رفتار مکانیکی و حرارتی زیست نانوکامپوزیت های پلی‌لاکتیک اسید تقویت شده با نانوکریستال سلولز و نانونقره

مهدی میرابوالقاسمی[۱]، محسن نجفی[۲*] و علیرضا عزیزی[۲]

۱ـ دانشجو ارشد گروه مهندسی پلیمر دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه صنعتی قم

۲ـ استادیار گروه مهندسی پلیمر دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه صنعتی قم

najafi_mohsen@yahoo.com

چکیده

این تحقیق با هدف بررسی تاثیر حضور همزمان نانوکریستال سلولز و نانو نقره بر رفتار مکانیکی و حرارتی فیلم های برپایه پلی لاکتیک اسید انجام شد. فیلم های پلی لاکتیک اسید و نانوکامپوزیت های آن حاوی نسبت های مختلف نانوکریستال سلولز (۰/۰۳، ۰/۰۵ و ۰/۰۷ گرم) و نانونقره (۰/۰۱ گرم) با استفاده از روش قالب گیری حلال تهیه شد. طیف سنجی FTIR، آزمون کشش و خواص حرارتی (DSC) برای مطالعه ویژگی های نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آزمون حرارتی نشان می دهد که با افزودن نانوکریستال سلولز دمای انتقال شیشه ای (Tg) و دمای مذاب (Tm) افزایش می یابد. نتایج آزمون کشش مشخص کرد که وجود نانوکریستال سلولز در ماده زمینه پلیمری موجب افزایش استحکام کشش و مدول الاستیسیته نانوکامپوزیت نسبت به پلی لاکتیک اسید خالص می شود. افزایش خواص مکانیکی را می توان به ضریب ظاهری و مدول بالا نانوکریستال سلولز نسبت داد.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی لاکتیک اسید، نانوکریستال سلولز، نانونقره

۱ـ مقدمه

در چند سال اخیر تحقیقات برای تولید مواد تجدید پذیر و سازگار با محیط زیست جهت مقابله با کمبود نفت و در نظر گرفتن نگرانی های زیست محیطی متمرکز شده است. امروزه یکی از موضوعات مورد علاقه پژوهشگران جایگزین نمودن ماتریس وتقویت کننده ها با ویژگی زیست تخریب پذیری با خواص مکانیکی و حرارتی بالاست. پلی لاکتیک اسید، پلی استری آلیفاتیک، زیست تخریب پذیر و انعطاف پذیر بوده که دارای ضعف هایی همچون نفوذ پذیری زیاد به بخار آب و گازها، دمای انتقال شیشه ای کم، پایداری گرمایی ضعیف، ترد و شکننده بودن هستند. برای رفع این ضعف ها و اصلاح آن از روش های مختلفی همچون آلیاژ نمودن آن با سایر پلیمرها. بهینه سازی شرایط تبلور، استفاده از نرم کننده ها و افزودنی های مختلف استفاده می گردد. یکی دیگر از روش هایی که برای بهبود خواص این زیست پلیمر در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است، استفاده از پرکننده ها در مقیاس نانومتری و تولید نانوکامپوزیت می باشد(Noushirvani،۲۰۱۱ ، Dadashi،۲۰۱۲ و Rhim،۲۰۰۹). نانوکریستال سلولز که از هیدرولیز اسیدی و با حذف نواحی آمورف از زنجیر سلولز بدست می آید دارای ویژگی های منحصر به فرد مانند در دسترس بودن، قیمت ارزان، تجدید پذیر، چگالی کم، نسبت سطح به حجم بالا، مدول الاستیسیته بالا (۱۵۰ گیگا پاسکال)، استحکام کششی زیاد، سفتی بالا، انعطاف پذیری و خواص حرارتی، نوری و الکتریکی خوبی بوده و مورد توجه در نانوکامپوزیت های زیست تخریب پذیر می باشد. مهمترین محدودیت نانوذرات سلولز در تولید نانوکامپوزیت ها، ماهیت آبدوستی و توده شدن نانوذرات سلولزی به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین رشته ای، که باعث کاهش سازگاری بین سطحی آن با پلیمرهای غیر قطبی شده است(Cunha،۲۰۱۰). اصلاح سطحی و کاهش ماهیت قطبی آن از جمله راهکارهایی است که می تواند در جهت رفع این معایب موثر باشد. روش های مختلفی مانند استریفیکاسیون(Matsumura ،۲۰۰۰)، سیلیلاسیون(Gousse،۲۰۰۴) و استیلاسیون برای اصلاح سطحی نانوذرات سلولزی مورد مطالعه قرار گرفته اند(Ramos،۲۰۱۱). هدف از این تحقیق تهیه و شناسایی خواص مکانیکی و حرارتی زیست نانوکامپوزیت پلی لاکتیک اسید تقویت شده با نانوکریستال سلولز و نانو نقره می باشد. برای سازگاری بیشتر نانوکریستال سلولز با پلی لاکتیک اسید، سطح نانوذرات با استیک انیدرید اصلاح شیمیایی شدند.

۲- مواد و روش ها

۲ـ۱ـ مواد

پلی لاکتیک اسید (2003D) محصول شرکت Minnetonka آمریکا، نانوکریستال سلولز به صورت یک ژل سفید رنگ از شرکت نانو نوین پلیمر ایران و نانو نقره به صورت پودر از شرکت ریسرچ اند مارکت امریکا تهیه شد. کلروفرم به عنوان حلال پلی لاکتیک اسید از شرکت قطران شیمی ایران خریداری شد.

۲ـ۲ـ روش ها

برای تهیه فیلم های پلی لاکتیک اسید و نانوکامپوزیت های آن از روش قالب گیری حلال استفاده شد. ابتدا ۳ گرم از PLA در ۳۰ میلی لیتر کلروفرم به مدت ۸ ساعت با همزن مغناطیسی همزده شد، سپس محلول را روی قالب های شیشه ای ریخته و به منظور تبخیر حلال به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار می گیرد. برای تهیه نانوکامپوزیت های برپایه PLA مطابق جدول ۱، مقدار

تعیین شده هر یک از نانو ذرات را در کلروفرم با استفاده از امواج فراصوت دیسپرس نموده، در ادامه محلول PLA و نانوذرات با نسبت های اختلاط از پیش تعیین شده با یکدیگر مخلوط می شوند. در نهایت محلول را روی قالب های شیشه ای ریخته و پس از تبخیر حلال در دمای محیط، فیلم های تهیه شده از قالب جدا و به مدت ۱۸ ساعت در آون ۴۰ درجه سانتیگراد قرار داده شدند تا باقی مانده حلال که می تواند نقش نرم کننده داشته باشد به طور کامل حذف شود.

جدول ۱ـ اجزای تشکیل دهنده تیمارهای مختلف

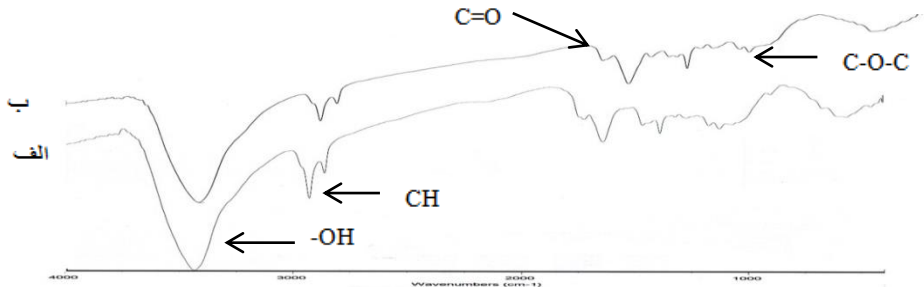
شماره تیمار	پلی لاکتیک اسید (گرم)	نانوسلولز (گرم)	نانونقره (گرم)
A_1	۳	-	-
A_2	۳	-	۰/۰۱
A_3	۳	۰/۰۳	۰/۰۱
A_4	۳	۰/۰۵	۰/۰۱
A_5	۳	۰/۰۷	۰/۰۱

طیف FTIR نانوکریستال سلولز قبل و بعد از اصلاح شیمیایی در محدوده عدد موج cm^{-1} ۷۰۰-۴۰۰۰ با استفاده از طیف سنج زیر قرمز Perkin Elmer FTIR مدل Spectrometer RXI تهیه شد. به منظور بررسی خصوصیات حرارتی نانوکامپوزیت های PLA، آنالیز حرارتی آن ها با استفاده از دستگاه کالری متری روبشی تفاضلی (DSC) مدل SD-L از شرکت صناف ایران با نرخ گرمایش ۱۰ Ċ/min در محدوده دمایی ۳۰ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد مورد ارزیابی قرار گرفتند. آزمون کشش طبق استاندارد ASTM D882 و با استفاده از دستگاه کشش (مدل STM250,SANTAM- ایران) با سرعت ۲ mm/min در تمام موارد مورد استفاده قرار گرفت.

۳ـ نتایج و بحث

۳ـ۱ـ طیف سنجی مادون قرمز

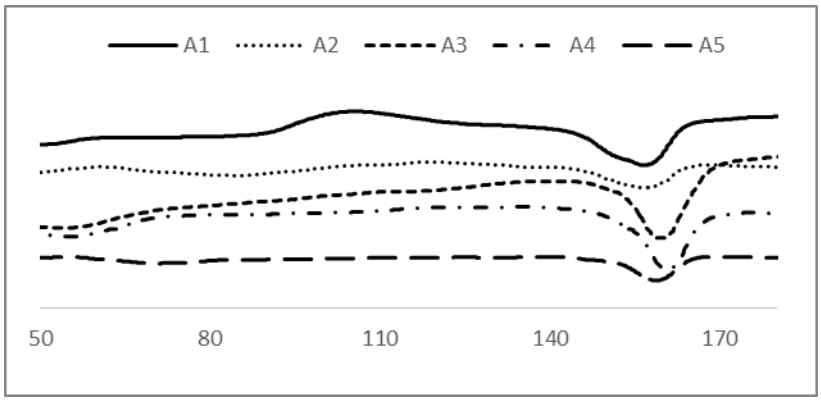
شکل ۱ نشان دهنده طیف IR نانوکریستال سلولز قبل و بعد از اصلاح شیمیایی می باشد. برای هر دو نمونه پیک جذب شده در محدوده ۳۴۳۰ و cm^{-1} ۲۹۰۰ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه های هیدروکسیل آزاد مولکول سلولز و کشش گروه های C-H سلولز می باشد. پیک جذب شده در ناحیه cm^{-1} ۱۱۶۵ مربوط به کشش غیرمتقارن C-O-C است. در آنالیز FTIR نانوکریستال سلولز اصلاح شده یک پیک جذبی در ناحیه ۱۷۰۶ به خاطر حضور باند کششی C=O باید دیده شود ولی این پیک به دلیل اثر القایی گروه متیل متصل به کربن آلفا (واکنش با استیک اسید) به عدد جذبی کمتر (۱۷۲۰-۱۷۳۰) منتقل شده است. این اثر خاصیت پیوند دوگانه C=O را کاهش داده و در نتیجه باعث کاهش عدد جذبی می شود(Paula،۲۰۱۵).



شکل ۱ـ طیف FTIR الف) نانوکریستال سلولز ب) نانوکریستال سلولز اصلاح شده

۳ـ۲ـ خواص حرارتی (DSC)

شکل ۲ منحنی های بدست آمده از انواع نانوکامپوزیت های تهیه شده از PLA با نسبت های مختلف نانوذرات را نشان می دهد.



شکل ۲- الگوی DSC حاصل از نانوکامپوزیت های حاوی نانوکریستال سلولز و نانو نقره

همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می شود با افزودن نانونقره و پراکنش یکنواخت آن در ماده زمینه PLA، تعداد هسته های بلوری اولیه برای رشد نواحی بلوری در شبکه پلیمر افزایش یافته و قابلیت تبلور زنجیر های پلیمر در کامپوزیت را بهبود می بخشد در نتیجه شاهد از بین رفتن پیک کریستالیزاسیون در منحنی نانوکامپوزیت حاوی نانونقره هستیم. با اضافه کردن نانو کریستال سلولز به ماده زمینه پلیمری، T_g و T_m نسبت به PLA خالص افزایش می یابد که نشان دهنده بهبود خواص حرارتی آن است. علت این مسئله را می توان به برهمکنش های بین سطحی قوی بین PLA و نانوکریستال سلولز و در نتیجه تشکیل نواحی بلوری متراکم در ماده زمینه PLA نسبت داد.

۳ـ۳ـ خواص مکانیکی

داده های حاصل از تست کشش در جدول ۲ ارائه شده است. پس از اضافه کردن (۰/۰۳گرم) نانوکریستال سلولز تغییر قابل توجهی در مقاومت کششی و مدول الاستیسیته مشاهده شد در حالی که ازدیاد طول در پارگی بیش از ۱۰۰٪ افزایش یافته است. این افزایش ناشی از سازگاری و برهمکنش بین سطحی قوی بین نانو کریستال سلولز و پلی لاکتیک اسید می باشد. با افزایش مقادیر بیشتر از ۰/۰۳ گرم نانوکریستال سلولز به علت تجمع و تراکم نانوذرات خواص مکانیکی کاهش می یابد.

جدول ۲ـ خواص مکانیکی PLA و نانوکامپوزیت های PLA

تیمار	مقاومت کششی نهایی	مدول الاستیسیته	ازدیاد طول در نقطه پارگی
A1	۱۷/۸۸	۲۰۳۸	۴۳/۵۰
A3	۲۳/۷۱	۵۱۴۷	۱۰۲/۹۰
A4	۲۱/۹۷	۴۴۶۲	۳۸/۲۲
A5	۲۴/۴۲	۲۱۳۵	۶/۵۷

۴ـ نتیجه گیری

در این تحقیق پلی لاکتیک اسید با نسبت های مختلف نانوکریستال سلولز و یک نسبت نانونقره با استفاده از روش قالب گیری حلال تهیه شدند. اثر نانوکریستال سلولز و نانونقره بر خواص مکانیکی و حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. در اثر حضور نانوکریستال سلولز و نانونقره در ماتریس پلیمری دمای ذوب و دمای انتقال شیشه ای کامپوزیت های حاصل افزایش یافت. این مسئله به قابلیت هسته سازی نانو ذرات نسبت داده شد. نتایج آزمون کشش حاکی از آن است که وجود نانو کریستال سلولز در ماتریس پلیمری باعث افزایش مقاومت کششی و مدول الاستیسیته نانوکامپوزیت نسبت به PLA خالص می شود. همچنین با افزایش نانوکریستال سلولز بیشتر از ۰/۰۳ گرم به علت تجمع نانو ذرات باعث کاهش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ها شد.

منابع

Dadashi, S., Mousavi, S. M., Emam-Djomeh, Z., & 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.

Gousse, 7. C., Chanzy, H., Cerrada, M. L., & Fleury, E. (2004). Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer*, *45*(5), 1569-1575.

Matsumura, H., Sugiyama, J., & Glasser, W. G. (2000). Cellulosic nanocomposites. I. Thermally deformable cellulose hexanoates from heterogeneous reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, *78*(13), 2242-2253.

Noushirvani, N., Ghanbarzadeh, B., & Entezami, A. A. (2011). Comparison of tensile, permeability and color properties of starch-based bionanocomposites containing two types of fillers: sodium montmorilonite and cellulose nanocrystal. *Iran. Polym. J. Sci. Technol*, *24*, 391-402.

Paula, E. L. D., Mano, V., Duek, E. A. R., & Pereira, F. V. (2015). Hydrolytic degradation behavior of PLLA nanocomposites reinforced with modified cellulose nanocrystals. *Química Nova*, *38*(8), 1014-1020.

Ramos, L. A., Morgado, D. L., El Seoud, O. A., da Silva, V. C., & Frollini, E. (2011). Acetylation of cellulose in LiCl-N, N-dimethylacetamide: first report on the correlation between the reaction efficiency and the aggregation number of dissolved cellulose. *Cellulose*, *18*(2), 385-392.

Rhim, J. W., Hong, S. I., & Ha, C. S. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT-Food Science and Technology*, *42*(2), 612-617.