرار گرفت تا به صورت محلولی با

دارای ویژگی آب‌دوستی است و این امر می‌تواند باعث تطابق بین الیاف سلولز و پلیمر شود. کوپلیمر پیاکس دارای بخش‌های سخت پلی آمیدی است که به عنوان اتصال عرضی فیزیکی ایفای نقش می‌کند و هم دارای بخش انعطاف‌پذیر پلی اتری می‌باشد. ویژگی‌های این ماده وابسته به نسبت پلی اتر به پلی آمید می‌باشد (Sliwa, 2012; Fakirov, 2005). علاوه بر این، پیاکس از منابع تجدیدشونده شکل می‌گیرد و این مسئله یکی دیگر از دلایل انتخاب این پلیمر در این مطالعه بوده است تا بدین وسیله یک چندانساز بر پایه زیستی ساخته شود. ویژگی‌های الاستومریک و آب‌دوستی این پلیمر سبب شده است که به عنوان یک پلیمر تکنیکی شناخته شود (Capadona et al., 2007).

مهمترین نکته در رابطه با ذرات نانو، توزیع و پخش یکنواخت آنها در ماتریس پلیمری است که می‌تواند بر ویژگی‌های آنها تأثیر بگذارد. به دست آوردن این فرایند برای نانو الیاف سلولزی کاری دشوار است، زیرا نانو الیاف‌های سلولزی به دلیل سطح ویژه بالا و قطبی بودن سطح آنها، تمایل به حالت تجمع‌ی شدن دارند (Capadona et al., 2007; Capadona et al., 2009). به همین علت اغلب روش‌های مورد استفاده برای تهیه نانو چندانسازهای سلولزی با روش ریخته‌گری حلال بوده است و بیشتر پژوهش‌ها روی پلیمرهای محلول در آب متمرکز شده است. (Lee et al., 2009; Mandal et al., 2013; Pracella., 2014) در این مطالعه، ابتدا مسیر تهیه چندانساز پیاکس تقویت‌شده با نانو الیاف سلولزی در درصد‌های مختلف توضیح داده می‌شود و بعد اثر نانو الیاف و برهم‌کنش آنها با پلیمر پیاکس توسط آزمون‌های مکانیکی، طیف‌سنجی مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی پویشی مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج آزمون FT-IR حکایت از آن داشت که پیوند شیمیایی جدیدی ایجاد نشده و احتمالاً اتصال بین نانو الیاف و پیاکس بیشتر از نوع پیوندهای هیدروژنی و واندروالسی می‌باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نیز به‌طور کلی پخش و توزیع مناسبی از نانو الیاف را نشان داد.

1- Magnetic stirring

صفحات پرس تا  $190^{\circ}\text{C}$  گرم شد، سپس نمونه‌های نانو چندسازه به قطعات کوچک بریده شدند و در داخل شابلون قرار گرفتند، پرس بسته شده و به مدت ۵ دقیقه حرارت اعمال شد، سپس فشار تقریبی ۱۵ MPa به مدت ۱ دقیقه اعمال شد. از این قالب‌ها نمونه‌های دمبل (برای آزمون کشش) و شکافدار (برای ضربه فاقدار) تهیه گردید.

#### متغیرهای نانو چندسازه‌های مورد بررسی

در این تحقیق اثر تقویت‌کنندگی نانوالیاف در چهار سطح ۰، ۱، ۳، ۵ درصد (بر مبنای وزن کل نانو چندسازه) بر خصوصیات نانو چندسازه مورد بررسی قرار گرفت و در مجموع ۴ تیمار به دست آمد.

#### آزمون مکانیکی

خواص مکانیکی نانو چندسازه شامل آزمون‌های کششی و ضربه مورد بررسی قرار گرفت. آزمون کششی طبق آیین‌نامه ASTM D638-10 با استفاده از دستگاه Santam (Model STM-So, Iran) و آزمون ضربه، طبق استاندارد ASTM D256-10 با دستگاه Zwick impact tester (Model 5102, Germany) موجود در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام شد.

#### ریخت‌شناسی

ریخت‌شناسی (مورفولوژی) نانو چندسازه‌های تولید شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل AIS2100Seron Technology واقع در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی امیرکبیر مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع قرار گرفتند و بعد شکسته شدند. این کار به دلیل جلوگیری از ایجاد تنش و تغییر ساختار سطحی نمونه‌ها انجام شد. پس از آن، سطح شکست نمونه‌ها را با لایه بسیار نازکی از طلا پوشش داده و در زیر میکروسکوپ با بزرگنمایی‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

غلظت مناسب آماده شد. فاز آبی نانوالیاف را توسط دستگاه ساترفیوژ موجود در مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد، واحد علوم و تحقیقات تهران با دمای  $20^{\circ}\text{C}$  و با ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه جدا کرده و اتانول را به اندازه کافی جایگزین کردیم، سپس این اعمال را بر روی ژل نانو الیاف با فاز اتانول انجام دادیم و اتانول را به آرامی از محلول جدا کرده و در پایان بنزیل الکل را وارد کردیم، در نهایت ژل نانو الیاف با فاز بنزیل الکل به جای آب به دست آمد. این ژل توانایی اختلاط با پلیمر محلول را داشته و ذرات نانو قابلیت پخش‌شوندگی مناسب در محلول پلیمری را پیدا کردند.

#### آماده‌سازی مستریج<sup>۱</sup>

پس از آماده‌سازی فاز مایع نانوالیاف و پلیمر محلول، این دو ماده را با درصد‌های مشخص شده بر روی همزن مغناطیسی مخلوط کردیم، در این حالت دمای دستگاه را پایین آورده و بعد اختلاط را انجام دادیم. زمان اختلاط وابسته به میزان گرانیروی مخلوط مد نظر می‌باشد که بین ۵-۱۰ دقیقه می‌تواند متغیر باشد. پس از اختلاط مناسب، محلول را به آرامی داخل پتری‌دیش ریخته تا از تشکیل حباب‌های هوا نیز جلوگیری شود. پس از آن مستریج شکل گرفته و به صورت ژل به نسبت سفت در می‌آید. سپس مستریج داخل آون قرار داده شد تا حلال از مستریج جدا شود.

#### فراورش نانو چندسازه، پرس گرم<sup>۲</sup> و ساخت نمونه

فرایند تولید نانو چندسازه با استفاده از دستگاه مخلوط‌کن داخلی<sup>۳</sup> Brabender مدل 815802 ساخت آلمان انجام شد. دمای اختلاط  $180^{\circ}\text{C}$  و سرعت اختلاط ۶۰ rpm تنظیم شد و مواد به مدت ۱۰ دقیقه در داخل دستگاه با یکدیگر مخلوط شدند. برای تهیه نمونه‌های مربوط به آزمون‌های مکانیکی، دستگاه پرس گرم Nautilus ساخت کشور فرانسه مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا دمای

- 1- Master batch
- 2- Hot press
- 3- Internal mixer

### طیف‌سنجی FTIR

آزمون طیف‌سنجی به وسیله دستگاه طیف‌سنج مدل Thermo Nicolet Nexus 870 واقع در مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات انجام شد. فیلم نازکی از نمونه‌ها تهیه شد و در دامنه فرکانس  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$  در رزولوشن  $4 \text{ cm}^{-1}$  مورد بررسی قرار گرفت.

### نتایج

#### خواص مکانیکی

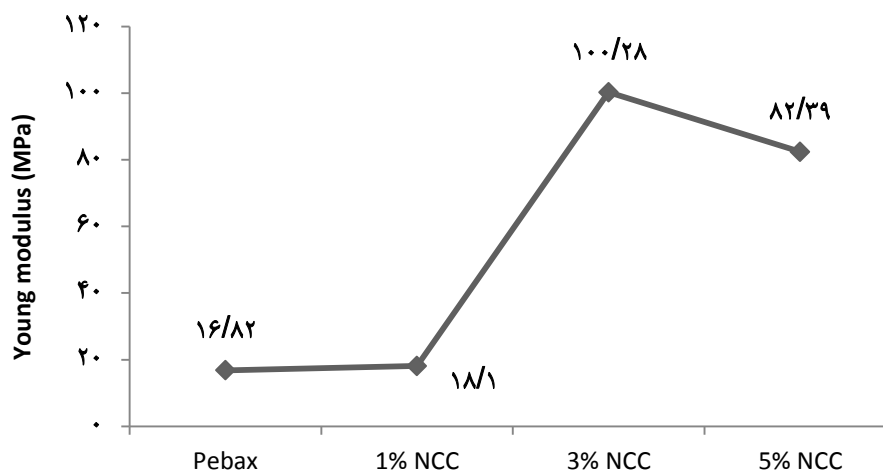
#### مدول کششی

شکل (۱)، اثر افزایش درصد نانوالیاف بر میزان تغییرات مدول کششی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد با افزایش میزان نانوالیاف میزان مدول کششی به طور چشمگیری افزایش می‌یابد، این افزایش از

میزان ۱ به ۳ درصد چشمگیر بوده، اما در نانو الیاف ۵ درصد نسبت به ۳ درصد چشمگیر نمی‌باشد. البته میزان نانو ۳ درصد دارای بالاترین میزان مدول کششی می‌باشد. به طوری که فصل مشترک بین فاز سلولزی و پلیمری در ایجاد تغییرات در مدول کششی نقش اساسی دارد.

#### تغییر طول تا نقطه شکست

شکل (۲)، میانگین ازدیاد طول تا نقطه شکست نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، ازدیاد طول تا نقطه شکست نمونه‌ها با افزایش میزان نانوالیاف کاهش بسیار زیادی پیدا کرد، به طوری که نمونه پیاس دارای بالاترین درصد ازدیاد طول  $501/8$  درصد و نمونه ۵ درصد دارای کمترین میزان ازدیاد طول  $123/3$  درصد می‌باشد.

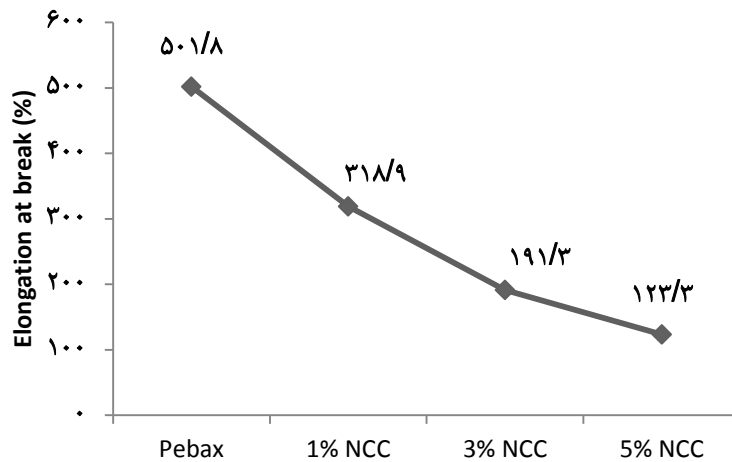


شکل ۱- میانگین مدول کششی نانو چندسازه‌ها

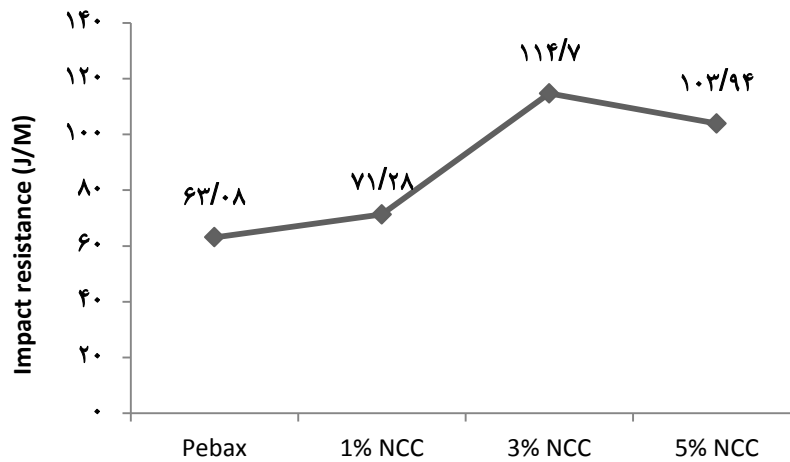
#### مقاومت به ضربه

شکل (۳)، اثر افزایش درصد نانو الیاف را بر میزان تغییرات مقاومت به ضربه نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل پیداست با افزایش درصد نانو الیاف مقاومت به ضربه

افزایش یافت. این افزایش نیز همانند مدول یانگ، از میزان ۱٪ به ۳٪ چشمگیر بوده، اما در نانو الیاف ۵ درصد نسبت به ۳٪ چشمگیر نمی‌باشد. البته میزان نانو ۳٪ دارای بالاترین میزان مقاومت به ضربه ( $114/7 \text{ J/M}$ ) می‌باشد.



شکل ۲- میانگین ازدیاد طول تا نقطه شکست نانو چندسازه‌ها



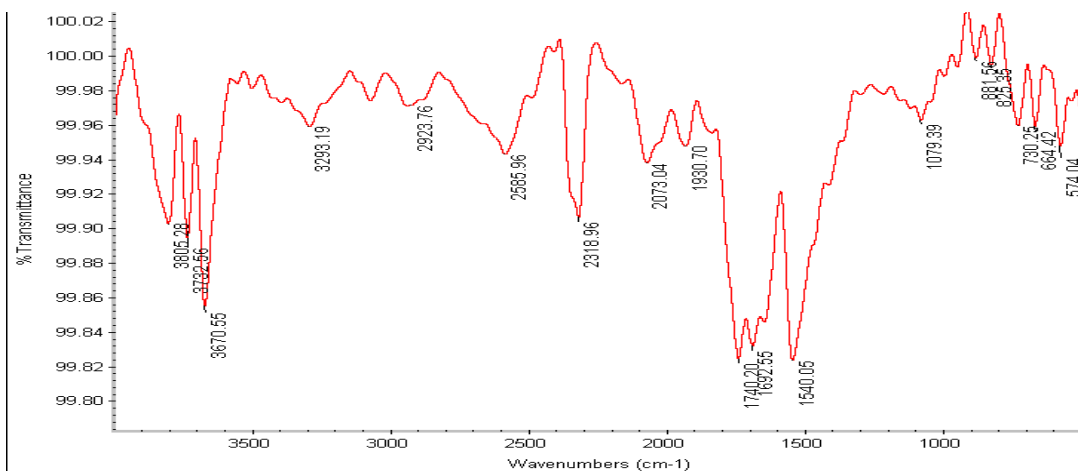
شکل ۳- میانگین مدول کششی نانو چندسازه‌ها

(O-H) می‌باشند.

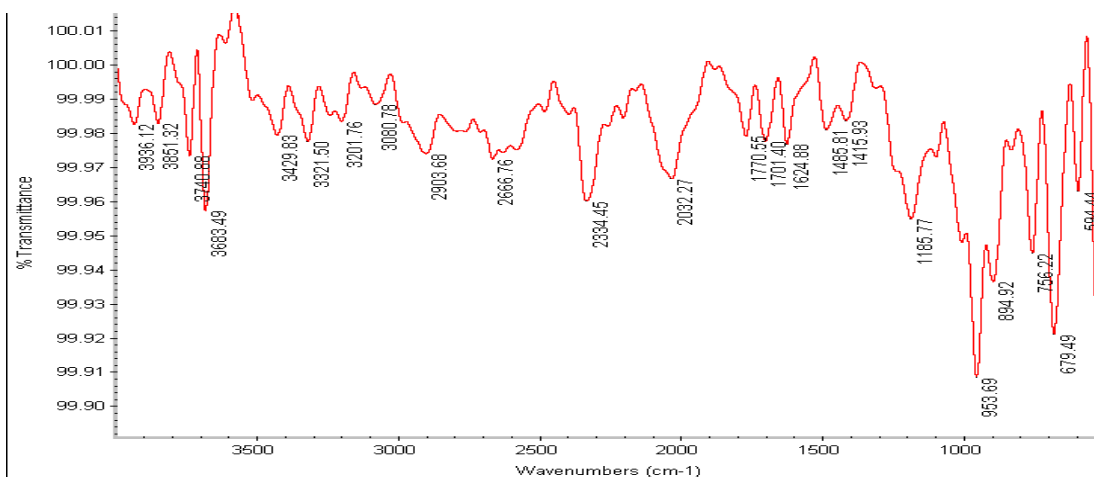
همان‌گونه که در شکل ۵ مربوط به نمونه ۱ درصدی نانو چندسازه مشاهده می‌شود، جذب‌های بسیار بالایی در  $679\text{ cm}^{-1}$  و  $953\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد. این شدت‌های جذب به پیوندهای (C-H) با حرکت خمشی نسبت داده می‌شود.

آزمون FT-IR

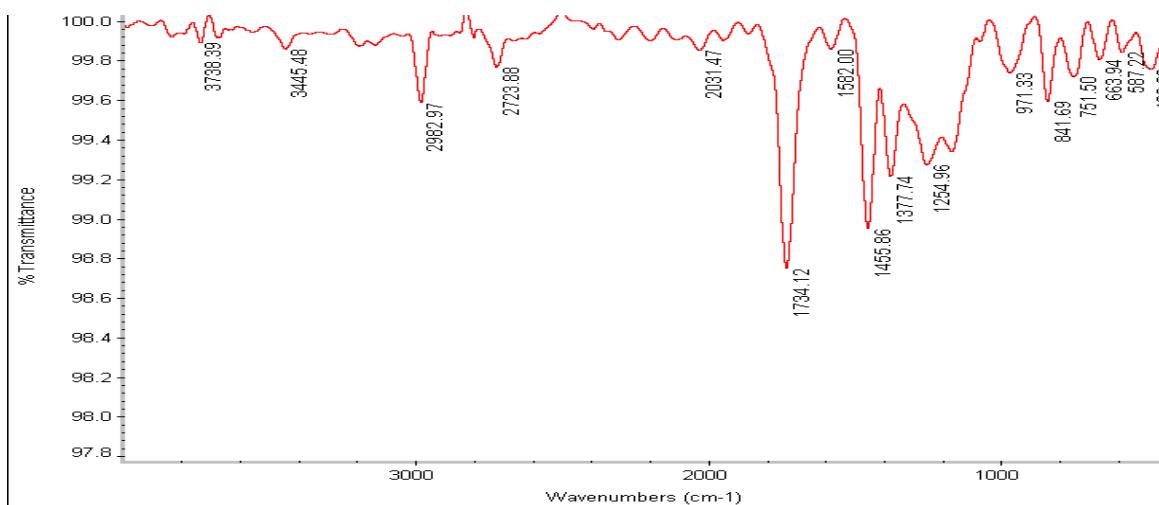
شکلهای ۴ تا ۷ نمودارهای FTIR پیماکس و نانو چندسازه‌ها را نشان می‌دهند. بیشترین شدت‌های جذب برای پیماکس در  $1692\text{ cm}^{-1}$  و  $1740\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به پیوند (C=O) گروه‌های کربونیل با حرکت کششی)،  $1540\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند (N-O) ترکیبات نیترو با حرکت کششی غیر قرینه و  $3670\text{ cm}^{-1}$  مرتبط با گروه‌های



شکل ۴- طیف FTIR پاکس خالص



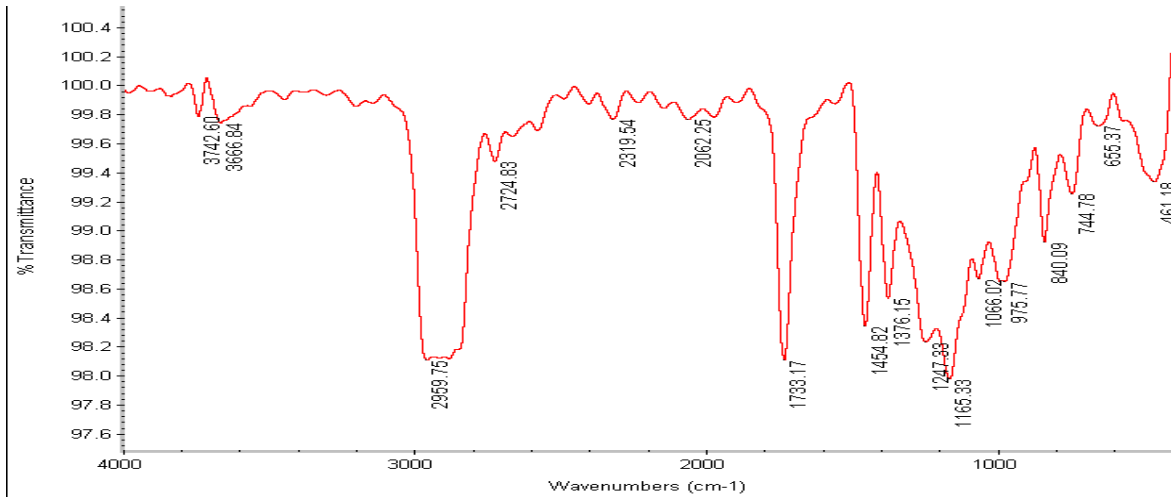
شکل ۵- طیف FTIR مربوط به نمونه با ۱٪ نانوالیاف



شکل ۶- طیف FTIR مربوط به نمونه با ۳٪ نانوالیاف

نمودار نانو چندسازه ۵ درصدی نیز کرین‌های اشباع را در پیک‌های  $1454\text{ cm}^{-1}$ ،  $2959\text{ cm}^{-1}$  و گروه‌های آلیفاتیک اشباع شده (پیوند C=O) در پیک  $1733\text{ cm}^{-1}$  به نمایش می‌گذارد.

با افزایش نانو الیاف از ۱ تا ۳ درصد (شکل ۶)، بیشترین شدت جذب در  $1455\text{ cm}^{-1}$  و  $1734\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به پیوندهای (C-H) و پیوند (C=O) با حرکت کششی گروه‌های آلیفاتیک اشباع شده می‌باشد.



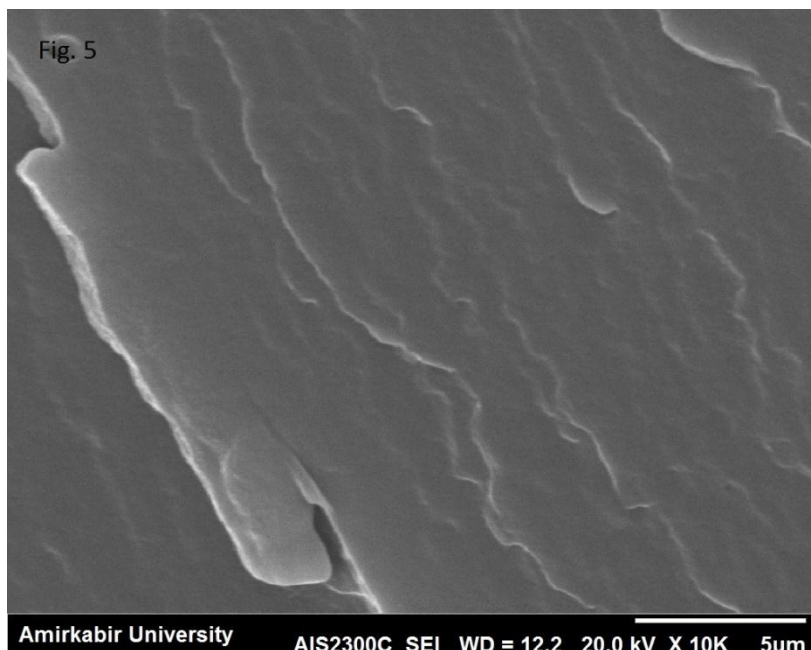
شکل ۷- طیف FTIR مربوط به نمونه با ۵٪ نانوالیاف

جدول ۱- پیک‌های مهم مربوط به پیوندهای اصلی در پلیمر پیاکس و محصولات سلولزی

طول موج $\text{cm}^{-1}$	پیوند	گروه عاملی
۱۶۶۵-۱۷۶۰	C=O کششی	گروه‌های کربونیل
۱۴۷۵-۱۵۵۰	N-O کششی غیر قرینه	ترکیبات نیترو
*۳۰۰۰-۳۷۰۰	O-H	گروه هیدروکسیل
۶۵۰-۱۰۰۰	C-H خمشی	آلکن
۱۰۲۰-۱۲۵۰	C-N کششی	آلیفاتیک آمین
۱۱۵۰-۱۳۰۰	C-H	آلکیل هالید
۱۳۵۰-۱۳۷۰	C-H نوسانی	آلکان
۱۴۵۰-۱۴۷۰	C-H خمشی	آلکان
۱۷۲۰-۱۷۴۰	C=O کششی	آلیفاتیک اشباع شده
۲۸۵۰-۳۰۰۰	C-H کششی	آلکان

(۸) سطح پلیمر پیاکس خالص می‌باشد که به صورت یکنواخت و همگن است و برای مقایسه با نانو چندسازه‌ها به‌عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شده است.

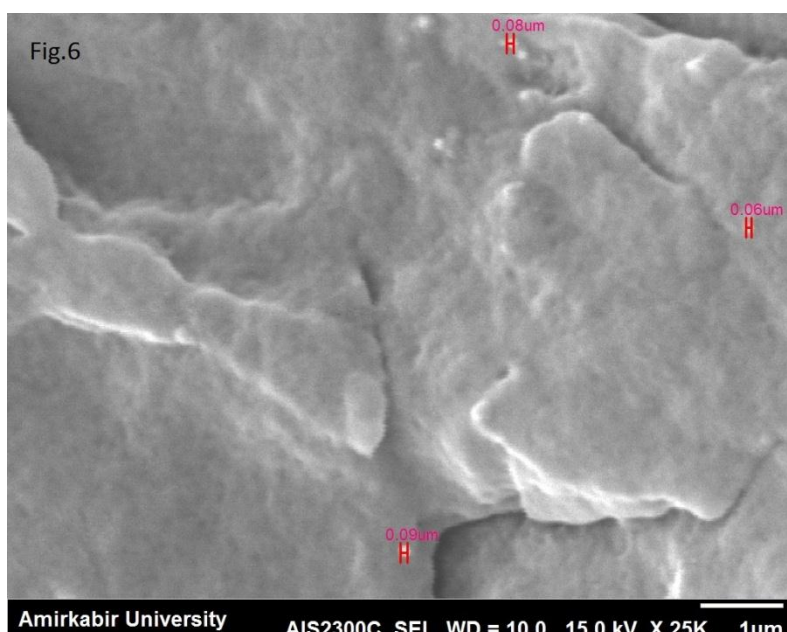
میکروسکوپ الکترونی پویشی با استفاده از تصاویر به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) می‌توان توزیع و سازگاری بین عوامل تقویت‌کننده و ماتریس را مشاهده کرد. تصویر شماره



شکل ۸- تصویر SEM پلیمر پیاکس

مورد بررسی تقریباً یکدست و همگن می‌باشد و در سطح نانو چندسازه حفره یا فضاهای خالی خاصی دیده نمی‌شود که می‌تواند به برهم‌کنش مناسب نانو ذرات و پلیمر ربط داشته باشد.

شکل (۹) نمایی از سطح شکست نمونه حاوی ۱٪ نانو الیاف سلولز را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ذرات نانو الیاف به‌وضوح قابل‌رؤیت هستند. ابعاد به‌دست‌آمده از نانو الیاف به‌طور تقریبی به قطر ۹۰ nm - ۵۰ اندازه‌گیری شدند. همان‌طور که می‌توان دید سطح نمونه



شکل ۹- تصویر SEM نانو چندسازه با ۱٪ نانو الیاف سلولز



توزیع و پخش مناسب می‌باشند. توزیع و پخش دو مفهوم متفاوت‌اند، نانو ذرات می‌توانند پخش مناسب داشته باشند اما توزیع مناسب نداشته باشند. در این عکس می‌توان هم توزیع و هم پخش مناسب را مشاهده کرد.

شکل (۱۰) نمایی از سطح شکست نمونه حاوی ۳٪ نانو الیاف سلولز را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ذرات نانو الیاف به وضوح قابل‌رؤیت هستند. با توجه به ابعاد مورد بررسی در عکس (۵ میکرومتر) نانو ذرات دارای

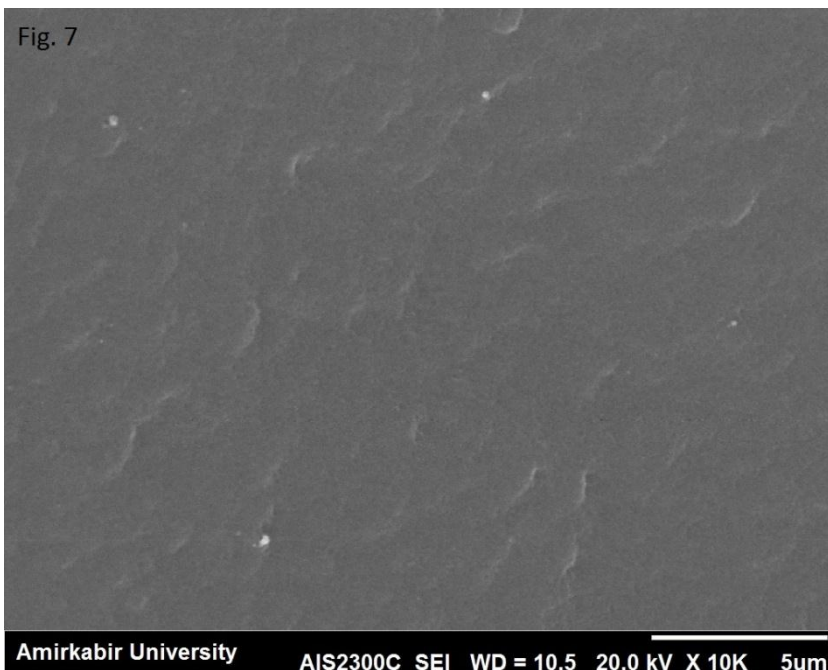


Fig. 7

شکل ۱۰- تصویر SEM نانو چندسازه با ۳٪ نانو الیاف سلولز

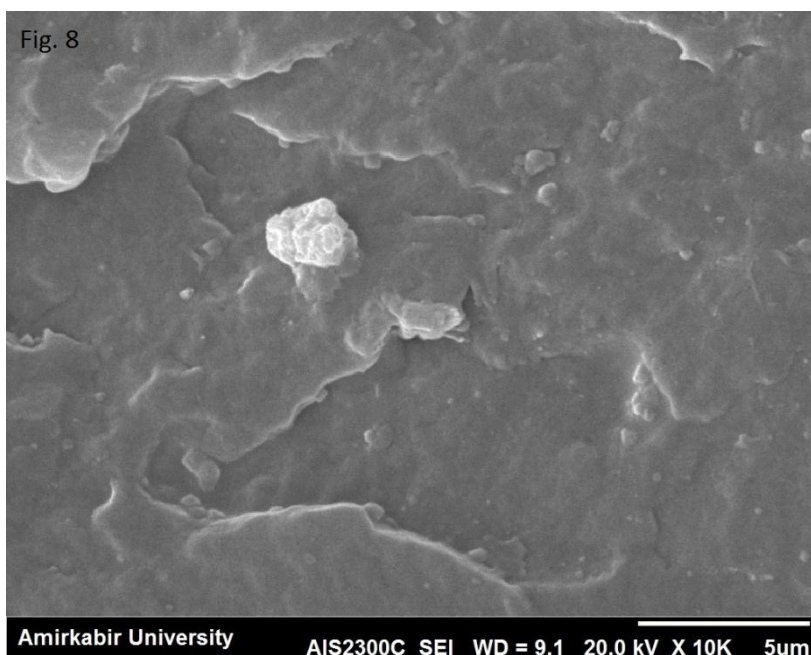


Fig. 8

شکل ۱۱- تصویر SEM نانو چندسازه با ۵٪ نانو الیاف سلولز

زنجیرهای پلیمر در تحمل تنش شرکت می‌کنند. همچنین سطح ویژه (ضریب ظاهری) بالای نانو الیاف نیز می‌تواند در قابلیت تقویت‌کنندگی نانو چندسازه و فاز مشترک چندسازه تأثیرگذار و مؤثر باشد و موجب شود تا سطح مشترک بین دو فاز افزایش یابد. کاهش مدول یانگ و مقاومت به ضربه در نانو چندسازه با ۵٪ نانو الیاف سلولزی را می‌توان به تجمع و تراکم نانو سلولز و تشکیل توده‌های درهم‌رفته نسبت داد که به وضوح در عکس‌های SEM قابل ملاحظه می‌باشند.

Jiang و همکاران (۲۰۰۷) نیز به تحقیقی در مورد اثر توزیع نامتقارن جهت‌گیری الیاف و نسبت ابعاد بر ویژگی‌های الاستیک چندسازه پرداختند و گزارش کردند که جهت‌گیری و توزیع پرکننده نقش مهمی در درک نسبت ابعاد بازی می‌کند. بنابراین ویژگی‌های حقیقی مکانیکی سیستم‌های پرکننده‌دار با توزیع مناسب می‌تواند بسیار متفاوت از آنهایی باشد که توزیع مناسب ندارند. همچنین ویژگی‌های کششی و شفافیت نانو چندسازه‌ها با نسبت ابعادی نانو ویسکر سلولزها افزایش می‌یابد.

### نتیجه‌گیری

Mandal و Chakrabarty (۲۰۱۴) در مطالعه‌ای به بررسی ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی، ریخت‌شناسی نانو چندسازه ساخته شده از پلی وینیل الکل و نانو سلولز باگاس پرداختند. پلی وینیل الکل به صورت اتصالات عرضی و به صورت خطی با نانو سلولز تقویت شد. آنان اعلام کردند که پلی وینیل الکل با اتصالات عرضی با ۵٪ و پلی وینیل الکل خطی با ۷/۵٪ نانو سلولز بالاترین میزان مقاومت کششی را نشان دادند.

Pracella و همکاران (۲۰۱۴) به گزارش روش جدیدی برای آماده‌سازی نانو چندسازه زیستی بر پایه پلی وینیل استات و شامل نانوکریستالین سلولز پرداختند. آنان برای بهبود فاز مشترک و پخش نانو سلولز، پلی وینیل استات و نانوکریستالین سلولز را به وسیله گلیسیدیل متاآکریلات عامل‌دار کردند و به صورت یک پیش تیمار، نانو سلولز را

شکل (۱۱) نمایی از سطح شکست نمونه حاوی ۵٪ نانو الیاف سلولز را نشان می‌دهد. نکته‌ای که در این عکس بسیار واضح و مشخص است، کلوخه شدن ذرات نانو الیاف می‌باشد که به صورت یک توده بزرگ درآمده و نمایان است. البته این کلوخه‌ها تأثیر خود را در آزمون‌های مختلف از جمله آزمون‌های مکانیکی بسیار نشان داده‌اند.

### بحث

بهبود ویژگی‌های مکانیکی نانو چندسازه‌ها را می‌توان به نسبت ابعادی (aspect ratio)، اثر هسته‌زایی و مدول بالای نانو الیاف سلولزی نسبت داد (Capadona et al., 2009; Hube et al., 2008; Dugan & Mc Hugh, 2007). همچنین در مورد افزایش‌های چشمگیر در ۳٪ نانو الیاف در مقایسه با ۵٪ نیز می‌توان به این نکته اشاره کرد که بیشترین بهبودها در ویژگی‌های چندسازه‌ها زمانی رخ می‌دهد که میزان کافی از پرکننده یا تقویت‌کننده در ماتریس وجود داشته باشد، زیرا می‌تواند یک ساختار پیوسته را تشکیل دهد (Malmstrom and Carlmark, 2012). تمامی خصوصیات مکانیکی چندسازه به خصوصیات فاز تقویت‌کننده وابسته نیست، بلکه به ویژگی‌های چسبندگی و سطح اتصال نیز ارتباط دارد و تغییرات مقاومت چندسازه تقویت‌شده را باید در منطقه بین فازی جستجو کرد. البته با ایجاد اتصال قوی و مناسب در سطح مشترک ماتریس و پرکننده، بجای تمرکز تنش، انتقال بهتر تنش انجام شده و می‌تواند منجر به بهبود مدول کششی و مقاومت به ضربه گردد. تقویت فصل مشترک دو فاز می‌تواند به علت اثر متقابل گروه‌های عاملی ماتریس پباکس و گروه‌های آب‌دوست و جایگاه‌های در دسترس نانو الیاف باشد، در نتیجه درگیری مکانیکی زنجیره‌های ماتریس پباکس با نانو الیاف زیاد شده، همچنین کلوخه شدن و اتصال ذرات نانو الیاف به یکدیگر کمتر صورت می‌گیرد. این اتفاق ممکن است منجر به توزیع و پراکنش مناسب‌تر نانو الیاف در ماتریس گردد که هم مانع از تمرکز تنش و شروع شکست در یک نقطه خاص می‌شود و هم تعداد بیشتری از

سلولز بسیار واضح و مشخص است، کلوخه شدن ذرات نانو سلولز می‌باشد که به صورت یک توده بزرگ درآمده و نمایان است. البته این کلوخه‌ها تأثیر خود را در آزمون‌های مختلف از جمله آزمون‌های مکانیکی بسیار نشان داده‌اند.

سوابق تحقیق درج شده در این مقاله بر روی پلیمرهای محلول در آب بوده است که نشان از اثرات مثبت نانو الیاف در بهبود خواص مختلف نانو چندسازه‌ها داشته است. طبق نتایج به دست آمده از این مطالعه، امکان ساخت نانو چندسازه با ترموپلاستیک الاستومر و نانو الیاف سلولزی وجود دارد و همانند پلیمرهای محلول در آب، خواص مکانیکی نیز با افزایش میزان نانو الیاف (تا ۳٪)، افزایش چشمگیری را در مدول یانگ و مقاومت به ضربه نانو چندسازه‌ها از خود نشان دادند. البته تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی به‌طور کلی پخش و توزیع مناسبی را از نانو الیاف نشان داد. با توجه به نتایج به دست آمده، بهترین ترکیب نانو چندسازه مورد بررسی، نانو چندسازه حاصل از ۹۷٪ پلیمر بپاکس و ۳٪ از نانو الیاف می‌باشد.

### منابع مورد استفاده

- Anglès, MN., Dufresne, A., 2000. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. Structural analysis. *Macromolecules* 33: 8344-8353.
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., Kenny, J.M., 2013. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydrate Polymers* 94: 154-169.
- Capadona, J.R., Shanmuganathan, K., Triftschuh, S., Seidel, S., Rowan, S.J., Weder, C., 2009. Polymer nanocomposites with nanowhiskers isolated from microcrystalline cellulose. *Biomacromolecules* 10:712.
- Capadona, J.R., Van Den Berg, O., Capadona, L.A., Schroeter, M., Rowan, S.J., Tyler, D.J., 2005. High-strength, healable, supramolecular polymer nanocomposites. *National Nanotechnology* 2007;2:765.
- Cheriana, B.M., Leoa, A.L., Souza, S. F., Costab, L.M.M., Olyveirab, G.B., Kottaisamyc, M., Nagarajand, E.R., Thomase, S., 2011. Cellulose nanocomposites with Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for

در امولسیون پلی وینیل استات پخش کردند. سپس خواص ریخت‌شناسی، حرارتی و مکانیکی نانو چندسازه حاوی ۱-۶٪ نانو سلولز را مورد بررسی قرار دادند. آنان گزارش کردند که اضافه کردن ترکیبات عامل‌دار و پیش تیمار کردن اولیه باعث بهبود فاز توزیع (توزیع و پخش نانو سلولز) و ویژگی‌های کششی در مقایسه با نانو چندسازه بدون تیمار شده است.

Lee و همکاران (۲۰۰۹) به بررسی ویژگی‌های نانو چندسازه ساخته شده از نانو سلولز به دست آمده از هیدرولیز اسیدی میکرو کریستالین سلولز در غلظت‌های مختلف اسید برومیک و پلی وینیل الکل پرداختند و خواص مکانیکی آنها را مورد بررسی قرار دادند. آنان اعلام کردند که ویژگی‌های حرارتی و کششی فیلم‌های چندسازه پلی وینیل الکل به‌طور چشمگیری با افزایش میزان نانو سلولز بهبود پیدا کرد.

البته با توجه به نتایج آزمون FT-IR، پیوندهای شیمیایی جدیدی ایجاد نشده است. از این رو احتمال می‌رود اتصال بین نانو الیاف و بپاکس بیشتر از نوع پیوندهای هیدروژنی و اندروالسی باشد؛ بنابراین پیوندهای هیدروژنی شکل گرفته مربوط به N-H و O-H می‌باشد. به طوری که بر روی زنجیره سلولز تعداد زیادی از گروه‌های هیدروکسیل وجود دارد و این گروه‌ها می‌توانند پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی تشکیل دهند. از طرفی دیگر پیوندهای N-H مربوط به پلیمر بپاکس نیز در ترکیب حضور دارند.

بنابراین با بررسی تصاویر SEM، می‌توان سطح همگن و تقریباً یکدستی را در نمونه ۱٪ مشاهده کرد. با توجه به ابعاد مورد بررسی در عکس‌ها (۵ میکرومتر)، نانو ذرات دارای توزیع و پخش مناسب می‌باشند. البته توزیع و پخش دو مفهوم متفاوت‌اند، نانو ذرات می‌توانند پخش مناسب داشته باشند اما توزیع مناسب نداشته باشند. در این عکس‌ها، به‌ویژه در نمونه با ۳٪ نانو سلولز می‌توان هم توزیع و هم پخش مناسب را مشاهده کرد. به‌طور کل در سطح نانو چندسازه‌ها حفره یا فضاهای خالی خاصی دیده نمی‌شود که می‌تواند دلالت بر برهم‌کنش مناسب نانو ذرات و پلیمر داشته باشد؛ اما نکته‌ای که در سطح نمونه حاوی ۵٪ نانو

- Mandal, A., Chakrabarty, D., 2013. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 462-473
- Oksman, K., Mathew, A.P., Bondeson, D., Kvien, I., 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. *Composite Science and Technology*. 66:2776–2784.
- Oksman, K., Sain, M., Wang, B., 2007. Study of Structural Morphology of Hemp Fiber from the Micro to the Nanoscale, *Applied Composite Materials* 14: 89–103.
- Pakzad, A., Simonsen, J., Yassar, R.S., 2012. Gradient of nanomechanical properties in the interphase of cellulose nanocrystal composites, *Composites Science and Technology*. 72: 314–319
- Pracella, M., Minhaz-UI Haque, Md., Puglia, D., 2014. Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bio-nanocomposites by means of reactive functionalization and blending with PVAc, *Polymer* 55: 3720-3728.
- Sliwa, F., Bounia, N, E., Charrier, F., Marin, G., Malet, F., 2012. Mechanical and interfacial properties of wood and bio-based thermoplastic composite, *Composites Science and Technology* 72 : 1733–1740
- Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V., 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends In Food Science And Technology*. 18:84–95.
- medical applications. *Carbohydrate Polymers*. 86(4): 1790–1798.
- Dogan, N., McHugh, T., 2007. Effects of microcrystalline cellulose on functional properties of hydroxy propyl methyl cellulose microcomposite films. *Journal of Food Science* 72:E016–22.
- Fakirov S. 2005. Handbook of condensation thermoplastic elastomer. Wiley, USA, 643p.
- Hubbe, MA., Rojas, O.J., Lucia, L.A., Sain, M., 2008. Cellulosic nanocomposites: a review. *Bioresources* 3:929–80.
- Jiang, B., Liu, C., Zhang, C., Wang, B., Wang, Z., 2007. The effect of non-symmetric distribution of fiber orientation and aspect ratio on elastic properties of composites. *Composites Part B Engineering* 38:24–34.
- Kvien, I., Oksman, K., 2007. Orientation of cellulose nanowhiskers in poly(vinyl alcohol). *Applied Physics A* 87:641–3.
- Kumar, A., Negi, Y.S., Choudhary, V., Bhardwaj, N.K., 2014. Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*. 2: 1-8.
- Lee, S.U., Jang Mohan, D., Doh, G-H., Lee, S., Ok Han, S., 2009. Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading, *Fibers and Polymers* 10: 77-82.
- Malmstrom, E., Carlmark, A., 2012. Controlled grafting of cellulose fibers—an outlook beyond paper and cardboard. *Polymer Chemistry* 3:1702–13.

## **Investigation on the possibility of making a nano composite containing pebax and nanocellulose**

**H. Ziaei-tabari<sup>1</sup>, H. Khademieslam<sup>2\*</sup>, B. Bazyar<sup>3</sup> and A.H. Hemmasi<sup>2</sup>**

1-Ph.D., Student, Department of Wood and Paper science, Science and research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2\*-Corresponding Author, Associated professor, Department of Wood and Paper science, Science and research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran, E-mail: hkhademieslam@gmail.com

2-Associated professor, Department of Wood and Paper science, Science and research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

3-Assistant professor, Department of Wood and Paper science, Science and research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: Jan., 2015

Accepted: Jan., 2016

### **Abstract**

A new kind of thermoplastic elastomer nano composite reinforced with nano cellulose fibers is reported. The first aim of this investigation was to study the interaction and dispersion of nano cellulose fiber into Pebax matrix. This copolymer is Polyether – b – Amide thermoplastic elastomer which is synthesized from renewable resources, and its hydrophilic character allows it to interact with nano cellulose. The interaction and reinforcement effect of nano cellulose at 3 levels of nano cellulose (1%, 3% and 5%) were examined by Scanning electron microscopes (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Mechanical tests (young module, elongation at break and impact resistance). The results achieved from these tests were indicating appropriate effects of nano cellulose fibers for the strong interaction and close contact with polyamide phase of Pebax polymer which caused high mechanical properties (at 3% of nano cellulose) in nano composites. The young module and impact resistance of nano composite were significantly increased.

**Key words:** Thermoplastic elastomer, nanocellulose fiber, nanocomposite.