

مقایسه خواص مکانیکی آمیخته‌های پلی پروپیلن/نشاسته تقویت شده با نانو و میکروالیاف سلولزی

آسیه خزینی^{۱*}، تقی طبرسا^۲، علیرضا شاکری^۳

۱. دانشجوی دکتری صنایع چوب و کاغذ دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲. استاد صنایع چوب و کاغذ دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳. دانشیار دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۱۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۲۳

چکیده

با توجه به گسترش و توسعه کاربرد کامپوزیت‌های زیست‌سازگار در بخش‌های گوناگون مانند صنعت بسته‌بندی و نیز ظروف یک‌بار مصرف، توجه به روش‌های بهبود ویژگی‌های مکانیکی ضروری به نظر می‌رسد. هدف این تحقیق، ساخت بیوکامپوزیت با مخلوط پلی پروپیلن به عنوان ماده زمینه، نشاسته به عنوان پرکننده و نانو و میکروالیاف سلولزی به عنوان تقویت کننده است. برای این تحقیق، پلی پروپیلن به عنوان ماده زمینه، نشاسته به عنوان پرکننده در دو سطح (۳۰ و ۴۰ درصد) و نانوالیاف سلولزی در سه سطح (۰، ۱ و ۲ درصد) و میکروالیاف سلولزی در سه سطح (۰، ۵ و ۱۰ درصد) به عنوان فاز تقویت کننده استفاده شد. همچنین از پلی پروپیلن مالیک دار شده، به عنوان ماده سازگار کننده و از گلیسرول به عنوان نرم کننده استفاده شد. اختلاط مواد لازم برای هر تیمار در اکسترودر دو ماردونه همسوگرد انجام گرفت تا ضمن تولید نشاسته ترموپلاستیک، نانوالیاف سلولز در ماده زمینه نیز پخش شود. سپس گرانول‌های به دست آمده از اکسترودر به دستگاه تزریق منتقل شد تا نمونه‌های آزمون به دست آید. به منظور بررسی ساختار مورفولوژی نمونه‌ها تصاویر میکروسکوپی تهیه شد. نتایج آزمون‌ها با استفاده از طرح فاکتوریل در قالب بلوک‌های کاملاً تصادفی و میانگین‌های به دست آمده از طریق آزمون دانکن تجزیه و تحلیل شد. نتایج نشان داد که افزودن نانو و میکروالیاف سلولز موجب افزایش مقاومت خمشی و کششی نمونه‌های آزمون می‌شود و نمونه‌های ساخته شده با ۳۰ درصد نشاسته و ۲ درصد نانوالیاف سلولز بیشترین مقاومت خمشی و کششی را دارند.

واژه‌های کلیدی: پلی پروپیلن، خواص مکانیکی، میکروالیاف سلولز، نانو الیاف سلولز، نشاسته.

مقدمه

به پلیمرهای طبیعی و سازگار با محیط زیست را افزایش داده است [۱]. سه راه عمده برای مقابله با این مسئله وجود دارد: ۱. بهره‌گیری از پلیمرهایی که زنجیر اصلی آنها ذاتاً زیست تخریب پذیرند؛ ۲. اختلاط پلیمرها با مواد زیست تخریب پذیر؛ ۳. طراحی و سنتز کوپلیمرهایی که در ساختار شیمیایی آنها واحدهای زیست تخریب پذیر وجود دارد [۲].

از آنجا که بیشتر محصولات پلیمری، مانند محصولات

مصرف و به کارگیری پلیمرهای سنتزی، ضمن برخورداری از کاربردهای فراوان به خصوص در چند دهه اخیر، به دلیل تنوع فراوان و خواص ویژه، افزایش چشمگیری داشته است. مشکلات زیست محیطی به علت مصرف بیش از اندازه پلاستیک‌های بر پایه مواد نفتی، علاقه مندی و توجه

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۸۵۹۸۱۰۶

Email: Asieh.khozeini@gmail.com

از نبود چسبندگی مناسب دارد [۵]. Afiukwa و Ogah (۲۰۱۲)، اثرهای اختلاط نشاسته بر خواص مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری پلی‌پروپیلن را بررسی کردند. مشاهده‌ها نشان داد که مقاومت کششی کاهش و زیست‌تخریب‌پذیری افزایش داشته است [۶]. Yang lee و همکاران (۲۰۱۴) در خصوص استفاده از نانوسلولز به‌عنوان تقویت‌کننده در ماده زمینه پلیمری کامپوزیت‌ها تحقیقاتی انجام دادند. این تحقیق مروری در خصوص نانوسلولزهای مختلف استفاده‌شده به‌عنوان تقویت‌کننده در ماتریس‌های پلیمری گوناگون و تشریح پتانسیل نانوسلولزها به‌عنوان تقویت‌کننده، برای تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری با کارایی زیاد و قابل بازیافت بود [۷]. Abdul Amer و Qasim Saeed (۲۰۱۵) در تحقیقی تخریب‌پذیری نشاسته مخلوط با درصدهای مختلف پلی‌پروپیلن را بررسی کردند. مشاهده‌های آنها نشان داد که استحکام کششی کامپوزیت‌ها با افزایش درصد نشاسته در ترکیب کاهش می‌یابد و کاهش وزن نمونه‌ها افزایش می‌یابد [۸]. Akpeji و Odula (۲۰۱۵)، نسبت‌های وزنی مختلفی از نشاسته و پلی‌پروپیلن را با هم مخلوط کرده و خواص رئولوژیکی و مکانیکی کامپوزیت‌های ساخته‌شده را بررسی کردند. مشاهده‌ها نشان داد که شاخص مذاب با افزایش نشاسته به‌طور خطی کاهش یافت. حضور نشاسته در پلی‌پروپیلن اثرهای مثبتی بر مدول خمشی و مقاومت به ضربه داشت، ولی اثر آن بر مقاومت کششی منفی بود [۹].

Oksman و همکاران (۲۰۱۶) پیشرفت‌های اخیر در فرایندپذیری نانوکامپوزیت‌های سلولزی را بررسی کردند. روش‌های مهم مانند نانوکامپوزیت‌های سلولزی که به‌طور جزئی حل شده‌اند، فوم‌های نانوکامپوزیت تقویت‌شده با نانوسلولز و همچنین فیبرهای طویل نیز مورد توجه قرار گرفته است. پژوهش در زمینه نانوکامپوزیت‌های سلولزی و تولید آن در طی ۱۰ سال اخیر به‌سرعت در حال افزایش است و تکنیک‌ها از ریخته‌گری ساده به روش‌های پیشرفته‌تر

بسته‌بندی و بطری، از منابع نفتی تجدیدناپذیر مشتق شده‌اند، افزودن مواد طبیعی مانند نشاسته به پلاستیک‌ها در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. نشاسته همچنین می‌تواند با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیری مثل پلی‌لاکتیک اسید (PLA) مخلوط شود و هزینه مواد را کاهش دهد. در موارد اختلاط با پلیمرهای نفتی، افزودن نشاسته وابستگی به منابع تجدیدناپذیر را نیز کاهش می‌دهد [۳].

با حرکت از ابعاد ماکروسکوپی به میکروسکوپی و نانو، ویژگی‌های ماده اعم از فیزیکی و مکانیکی بهبود می‌یابد. این نانومواد قابلیت بهبود کیفیت زندگی و همچنین افزایش رقابت‌پذیری محصولات مختلف را دارند. یکی از این نانومواد که برخلاف نانومواد مصنوعی مانند نانولوله‌های کربنی و شیشه‌ای، سازگار با محیط زیست است، نانوفیبریل‌های سلولزی است. در کنار رفع نگرانی‌های زیست‌محیطی، استفاده از نانوذرات سلولزی به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها، مزایای زیادی نسبت به دیگر مواد دارد. شماری از این ویژگی‌ها: مقاومت و سختی زیاد، شفافیت، زیست‌تخریب‌پذیر بودن، سطح ویژه وسیع، ضریب ظاهری زیاد، دسترس‌پذیری زیاد، انعطاف‌پذیری زیاد، خواص مکانیکی/دینامیکی زیاد، خواص حرارتی و الکتریکی بهتر، چگالی کم، مصرف انرژی اندک، سایدگی به نسبت کم در طی فرایند و سطح به نسبت فعال است [۴].

Wang و Sain (۲۰۰۷) کامپوزیت تقویت‌شده با نانوالیاف سلولزی با بستر PE و PP را ساختند. در تحقیق آنان، نانوالیاف به‌طور مستقیم به PE و PP با استفاده از مخلوط‌کن بارابندر و به‌کمک اتیلن اکریلیک الیگومر به‌عنوان پراکنش‌گر اضافه شد. این بررسی نشان داد که استفاده از پراکنش‌گر، پراکنش الیاف در فاز پلیمری را بهبود می‌بخشد و ویژگی‌های مکانیکی را نسبت به بستر خالص تقویت می‌کند. برخی حفره‌ها در بستر PP و همچنین شکاف‌هایی بین الیاف و بستر پلیمری مشاهده شد که نشان

میکروالیاف سلولز (سفید با قطر الیاف $60-8 \mu\text{m}$) در سه سطح ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد، تولید شرکت نانونوین پلیمر به‌عنوان ماده تقویت‌کننده و مالیک‌انیدرید پیوندشده با پلی‌پروپیلن صنعتی (MAPP) با شاخص جریان مذاب $28 \text{gr}/10 \text{min}$ ، تولید شرکت کیمیا بسپار آسیا به‌نسبت ۴ درصد وزن خشک پلی‌پروپیلن به‌عنوان سازگارکننده استفاده شد.

آماده‌سازی مواد

آماده‌سازی نشاسته

پودر نشاسته ذرت به‌مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای 2 ± 103 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا رطوبت آن به‌طور کامل خارج شود و سپس درون کیسه‌های پلاستیکی دوجداره ذخیره شد.

آماده‌سازی نانوالیاف/ میکروالیاف سلولز

ابتدا نشاسته در آب حل شده و به‌مدت ۵ دقیقه به‌صورت دستی هم زده شد تا محلول یکنواختی به‌دست آید. سپس نانو/ میکروالیاف سلولز براساس تیمارهای تعریف‌شده وزن شده و به محلول نشاسته اضافه شد و اختلاط به‌مدت ۲۰ دقیقه با مخلوط‌کن انجام گرفت. بعد از اختلاط کامل نشاسته و نانو/ میکروالیاف سلولز، برای تبخیر آب اضافی، مخلوط حاصل در ظرف‌های پهنی که سطح گسترده‌ای داشتند ریخته شد و ۴۸ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. سپس برای خروج کامل رطوبت سیستم، مخلوط در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. خروج کامل آب از طریق محاسبه مقدار آب سیستم و وزن کردن مداوم تا رسیدن به وزن ثابت کنترل شد.

تهیه بیوکامپوزیت پلی‌پروپیلن - نشاسته

ترموپلاستیک/نانو/ میکروالیاف سلولزی

به‌منظور تهیه بیوکامپوزیت پلی‌پروپیلن - نشاسته ترموپلاستیک/نانو/ میکروالیاف سلولزی، مخلوط نشاسته و

توسعه یافته است [۱۰]. Hietala و Oksman (۲۰۱۸) استفاده از الیاف سلولزی گلوله‌ای در اکسترودر دو ماردونه برای تولید بیوکامپوزیت را بررسی کردند. هدف آنان در این تحقیق این بود که دریابند آیا پراکندگی الیاف را می‌توان با افزودن روان‌کننده به آنها یا با استفاده از گلوله‌هایی از الیاف که برای کاهش اتصال‌های هیدروژنی، به‌طور کامل خشک نشده‌اند بهبود بخشید. آنها دریافتند که پراکندگی و استحکام کامپوزیت‌ها با افزودن روان‌کننده بهبود می‌یابد، ولی رطوبت بر این ویژگی‌ها اثر منفی دارد [۱۱].

با اینکه نشاسته به‌عنوان پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر، مشکلات زیست‌محیطی را کاهش می‌دهد، کامپوزیت‌های تهیه‌شده از آن مقاومت مکانیکی ضعیفی دارند که یکی از راه‌های رفع این محدودیت، استفاده از نانو و میکروالیاف سلولز به‌عنوان تقویت‌کننده است.

هدف این تحقیق، ساخت بیوکامپوزیت با مخلوط پلی‌پروپیلن و نشاسته به‌عنوان ماده زمینه و بهبود خواص مکانیکی با نانو و میکروالیاف سلولزی به‌عنوان تقویت‌کننده است که در ادامه، خواص مکانیکی چندسازه در نسبت‌های مختلف اختلاط پلی‌پروپیلن و نشاسته اندازه‌گیری می‌شود.

مواد و روش‌ها

در این بررسی، از هوموپلی‌پروپیلن با نام تجاری Z30S از تولیدات شرکت پتروشیمی اراک با شاخص جریان مذاب $28 \text{gr}/10 \text{min}$ و چگالی $0.9 \text{g}/\text{cm}^3$ به‌عنوان ماده پلیمری، نشاسته ذرت (به‌صورت پودر سفید با چگالی $1.5-0.62$) تولید شرکت گلوگزان قزوین در دو سطح ۳۰ و ۴۰ درصد به‌عنوان پرکننده، گلیسرول محصول شرکت دوکسان کره جنوبی (بی‌رنگ با درجه خلوص ۹۹ درصد و چگالی $1.261 \text{g}/\text{cm}^3$) با ۳۰ درصد وزن نشاسته خشک به‌عنوان نرم‌کننده، نانوالیاف سلولزی (سفید با قطر الیاف $100-5$ nm) در سه سطح ۱، ۲ و ۳ درصد و

نمونه‌های آزمونی توسط دستگاه تزریق مدل EM۸۰ پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران تهیه شد. حداکثر دمای دستگاه مذکور ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، فشار سیستم psi ۱۸۰۰ و سرعت ماردون rpm ۸۰ بود. برای این بررسی ۱۰ تیمار در نظر گرفته شد که از هر کدام سه نمونه ساخته شد.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته فرآورده بیوکامپوزیت ساخته شده از طریق آزمون خمش ۳ نقطه، با اعمال بار در وسط دهانه بر اساس دستورالعمل ذکر شده در استاندارد ASTM D 790 اندازه‌گیری شد. نمونه‌های آزمونی، قطعات مستطیل شکل با ابعاد $۱۲۷ \times ۱۲/۷ \times ۳/۲$ میلی‌متر بودند. با توجه به ابعاد نمونه، مقدار نیرو و جابه‌جایی متناظر در «نقطه تسلیم» و «نقطه حد تناسب»، مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته در خمش محاسبه شدند.

مقاومت کششی بیوکامپوزیت‌ها مطابق با استاندارد ASTM D 638 انجام پذیرفت. شایان ذکر است که براساس استاندارد یادشده، سرعت بارگذاری توسط فک‌های کشش ماشین، ۵ میلی‌متر در دقیقه تنظیم شد. دستگاه استفاده شده، ماشین تست اینسترون مدل ۴۴۸۶ بود. در این آزمایش، اعمال بار تا مرحله شکست کامل نمونه‌ها انجام پذیرفت.

نانو/میکروالیاف سلولزی حاصل از مرحله قبل با توجه به تیمارهای تعریف شده در جدول ۱ با نسبت وزنی ۷۰ به ۳۰ با گلیسرول مخلوط شده و به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند و سپس برای انجام گرفتن فرایند ترموپلاستیک شدن نشاسته به اکسترودر منتقل شدند. در اکسترودر بر اثر اعمال نیروهای برشی توسط ماردون‌ها و نیز وجود گرما، در حضور گلیسرول، نشاسته ترموپلاستیک تولید می‌شود. دمای مناطق گرمایی اکسترودر به ترتیب ۸۰، ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۱۵، ۱۲۰ و ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد و دور الکتروموتور rpm ۸۰ در نظر گرفته شد. اکسترودر استفاده شده از نوع دو مارپیچ همسوگرد با نام ZSK25 واقع در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران بود. نشاسته ترموپلاستیک به صورت نوار لوله‌ای پیوسته از اکسترودر خارج و سپس در دستگاه خردکن گرانول تبدیل شد. گرانول‌ها در آن خشک شدند. در ادامه ابتدا گرانول‌های نشاسته ترموپلاستیک با پلی‌پروپیلن و سازگارکننده (مالئیک انیدرید پیوندیافته با پلی‌پروپیلن) به مدت ۱۰ دقیقه به صورت دستی مخلوط شده و برای ادامه روند اختلاط و پخش بهتر نانو/ میکروالیاف سلولز در مخلوط مواد، به اکسترودر منتقل شدند و اختلاط کامل انجام گرفت و گرانول‌های پلی‌پروپیلن- نشاسته ترموپلاستیک/نانو/ میکروالیاف سلولزی تهیه شد.

جدول ۱. تیمارهای در نظر گرفته شده برای ساخت نمونه‌ها

شماره تیمار	نشاسته گرمانرم (درصد)	پلی پروپیلن (درصد)	MAPP (درصد)	نانوالیاف سلولز (درصد)	میکروالیاف سلولز (درصد)
۱	۳۰	۶۶	۴	۰	۰
۲	۴۰	۵۶	۴	۰	۰
۳	۲۹	۶۶	۴	۱	۰
۴	۲۸	۶۶	۴	۲	۰
۵	۳۹	۵۶	۴	۱	۰
۶	۳۸	۵۶	۴	۲	۰
۷	۲۵	۶۶	۴	۰	۵
۸	۲۰	۶۶	۴	۰	۱۰
۹	۳۵	۵۶	۴	۰	۵
۱۰	۳۰	۵۶	۴	۰	۱۰

تجزیه و تحلیل آماری

نتایج با استفاده از آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی توسط نرم‌افزار SPSS18 تجزیه و تحلیل شد. در نهایت، مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن صورت گرفت.

نتایج و بحث

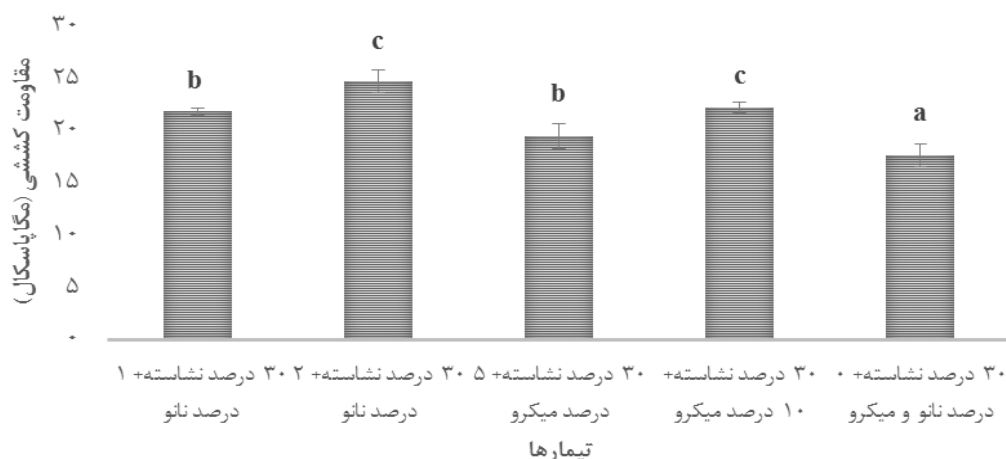
افزودن نانو و میکروالیاف سلولزی به ترکیب نشاسته-پلی‌پروپیلن، مدول گسیختگی، مدول الاستیسیته و مقاومت خمشی را افزایش داد. بیشترین مقاومت‌ها در نمونه‌های ساخته‌شده با ۳۰ درصد نشاسته و ۲ درصد نانوالیاف سلولز مشاهده شد. نمونه‌های ساخته‌شده با ۴۰ درصد نشاسته و ۰ درصد میکرو یا نانوالیاف سلولز، کمترین مقاومت‌ها را داشتند. نتایج تجزیه واریانس (جدول ۲) نشان داد که اثر سطوح مختلف نشاسته، نانو و میکروالیاف سلولز بر مقاومت کششی نمونه‌های آزمونی در سطح اطمینان ۹۹ درصد معنی‌دار بود، ولی اثر متقابل درصد نشاسته و درصد مواد تقویت‌کننده معنی‌دار نبود. گروه‌بندی دانکن میانگین‌ها،

تیمارها را در سه دسته طبقه‌بندی کرد. طبق این گروه‌بندی، به ترتیب نمونه‌های کنترل در گروه a، نمونه‌های ساخته‌شده با ۱ درصد نانو و ۵ درصد میکروالیاف سلولز در گروه b و نمونه‌های ساخته‌شده با ۲ درصد نانو و ۱۰ درصد میکروالیاف سلولز در گروه c قرار گرفتند (شکل‌های ۱ و ۲). نتایج تجزیه واریانس در خصوص اثر سطوح مختلف نشاسته، نانو و میکروالیاف سلولز بر مدول الاستیسیته و مدول گسیختگی نمونه‌های آزمونی در سطح اطمینان ۹۹ درصد معنی‌دار بود. همچنین اثر متقابل درصد نشاسته و درصد میکروالیاف سلولز بر مدول گسیختگی نیز در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار بود، اما اثر متقابل درصد نشاسته و درصد نانوالیاف سلولز معنی‌دار نبود. گروه‌بندی دانکن میانگین‌ها، تیمارها را در سه دسته طبقه‌بندی کرد. براساس این گروه‌بندی، به ترتیب نمونه‌های کنترل در گروه a، نمونه‌های ساخته‌شده با ۱ درصد نانو و ۱۰ درصد میکروالیاف سلولز در گروه b و نمونه‌های ساخته‌شده با ۲ درصد نانو و ۵ درصد میکروالیاف سلولز در گروه c قرار گرفتند (شکل‌های ۳ تا ۶).

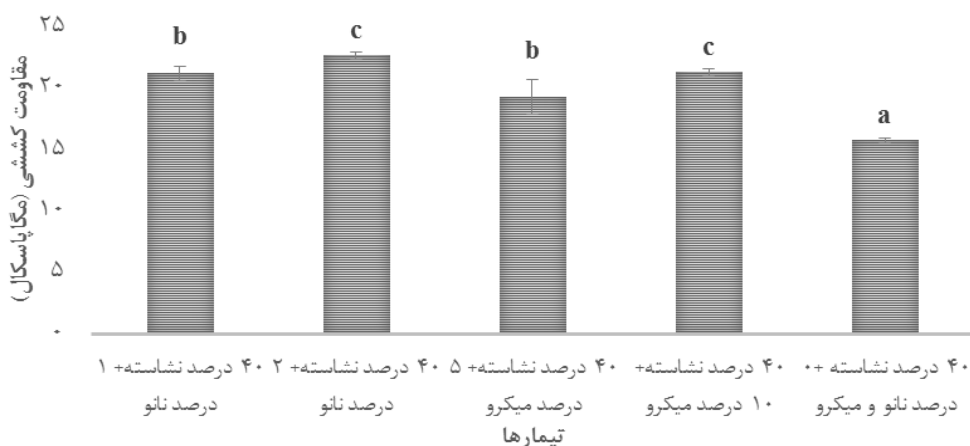
جدول ۲. تجزیه واریانس اثر سطوح مختلف نشاسته و نانو/میکروالیاف سلولز بر خواص مکانیکی نمونه‌های آزمون

عامل‌های اندازه‌گیری	منبع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	شاخص معنی‌داری
مدول گسیختگی	نشاسته	۱	۱۶۰/۱۶۷	۱۰/۹۴۵	* /۰.۰۴
	نانوالیاف سلولز	۲	۲۱۶۱/۰۵۶	۱۴۷/۶۸۰	* /۰.۰۰۰
	میکروالیاف سلولز	۲	۷۷۱/۵۰۰	۵۲/۷۳۲	* /۰.۰۰۰
	نشاسته*نانوالیاف سلولز	۲	۳۵/۱۶۷	۲/۴۰۳	۰/۱۱۶
	نشاسته*میکروالیاف سلولز	۲	۶۹/۵۰۰	۴/۷۴۹	** /۰.۰۲۱
	خطای آزمایش	۲۰			
مدول الاستیسیته	نشاسته	۱	۳۳۵۸۳۰/۰۴۲	۲۷/۵۲۱	* /۰.۰۰۰
	نانوالیاف سلولز	۲	۳۲۵۳۱۹۰/۸۸۹	۲۶۶/۵۹۸	* /۰.۰۰۰
	میکروالیاف سلولز	۲	۵۵۷۵۹۷/۳۸۹	۴۵/۶۹۵	* /۰.۰۰۰
	نشاسته*نانوالیاف سلولز	۲	۲۶۴۷۴/۸۸۹	۲/۱۷۰	۰/۱۴۰
	نشاسته*میکروالیاف سلولز	۲	۳۳۵۳۳/۳۸۹	۲/۷۴۸	۰/۰۸۸
	خطای آزمایش	۲۰			
مقاومت کششی	نشاسته	۱	۶/۰۲۰	۹/۰۲۵	* /۰.۰۰۷
	نانوالیاف سلولز	۲	۷۷/۱۸۲	۱۱۵/۷۱۲	* /۰.۰۰۰
	میکروالیاف سلولز	۲	۳۸/۴۴۹	۵۷/۶۴۳	* /۰.۰۰۰
	نشاسته*نانوالیاف سلولز	۲	۰/۹۶۰	۱/۴۳۹	۰/۲۶۱
	نشاسته*میکروالیاف سلولز	۲	۱/۱۱۵	۱/۶۷۱	۰/۲۱۳
	خطای آزمایش	۲۰			

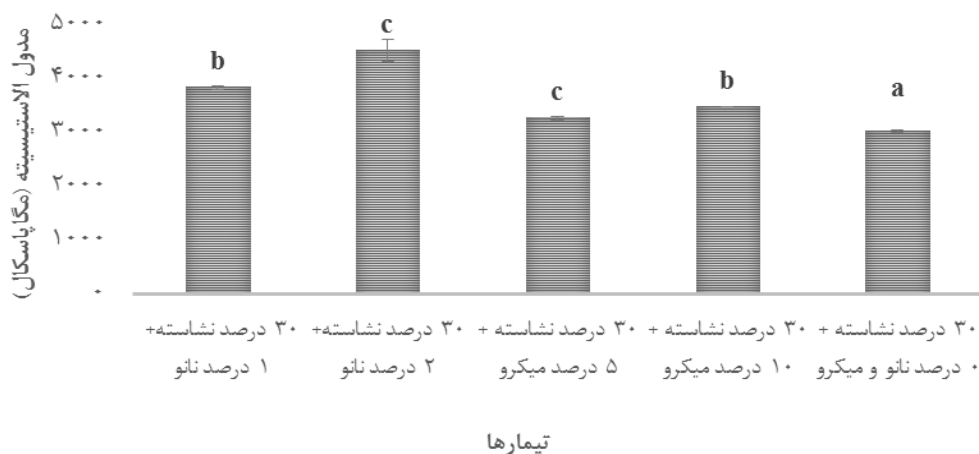
* معنی‌داری در سطح ۹۹ درصد، ** معنی‌داری در سطح ۹۵ درصد



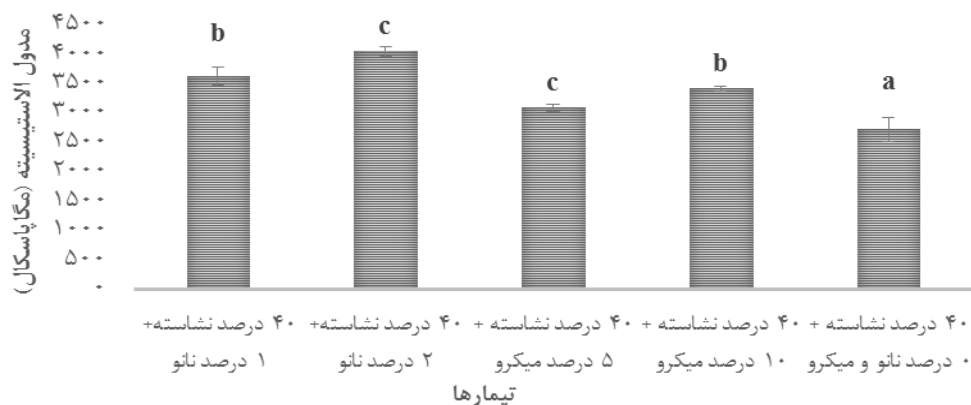
شکل ۱. تأثیر نانو و میکروالیاف سلولزی بر مقاومت کششی نمونه‌های ساخته شده با ۳۰ درصد نشاسته (حروف لاتین متفاوت روی ستون‌ها، نشان دهنده گروه‌بندی دانکن و وجود اختلاف معنی دار بین تیمارهاست)



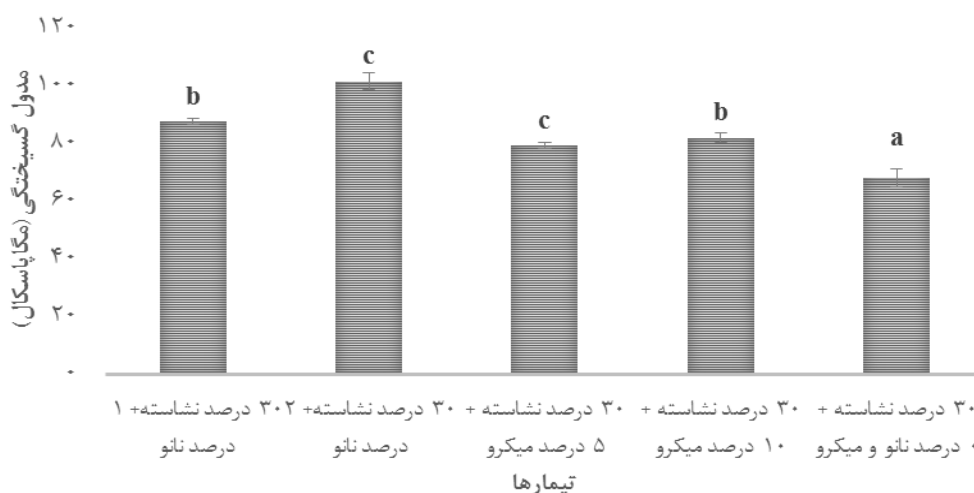
شکل ۲. تأثیر نانو و میکروالیاف سلولزی بر مقاومت کششی نمونه‌های ساخته شده با ۴۰ درصد نشاسته (حروف لاتین متفاوت روی ستون‌ها، نشان دهنده گروه‌بندی دانکن و وجود اختلاف معنی دار بین تیمارهاست)



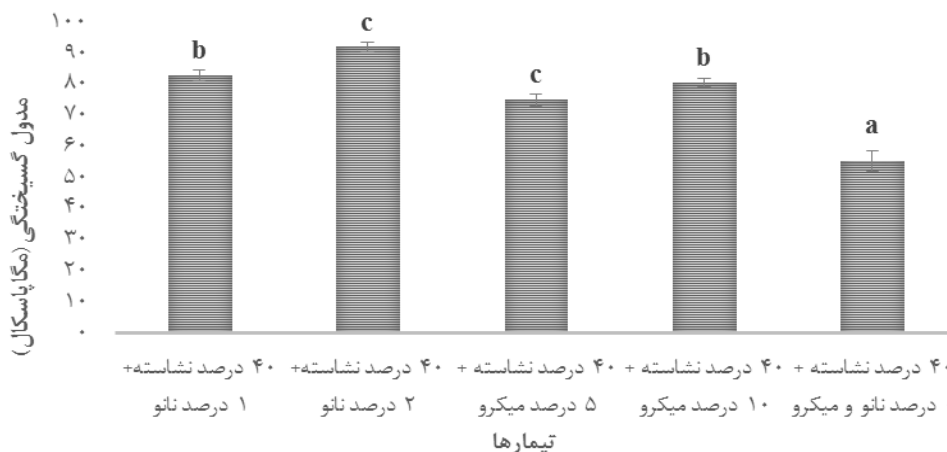
شکل ۳. تأثیر نانو و میکروالیاف سلولزی بر مدول الاستیسیته نمونه‌های ساخته شده با ۳۰ درصد نشاسته (حروف لاتین متفاوت روی ستون‌ها نشان دهنده گروه‌بندی دانکن و وجود اختلاف معنی دار بین تیمارهاست)



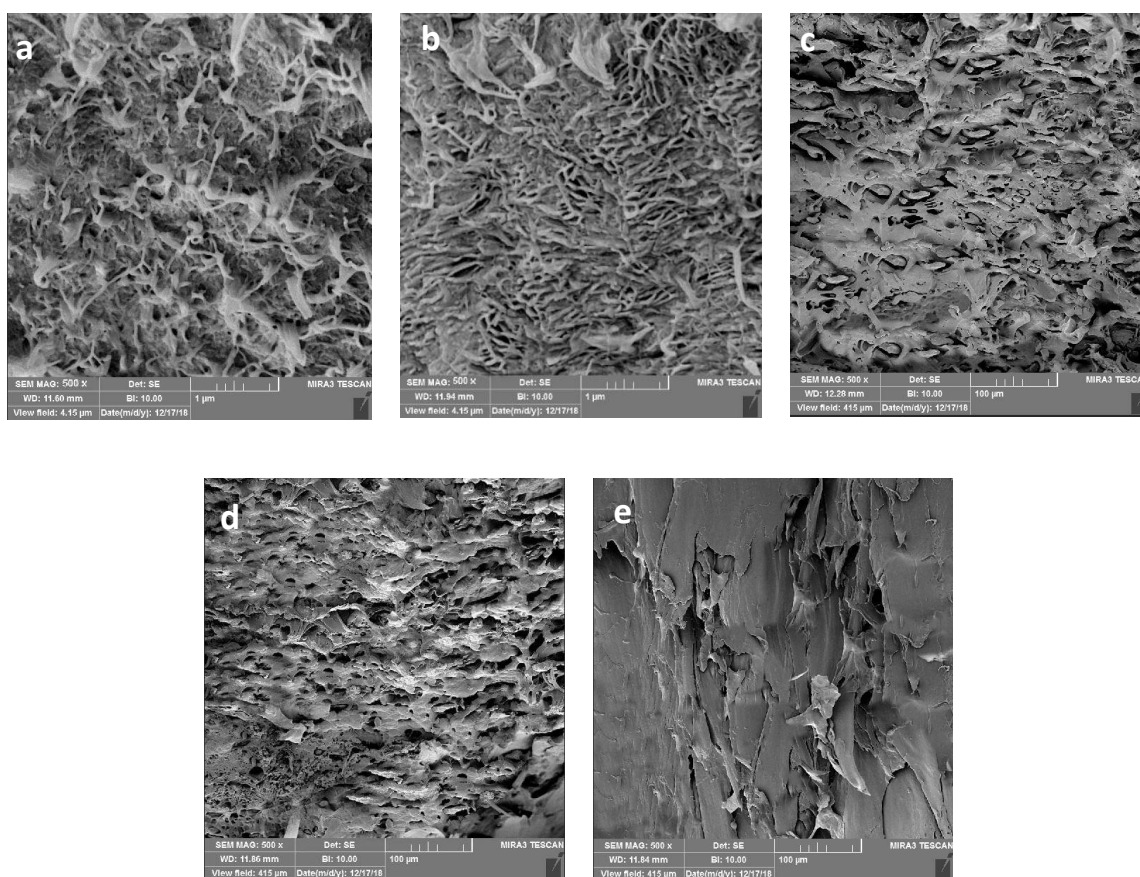
شکل ۴. تأثیر نانو و میکروالیاف سلولزی بر مدول الاستیسیته نمونه‌های ساخته‌شده با ۴۰ درصد نشاسته (حروف لاتین متفاوت روی ستون‌ها نشان‌دهنده گروه‌بندی دانکن و وجود اختلاف معنی‌دار بین تیمارهاست)



شکل ۵. تأثیر نانو و میکروالیاف سلولزی بر مدول گسیختگی نمونه‌های ساخته‌شده با ۳۰ درصد نشاسته (حروف لاتین متفاوت روی ستون‌ها نشان‌دهنده گروه‌بندی دانکن و وجود اختلاف معنی‌دار بین تیمارهاست)



شکل ۶. تأثیر نانو و میکروالیاف سلولزی بر مدول گسیختگی نمونه‌های ساخته‌شده با ۴۰ درصد نشاسته (حروف لاتین متفاوت روی ستون‌ها نشان‌دهنده گروه‌بندی دانکن و وجود اختلاف معنی‌دار بین تیمارهاست)



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ پویش الکترونی گسیل میدان آمیزه‌ها (a و b به ترتیب تقویت‌شده با ۵ و ۱۰ درصد میکروالیاف سلولز، c و d به ترتیب تقویت‌شده با ۱ و ۲ درصد نانوالیاف سلولز، e با ۰ درصد تقویت‌کننده)

طرفی نیز ترکیب نشاسته در ماده زمینه‌های پلیمری غیرقطبی به سبب چسبندگی ضعیف بین اجزا چالش برانگیز است و موجب اتصال ضعیف در بین فازها می‌شود. از این رو استفاده از مواد جفت‌کننده می‌تواند به این موضوع کمک کند. مواد جفت‌کننده در هر دو فاز وارد عمل می‌شوند تا چسبندگی خوبی بین نشاسته و پلیمر ایجاد کنند. در طی اتصال، مالئیک‌انیدرید با گروه‌های هیدروکسیل در نشاسته و سلولز ترکیب می‌شود و از طرف دیگر با ماده زمینه پلیمری پیوند کووالانسی کربن-کربن ایجاد می‌کند و به این ترتیب چسبندگی را بهبود می‌بخشد [۱۱]. دلیل اصلی استفاده از الیاف سلولزی در کامپوزیت‌ها، سختی و مقاومت زیاد کریستال‌های سلولز است. میکرو و نانوالیاف موجب انتقال تنش بهتر در کامپوزیت‌ها می‌شوند. این مورد را می‌توان به پتانسیل زیاد تقویت‌کنندگی الیاف سلولز و به ویژه ایجاد سطح

در تصاویر نشان داده شده (شکل ۷) نانو و میکروالیاف سلولز به صورت رشته‌هایی در ماده زمینه دیده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌های تقویت‌شده با نانو یا میکروالیاف سلولز (a، b، c و d) در مقایسه با نمونه‌هایی که با نانو/ میکروالیاف سلولزی تقویت نشده‌اند (e)، دارای سطح شکست نامنظم‌تر و یکنواختی کمترند. افزایش زبری سطح نشان‌دهنده انتقال بهتر تنش از ماده زمینه به نانو/ میکروالیاف سلولز است [۷].

توزیع یکنواخت موادیگنوسلولزی در ماده زمینه پلیمری، ماهیت ماده زمینه پلیمری، توزیع و پراکندگی پرکننده‌های زیستی و سازگاری ماده زمینه و پرکننده بر خواص مکانیکی تأثیرگذار است. مقاومت‌های مکانیکی نشاسته بسیار کم است و نتایج نشان می‌دهد که افزایش نشاسته، مقاومت‌های پلی‌پروپیلن را با تضعیف سختی آن کاهش می‌دهد [۶]. از

تقویت‌شده با نانو و میکروالیاف سلولزی تهیه شد و استفاده از سطوح مختلف نانو و میکروالیاف سلولزی موجب بروز تغییرات مشخص و معنی‌دار در مقاومت‌های مکانیکی شد. همچنین مشاهده‌ها نشان داد که با افزایش نشاسته (از ۳۰ به ۴۰ درصد) در نسبت‌های مشابه نانو و میکروالیاف سلولزی، مقاومت‌ها کاهش یافت. بیشترین مقاومت‌ها در نمونه‌های ساخته‌شده با ۳۰ درصد نشاسته و ۲ درصد نانوالیاف سلولزی مشاهده شد. می‌توان گفت سازگاری شیمیایی و ساختاری نشاسته و الیاف سلولزی طبیعی وقتی به‌عنوان تقویت‌کننده به‌کار می‌روند، به‌علت برهم‌کنش مناسب موجب بهبود خواص مکانیکی و کارایی بهتر نانویوکامپوزیت‌ها می‌شود. افزودن نانو/ میکروالیاف سلولز با ایجاد سطح مشترک خوب بین فازها و ایجاد پیوند هیدروژنی قوی با نشاسته، موجب تغییر خواص می‌شود. کارایی پلیمرها ارتباط نزدیکی با حرکت ماکرومولکول‌های آنها و حضور نرم‌کننده‌ها دارد. به‌عنوان مثال افزایش تحرک ماکرومولکول‌ها به‌طور معمول به‌دلیل کاهش تعامل زنجیرهای پلیمری به‌واسطه حضور نرم‌کننده‌هاست. نرم‌کننده به‌طور معمول بین زنجیرهای پلیمری قرار می‌گیرد و تعامل بین زنجیرهای مختلف را کاهش می‌دهد و سبب افزایش انعطاف‌پذیری پلیمرها می‌شود.

مشترک خوب بین فازها یا ایجاد پیوند هیدروژنی قوی بین الیاف افزوده‌شده و نشاسته به‌دلیل شباهت ساختار شیمیایی آنها نسبت داد. به‌علاوه پراکنش و توزیع خوب الیاف داخل مخلوط نشاسته/ گلیسرول نیز موجب بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۷]. به‌علاوه استفاده از گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده نشاسته و حرارت دیدن آن در طی فرایند، موجب می‌شود که گرانول‌های نشاسته بترکند و مولکول‌های آمیلاز آزاد شوند؛ این امر موجب گرمانرم شدن نشاسته می‌شود و اثر مثبتی بر خواص مکانیکی دارد [۱۰]. کاهش مقاومت نمونه‌های تقویت‌شده با میکروالیاف سلولزی در مقایسه با نانوالیاف سلولزی ممکن است به‌دلیل ترشوندگی کمتر توسط پلیمر یا تراکم و جمع‌شوندگی زیاد میکروالیاف باشد که این موارد می‌تواند موجب شروع ترک‌های داخلی شود و احتمال شکست زود هنگام کامپوزیت‌ها را افزایش دهد [۹]. از دلایل دیگر افزایش مقاومت‌ها به‌ویژه مقاومت کششی می‌توان به مقاومت کششی زیاد سلولز به‌علت زنجیرهای بلند تشکیل‌شده از سلولزهای کریستالین، تراکم زیاد پیوندهای کووالانسی در مقطع عرضی و تعداد زیاد پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی و پراکندگی الیاف اشاره کرد [۱۲].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش بیوکامپوزیت نشاسته- پلی‌پروپیلن

References

- [1]. Zuo, Y. F., Gu, J., Qiao, Zh., Haiyan, T., Cao, J., and Zhang, Y. (2014). Effects of dry method esterification of starch on the degradation characteristics of starch/poly(lactic acid) composites. *International Journal of Biological macromolecules*, 72:391-402.
- [2]. Chung, Y. L., and Lai, H. M. (2010). Preparation and properties of biodegradable starch-layered double hydroxide nano composites. *Carbohydrate Polymers*, 80(2): 525-532.
- [3]. Ashori, A. (2008). Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries. *Bioresource Technology*, 99(11): 4661-4667.
- [4]. Missoum, K., Belgacem, M. N., and Bras, J. (2013). Nano fibrillated cellulose surface modification: A Review. *Materials*, 6(5):1745-1766.
- [5]. Wang, B., and Sain, M. (2007). Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, 67 (11-12): 2521-2527.
- [6]. Ogah, A. O., and Afiukwa, J. N. (2012). Effects of starch blend on the mechanical properties and biodegradability of polypropylene. *Biological Sciences*, 5(1): 20-25.

- [7]. Lee. K.Y., Aitomaki. Y., Berglund. L. A., Oksman. K., and Bismarck. A. (2014). On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, 105:15-27.
- [8]. Abdul Amer, Z. J., and Qasim Saeed, A. (2015). Soil burial degradation of polypropylene/starch blend. *International Journal of Technical Research and Applications*, 3(1): 91-96.
- [9]. Odula, M. K., and Akpeji, P. O. (2015). Effect of starch on the mechanical and rheological properties of polypropylene. *American Journal of Chemical Engineering*, 3(2-1):1-8.
- [10]. Oksman, K., Aitomäki, Y., Mathew, A.P., Siqueira, G., Zhou, Q., Butylina, S., Tanpichai, S., Zhou, X. and Hooshmand, S. (2016). Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. *Composites: Part A*, 83: 2-18.
- [11]. Hietala. M., and Oksman.K. (2018). Pelletized cellulose fibres used in twin-screw extrusion for bio composite manufacturing: Fibre breakage and dispersion. *Composites: Part A*, 109: 538-545.
- [12]. Ibrahim. H., Farag. M., Megahed. H., and Mehanny. Sh. (2014). Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. *Carbohydrate Polymers*, 101: 11-19.

Comparison of mechanical properties of polypropylene / starch reinforced with nano and micro- cellulosic fibers

A. Khozeini*; Ph.D. Student, Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resource, University of Gorgan, Gorgan, I.R. Iran

T. Tabarsa; Prof., Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resource, University of Gorgan, Gorgan, I.R. Iran

A. Shakeri; Assoc. Prof. of Polymer Chemistry, Chemistry Department, University of Tehran, Tehran, I.R. Iran

(Received: 09 September 2018, Accepted: 13 January 2019)

ABSTRACT

Regarding the development and application of biocompatible composites in various sectors, including packaging industry and disposable containers, consideration of the methods for improving mechanical properties is essential. The purpose of this study was to produce bio-composites with a mixture of polypropylene as a matrix, starch as a filler, and nano/micro cellulose fibers as reinforcing agent. For this study, polypropylene was used as a matrix, starch as filler in two levels (30 and 40 wt%) and cellulose nanofibers at three levels (0, 1 and 2 wt%) and cellulose micro-fibers in three levels (0, 5, and 10 wt%) was used as a reinforcing agent. MAPP was used as a coupling agent and glycerol as a plasticizer. Raw materials were mixed in a co-rotating twin-screw extruder. In this stage, TPS produced and nano and micro-fibers of cellulose dispersed in polymeric matrix. Then the granules obtained from the extruder were transferred to the injection device to obtain test specimens. The morphology of the samples was studied by FE-SEM. The results obtained from the experiments were analyzed by using a factorial design in a completely randomized block design with SPSS software; also, Duncan test was used to compare group mean. The results showed that the addition of nano and micro-fibers of cellulose increased the flexural and tensile strength of the specimens. Samples made with 30 wt% starch and 2 wt% cellulose nano-fibers had the most flexural and tensile strength.

Keywords: Mechanical Properties, Micro cellulose fiber, Nano Cellulose fiber, Polypropylene, Starch.

* Corresponding Author, Email: Asieh.khozeini@gmail.com, Tel: +989128598106