

تأثیر نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده بر خواص مغناطیسی، حرارتی و مکانیک- دینامیکی فیلم‌های آمیخته نانوسلولز/پلی‌وینیل الکل

چکیده

این پژوهش به منظور مطالعه تأثیر نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده (MINP) و نانوکریستال سلولز (NCC) بر روی خواص مغناطیسی، حرارتی و مکانیکی - دینامیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌وینیل الکل طراحی شد. نانوذرات Fe_3O_4 با روش شیمیایی هم‌رسوبی تهیه گردید. فیلم‌های نانوکامپوزیت با روش قالب‌گیری حلال تهیه شده و با فن‌های مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM)، آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و آنالیز مکانیکی - دینامیکی (DMA) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی مشخص کرد که با اضافه کردن نانوذرات، دمای تبدیل شیشه به‌طور اندک به دماهای بالاتر افزایش یافت. باین وجود درجه تبلور و دمای ذوب کاهش نشان داد. آنالیز مکانیکی - دینامیکی آشکار ساخت که در دماهای بالا بهبود خواص مکانیکی در اثر حضور نانوذرات، چشمگیر است. افزودن نانوذرات منجر به افزایش پایداری حرارتی پلی‌وینیل الکل و کاهش تحرک - پذیری مولکول‌های ماده زمینه از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی بین اجزای نانوکامپوزیت شد. نتایج نشان داد که MINP و NCC در بهبود خواص پلی‌وینیل الکل اثر هم‌افزا دارند. یافته‌های آزمون VSM مشخص کرد که مغناطیس اشباع (M_s) نانوذرات اکسید آهن بعد از اصلاح شیمیایی کاهش یافت. این مسئله به تشکیل پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح نانوذرات اکسید آهن نسبت داده شد. مغناطیس اشباع فیلم‌های PVA- MINP نسبت به فیلم‌های PVA-MINP-NCC بالاتر بود. این مسئله احتمالاً ناشی از مقدار بیشتر ذرات مغناطیسی در فیلم‌های PVA- MINP است.

واژگان کلیدی: آنالیز مکانیکی - دینامیکی، خواص مغناطیسی، نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده، نانوکریستال سلولز، مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی.

مهدی روحانی^{۱*}
میثم شعبانیان^۲
پهزاد کرد^۳

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

^۲ استادیار شیمی، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

^۳ استادیار علوم و صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:
mroohani@standard.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۲۰

مانند نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده (MINP^۱) همراه با بهبود پایداری حرارتی، ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی منحصربه‌فردی نظیر خواص مغناطیسی، خواص نوری غیرخطی و خواص مکانیکی بهبودیافته به ماتریس‌های پلیمری می‌بخشند. نانوکامپوزیت‌های حاصل از این ذرات گروه جدیدی از مواد پیشرفته را ارائه می‌کنند که در زمینه‌های مختلفی مانند باتری‌ها، نمایشگرهای الکتروشمیایی، محافظ‌های تداخل الکترومغناطیسی، سیال‌های رئولوژیک الکترومغناطیسی، مواد جاذب امواج میکروویو، جداسازهای مغناطیسی، ایمنوواسی آنزیمی و دارورسانی کاربرد دارند [۱۳].

استحکام مکانیکی نسبتاً پایین از دیگر نقاط ضعف پلی‌وینیل‌الکل است که غلبه بر آن مورد توجه پژوهشگران متعددی بوده است. در این ارتباط پرکننده‌های نانومتری مختلفی نظیر سیلیکات‌های لایه‌ای [۱۴] و نانو الیاف و نانوتیوب‌های کربن [۱۵] برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی این پلیمر بکار گرفته شده است. اخیراً سلولز به خاطر خصوصیات منحصربه‌فرد و شکل ذرات نانومتری حاصل از آن (میله‌ای شکل) مورد توجه خاص قرار گرفته است. نانوکریستال سلولز به خاطر ساختار تک کریستالی، میل‌های شکل بلند، دقیق و منظم و ضریب‌لاغری بالا، قیمت پایین و همچنین سطوح غنی از گروه‌های هیدروکسیل گزینه مناسبی برای بهبود خصوصیات مکانیکی این قبیل پلیمرها است [۱۶]. اخیراً همراه با رشد نگرانی‌های زیست‌محیطی و پدید آمدن استانداردهای جدید، علاقه‌مندی روزافزونی به توسعه سیستم‌های تمام زیست‌تخریب‌پذیر و سازگار با محیط زیست به وجود آمده است. استفاده از نانوکریستال سلولز برای تقویت پلی‌وینیل‌الکل منجر به تولید نانوکامپوزیت‌های تمام زیست‌تخریب‌پذیر و تجدیدشونده خواهد شد. در طی دهه گذشته علاقه‌مندی فزاینده‌ای به استفاده از نانوکریستال سلولز به عنوان تقویت‌کننده نانومتری پدید آمده است [۱۷، ۱۸].

در پژوهش حاضر، قصد بر این است تا با استفاده از نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده و نانوکریستال سلولز اقدام به افزایش ثبات حرارتی و همچنین بالا بردن استحکام مکانیکی پلی‌وینیل‌الکل کرد. به دلیل توانایی آمیزش خوب

پایداری حرارتی یکی از مهم ترین خواص مواد پلیمری است که در نهایت خواص مکانیکی، دوام، عمر مفید و نوع کاربرد این مواد را تحت تأثیر قرار می‌دهد. پلی‌وینیل‌الکل فراوان ترین پلیمر مصنوعی محلول در آب است که در جهان تولید می‌شود. این پلیمر غیر سمی بوده و دارای ساختار نیمه بلوری است. در برابر حلال‌ها، روغن‌ها و چربی‌ها مقاوم بوده و خواص بازدارندگی آن در برابر نفوذ اکسیژن و نیتروژن مطلوب است. رنگ‌پذیری و چاپ‌پذیری خوبی داشته و قابلیت پیوند و جوش‌پذیری دارد [۱، ۲]. زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری این پلیمر و نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن کاربردهای متنوعی از قبیل صنایع کاغذسازی، چسب، نساجی، پزشکی و داروسازی، ساخت غشاها، امولسیفایر، پوشش‌ها، فیلم‌های بسته‌بندی ... را فراهم می‌سازد [۳، ۴]. با وجود مزایا و ویژگی‌های مثبت فراوان، پلی‌وینیل‌الکل دچار نقاط ضعف و نقصان‌هایی در خواص است که از آن جمله می‌توان به پایین بودن ثبات حرارتی، خواص مکانیکی و مقاومت پایین آن در برابر آتش‌گیری اشاره کرد. پلی‌وینیل‌الکل آتش‌گیر است و با شاخص اکسیژن^۱ (LOI) پایین ۱۹/۷ دچار احتراق می‌شود که منجر به کاهش شدید دامنه کاربرد آن می‌گردد [۲]. از این رو بهبود خواص حرارتی و تأخیر در آتش‌گیری آن امری مهم محسوب می‌شود. ثبات و پایداری در دماهای بالا یکی از مهم‌ترین خواص مواد پلیمری به شمار می‌رود [۴، ۵]. با وارد کردن پرکننده‌های نانومتری معدنی به ساختار پلیمرها پایداری حرارتی آن‌ها را می‌توان به‌طور چشمگیری بهبود بخشید [۶، ۷]. در مقایسه با پلیمرهای خالص نانوکامپوزیت‌های حاصل از پرکننده‌های نانومتری غیرآلی در دماهای بالاتر دچار تخریب‌شده و سرعت تخریب حرارتی آن‌ها به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد [۸]. به منظور افزایش پایداری حرارتی و دیرسوزی پلی‌وینیل‌الکل انواع مختلفی از پرکننده‌های نانومتری نظیر زیرکونیوم فسفات و سیلیکات‌های لایه‌ای (مونتموریلونیت و هکتوریت) [۹]، گرافن و اکسیدگرافیت [۱۰]، پلی‌فسفات آمونیوم و هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای [۲] و اکسیدهای فلزی [۱۱، ۱۲] مورد استفاده قرار گرفته است. اکسیدهای فلزی

1- Limiting Oxygen Index (LOI)

2- Modified Iron oxide Nano Particles (MINP)

تهیه شد. سپس این محلول به یک گرم از نانوذرات Fe_3O_4 پخش شده در آب دیونیزه افزوده شد و به مدت دو ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد تحت همزنی قرار گرفت. در نهایت با استفاده از آهن‌ربای خارجی، محلول روی رسوب خارج شد و نانوذرات سه مرتبه با آب دیونیزه مورد شستشو قرار گرفت.

۱ گرم از نانوذره مرحله قبل، به ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن اضافه شد. سپس ۲ میلی‌لیتر (۳- آمینو پروپیل) تری متوکسی سیلان به آن اضافه و مخلوط به‌دست‌آمده برای مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن مورد همزنی قرار گرفت. رسوب توسط آهن‌ربای خارجی جدا شده و سه مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شد. ۱ گرم نانوذرات پوشش داده‌شده با (۳- آمینو پروپیل) تری متوکسی سیلان در دی‌متیل فرمامید خشک در حمام اولتراسونیک پخش و به آن ۳ گرم هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات افزوده شد. مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم زده شد و توسط آهن‌ربای خارجی نانوذرات اصلاح‌شده خارج‌شده و چند مرتبه با آب دیونیزه شسته شد.

تهیه نانوکریستال‌های سلولز

نانوکریستال سلولز با فرآیند هیدرولیز اسیدی کنترل شده مطابق روش گزارش شده در منابع [۱۶] تهیه گردید. لینتر پنبه پس از آسیاب، برای اطمینان از عدم وجود ناخالصی با محلول $NaOH$ ۲٪ وزنی، در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت با همزنی مکانیکی مورد شستشو قرار گرفت. هیدرولیز اسیدی در محلول اسید سولفوریک ۶۵٪ وزنی، تحت همزنی مکانیکی به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. نسبت اختلاط محلول اسید با الیاف در مخلوط حاصل ۱۱٪ وزنی الیاف بود. به منظور جداسازی اسید باقیمانده از سانتی‌فیوژ و متعاقب آن دیالیز استفاده شد. برای اطمینان از پخش یکنواخت نانوکریستال سلولز سوسپانسیون حاصل تحت همزنی مکانیکی با دور بالا ۲۴۰۰۰ دور در دقیقه و تیمار فراصوتی قرار گرفت. سپس سوسپانسیون نانوکریستال سلولز از فیلتر شیشه‌ای شماره ۴ عبور داده شد و پس از اضافه کردن چند قطره کلروفرم در یخچال نگهداری گردید. مقدار نانوکریستال موجود در سوسپانسیون به‌وسیله روش توزین قبل و بعد از خشک کردن، تعیین شد.

PVA و نانوکریستال سلولز که هر دو دارای سطوح غنی از گروه‌های هیدروکسیل هستند و نانوذرات اکسید آهن اصلاح‌شده که دارای گروه‌های عاملی هستند، پیش‌بینی می‌شود که پیوندهای هیدروژنی قوی بین اجزای سازنده نانوکامپوزیت پدید آید. انتظار می‌رود پیوندهای هیدروژنی حاصل موجب تقویت سطوح مشترک شده و تأثیر مثبت بر روی خواص نانوکامپوزیت گذاشته و نانوذرات اکسید آهن اصلاح‌شده و نانوکریستال سلولز در بهبود خواص پلی‌وینیل‌الکل اثر هم‌افزا داشته باشند.

مواد و روش‌ها

مواد

کلرید آهن (III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، کلرید آهن (II) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ، هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، فسفات هیدروژن آمونیوم، دی‌متیل فرمامید و محلول آمونیاک از شرکت مرک خریداری شدند. نیترات کلسیم چهار آبه $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ، (۳- آمینو پروپیل) تری متوکسی سیلان با خلوص ۹۸ درصد و پلی‌وینیل‌الکل با وزن مولکولی ۱۸۶۰۰۰-۱۴۶۰۰۰ $g \cdot mol^{-1}$ و درجه هیدرولیز ۹۹ درصد از شرکت آلد ریچ تهیه شدند.

روش‌ها

تهیه نانوذرات اکسید آهن اصلاح‌شده

نانوذرات اکسید آهن (مگنتیت) مطابق روش گزارش شده در منابع [۱۹] تهیه گردید. برای تهیه نانوذرات اکسید آهن اصلاح‌شده، ابتدا نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با روش هم‌رسوبی در محیط به‌شدت قلیایی تهیه شد. ۵ گرم از کلرید آهن شش آبه و ۲ گرم از کلرید آهن چهار آبه، هر کدام به‌طور مجزا در ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شده و تحت جو نیتروژن و توسط هم‌زن مکانیکی، به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط گردید. سپس ۲۵ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید آمونیوم در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به محیط افزوده شده و به مدت ۵ ساعت تحت همزنی قرار گرفت. در نهایت، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به‌وسیله یک آهن‌ربای خارجی از محلول خارج شد و سه مرتبه با آب دیونیزه مورد شستشو قرار گرفت.

جهت ایجاد پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح نانوذرات، محلول نیترات کلسیم چهار آبه ۳۴ میلی‌مول و فسفات هیدروژن آمونیوم ۲۰ میلی‌مول در آب دیونیزه

فراورش نانوکامپوزیت‌ها

قرار گرفت. پس از اعمال تیمار فراصوتی در سه زمان ۵ دقیقه‌ای، مخلوط حاصل به داخل قالب‌های تفلونی ریخته شده و در داخل اتو با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. نانوکامپوزیت‌ها پس از ۷۲ ساعت از قالب خارج گردیدند. ضخامت میانگین فیلم‌های حاصل $150-250 \mu\text{m}$ تعیین شد. نانوکامپوزیت‌ها با نسبت‌های اختلاط ذکر شده در جدول ۱ تهیه شدند.

برای ساخت فیلم‌های نانوکامپوزیتی ابتدا مقدار معینی از پلیمر در آب مقطر در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد تحت همزنی مکانیکی حل شد. مطابق با فرمولاسیون مورد نظر، محلول پلیمر حاصل با مقادیر معینی از سوسپانسیون نانوکریستال سلولز و نانوذرات آهن اصلاح شده مخلوط شد و در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت تحت همزنی مکانیکی

جدول ۱- ترکیب درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده فیلم‌های نانوکامپوزیت

ردیف	فرمولاسیون	PVA (%)	NCC (%)	MINP (%)
۱	PVA	۱۰۰	۰	۰
۲	PVA + 5%NCC	۹۵	۵	۰
۳	PVA + 5%MINP	۹۵	۰	۵
۴	PVA + 2.5%NCC + 2.5%MINP	۹۵	۲/۵	۲/۵

ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور نمونه‌ها در معرض میدان مغناطیسی با شدت ۱۰۰۰۰ اورستد (Oe) قرار گرفت و رفتار مغناطیسی نمونه‌ها تحت این میدان ارزیابی شد. خواص مکانیکی دینامیکی نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از دستگاه RSA3 DMA مجهز به سیستم خنک کننده از LN_2 در مد کششی اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌ها در شرایط بسامد ثابت یک هرتز، نرخ کرنش ۰/۰۰۸ درصد (بر اساس ویسکو الاستیسیته خطی مواد انتخاب شد)، دامنه حرارتی 60°C تا 250°C با سرعت حرارت دهی 5°C در دقیقه انجام شد و فاصله دهانه فک ۵mm بود. نمونه‌ها به صورت نوارهای چهار گوش به پهنای ۵mm از نانوکامپوزیت‌ها تهیه شد.

آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی به وسیله دستگاه DSC Q100 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) مجهز به سیستم خنک کننده دستی نیتروژن مایع انجام گرفت. ۱۰ تا ۱۵ میلی‌گرم از نانوکامپوزیت‌های متعادل سازی شده در داخل ظرف‌های مخصوص (Pans) دستگاه DSC قرار داده شدند. نمونه‌ها در دامنه حرارتی 0°C تا 250°C با سرعت حرارت دهی 10°C در دقیقه در شرایط اتمسفر نیتروژن مورد آزمون قرار گرفتند.

مطالعه و بررسی نانوذرات آهن اصلاح شده و

نانوکریستال سلولز

برای بررسی نانوذرات آهن اصلاح شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل ZEISS استفاده شد. برای این منظور میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی با ولتاژ شتاب ۱۵kv از ذرات MINP تهیه شدند. سطح نمونه‌ها به وسیله دستگاه پوشاننده یونی JEOL JFC-1100E با طلا پوشش داده شد.

میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی نانوکریستال‌های سلولز به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FEG-SEM مدل ZEISS-ULTRA55 با ولتاژ شتاب ۱۵kv تهیه شدند. ویسکرها سلولز از یک قطره سوسپانسیون رقیق شده بر روی یک میکروگرید Electron Microscopy 200 mesh, (Sciences, Hatfield, PA, USA) رسوب دهی شدند. سطح نمونه‌ها به وسیله دستگاه پوشاننده یونی JEOL JFC-1100E با طلا پوشش داده شد.

آزمون‌ها

خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌ها با دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (Vibrating Sample Magnetometer VSM/AFGM)

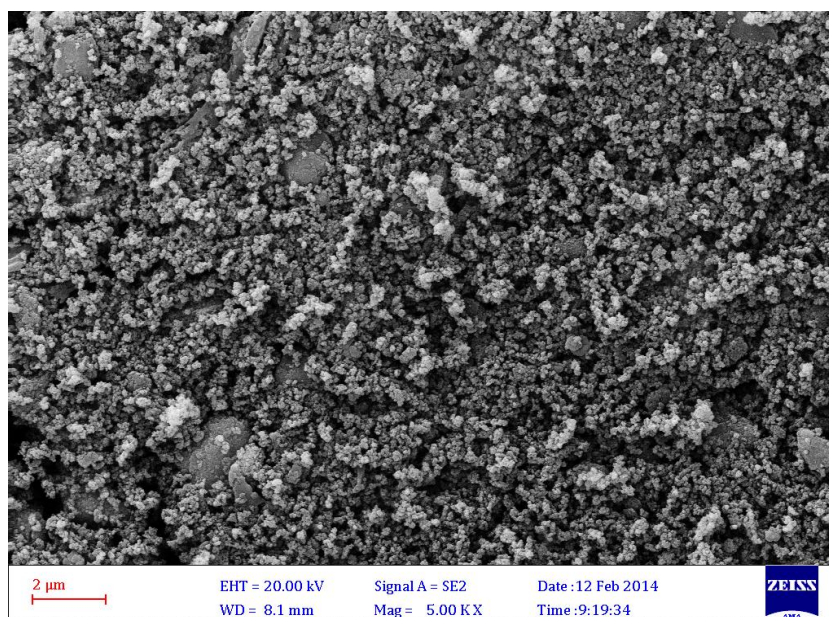
نتایج و بحث

شناسایی نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده

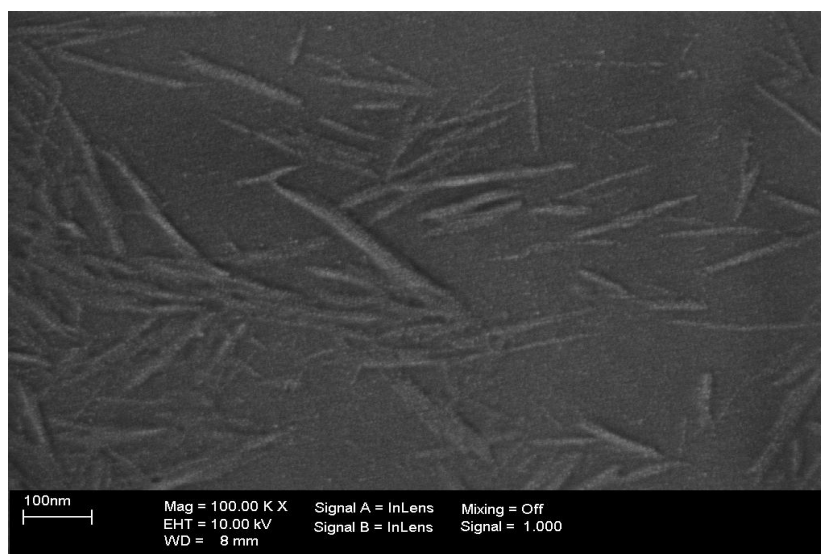
مورفولوژی و ابعاد نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM نانوذره مغناطیسی اصلاح شده (شکل ۱) نشان داد که نانوذرات بعد از اصلاح شیمیایی کروی شکل بوده و دارای ابعاد نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) هستند.

شناسایی نانوکریستال های سلولز

شکل ۲ میکروگراف میکروسکوپ الکترونی نانوکریستال های حاصل از لینتر پنبه را نشان می دهد. میانگین قطر و طول ویسکرهای لینتر پنبه به ترتیب $3/9 \pm 14/6$ nm و $48/2 \pm 171/6$ nm بود. خطای گزارش شده انحراف از معیار اندازه گیری ها است. میانگین ضریب لاغری ویسکرها (L/D) حدود ۱۲-۱۱ محاسبه شد.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده



شکل ۲- میکروگراف میکروسکوپ الکترونی نانوکریستال سلولز حاصل از لینتر پنبه

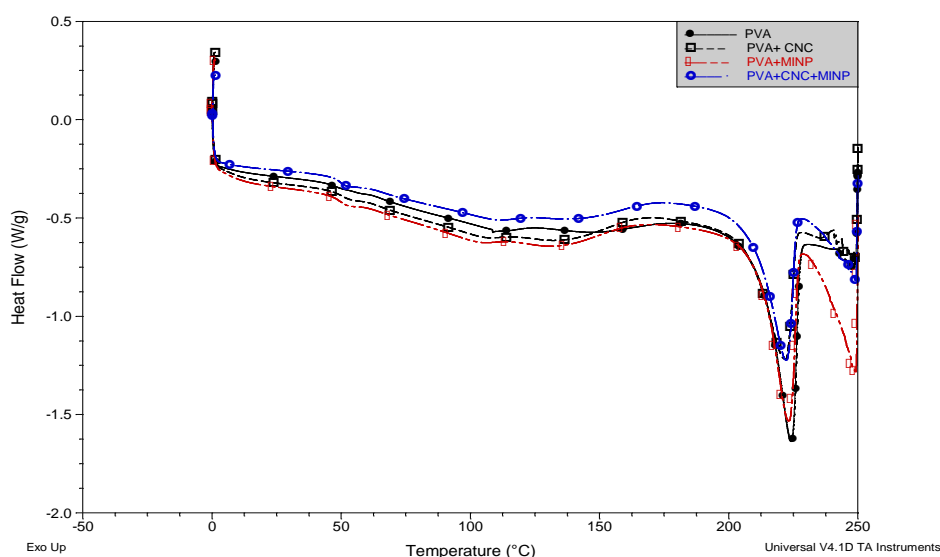
آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی

خواص گرمایی فیلم‌های نانوکامپوزیت از منحنی‌های حاصل از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (شکل ۳) استخراج و مورد مطالعه قرار گرفت. شاخص‌های گرمایی؛ دمای تبدیل شیشه T_g ، دمای ذوب T_m ، دمای نهان ذوب ΔH_m ، درجه تبلور ظاهری X_c و درجه تبلور واقعی X_p نانوکامپوزیت‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. دمای تبدیل شیشه نانوکامپوزیت‌ها فاکتور مهمی است که خصوصیات نظیر رفتار مکانیکی و دینامیک زنجیره‌های ماتریس را کنترل می‌کند. دمای تبدیل شیشه نانوکامپوزیت‌ها در اثر حضور پرکننده‌های نانومتری به‌ویژه NCC، به مقدار کمی به دماهای بالاتر افزایش پیدا کرد. دلیل این مسئله را می‌توان به برهمکنش‌های قوی بین پرکننده و ماده زمینه و کاهش تحرک پذیری زنجیره‌های PVA در ناحیه سطح مشترک نسبت داد. درجه تبلور نمونه‌ها با استفاده از

مقادیر گرمای نهان ذوب محاسبه شد. درجه تبلور نسبت گرمای ذوب نمونه بر حسب ژول بر گرم به گرمای ذوب ماتریس صد درصد متبلور ماده زمینه است. مقدار گرمای ذوب پلی‌وینیل الکل ۱۰۰٪ متبلور از منابع [۱۶] اقتباس و برای محاسبات به کار گرفته شد. درجه تبلور ظاهری، X_c ، بر اساس وزن نانوکامپوزیت (مجموع وزن پرکننده و ماده زمینه) و درجه تبلور واقعی، X_p ، بر اساس وزن ماده زمینه محاسبه شد. برخلاف دمای تبدیل شیشه، دمای ذوب، گرمای نهان ذوب و به تبع آن درجه تبلور نانوکامپوزیت‌ها در اثر حضور NCC و MINP کاهش نشان داد. این مسئله به احتمال قوی ناشی از شکل‌گیری برهمکنش‌های قوی بین پرکننده و ماده زمینه است که توانایی زنجیره‌های پلیمری ماده زمینه را در تشکیل قسمت‌های بلوری بزرگ محدود می‌سازد. نتایج مشابه در سایر پژوهش‌ها گزارش شده است [۱۶].

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

ردیف	فرمولاسیون	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	X_c (%)	X_p (%)
۱	PVA	۴۷/۱۳	۲۲۴/۰۹	۶۵/۲۲	۴۰/۳۶	۴۰/۳۶
۲	PVA + 5%NCC	۴۹/۹۹	۲۲۱/۸۰	۴۷/۸۰	۲۹/۵۸	۳۱/۱۴
۳	PVA + 5%MINP	۴۸/۸۸	۲۲۲/۹۳	۵۲/۹۴	۳۲/۷۵	۳۴/۴۷
۴	PVA + 2.5%NCC + 2.5%MINP	۴۹/۷۲	۲۲۲/۱۲	۴۹/۳۹	۳۰/۵۶	۳۲/۱۷



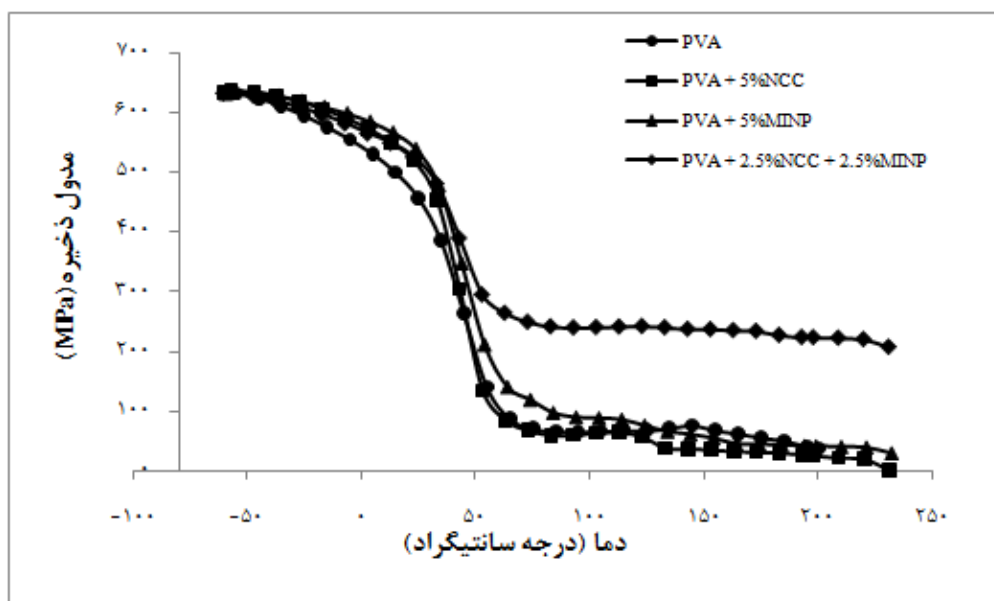
شکل ۳- نمودار روی هم‌گذاری شده گرماسنجی روبشی تفاضلی نانوکامپوزیت‌ها

شیشه، نمونه‌های حاوی NCC و MINP نسبت به PVA خالص مدول ذخیره بالاتری نشان می‌دهند. همچنین نانوکامپوزیت حاصل از حضور هم‌زمان NCC و MINP به‌وضوح نسبت به سایر تیمارها مدول ذخیره بیشتری بروز می‌دهد، به طوری که در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مدول ذخیره PVA خالص و نانوکامپوزیت‌های حاصل از اختلاط PVA با NCC، MINP و مخلوط NCC و MINP به ترتیب ۶۵/۶۹، ۸۲/۱۱، ۹۰/۲۱ و ۲۳۹/۵۵ مگا پاسکال است. این افزایش چشمگیر احتمالاً ناشی از اثر هم‌افزای NCC و MINP در تشکیل شبکه سه‌بعدی صلب در داخل ماده زمینه است که موجب افزایش مدول ذخیره نانوکامپوزیت می‌شود. مشاهدات حاکی از آن است که در دماهای پایین‌تر از دمای تبدیل شیشه، اثر نانوذرات در افزایش مدول نانوکامپوزیت ناچیز است اما در دماهای بالاتر از دمای تبدیل شیشه حضور نانوذرات، به‌ویژه استفاده هم‌زمان از NCC و MINP مدول ذخیره را به‌طور فراوانی افزایش داد.

در مقایسه با MINP، تأثیر NCC در افزایش دمای تبدیل شیشه و کاهش دمای ذوب، گرمای نهان ذوب و درجه تبلور چشمگیرتر بود. این اختلاف ناشی از تفاوت در میزان توانایی دو نانوماده در تشکیل پیوند هیدروژنی با ماده زمینه است. نانوکریستال سلولز با سطوح غنی از گروه‌های هیدروکسیل منجر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی می‌شود که تحرک مولکولی زنجیره‌های پلی‌وینیل‌الکل و رفتار بلورینگی آن را بیشتر تحت تأثیر قرار می‌دهد.

آزمون مکانیکی دینامیکی

به منظور مطالعه رفتار نانوکامپوزیت‌ها در دماهای مختلف، آزمون مکانیکی دینامیکی بر روی آن‌ها انجام گرفت. شکل ۴ مدول ذخیره (E') فیلم‌های مورد مطالعه را به صورت تابعی از دما ارائه می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در دماهای پایین که ماده زمینه در حالت شیشه‌ای است، تفاوت محسوسی در رفتار نانوکامپوزیت‌ها دیده نمی‌شود. باین‌وجود در دماهای بالاتر از دمای تبدیل



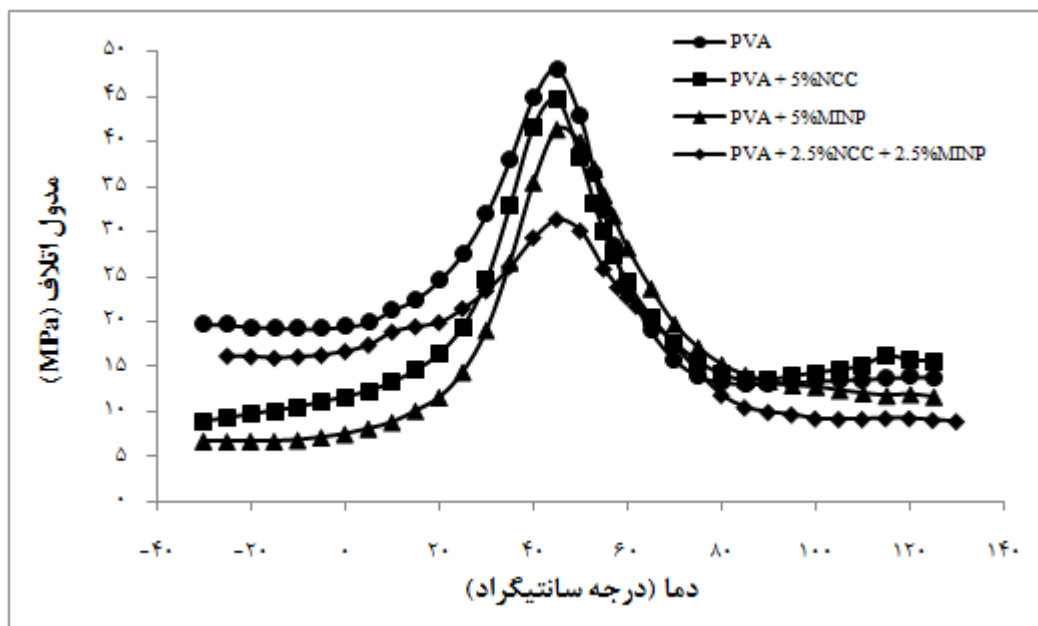
شکل ۴- تأثیر نانوکریستال سلولز و نانوذرات اکسید آهن اصلاح‌شده بر مدول ذخیره کامپوزیت‌ها

شیشه‌ای مربوط است. نقطه اوج منحنی مدول اتلاف یکی از شاخص‌های نشان‌دهنده T_g در آزمون DMA است. مشاهده می‌شود که حضور نانوذرات تغییر چندانی در موقعیت پیک منحنی ایجاد نمی‌کند و تنها T_g را به مقدار

شکل ۵ مدول اتلاف فیلم‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. در دامنه دمای مورد مطالعه، مرحله انتقال به خوبی دیده می‌شود. این انتقال در محدوده دمای ۴۵ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که به دمای انتقال

پیک منحنی مدول اتلاف فیلم‌های نانوکامپوزیتی شده است. به طوری که بیشترین کاهش در حالت استفاده هم‌زمان از NCC و MINP دیده می‌شود که به اثر هم‌افزای دو نانوذره در برقراری پیوند با زنجیره‌های پلیمری و کاهش قابلیت تحرک آن‌ها نسبت داده می‌شود.

اندک افزایش می‌دهد. جابجایی دمای انتقال به دماهای بالاتر را می‌توان به حضور نانوذرات در ماده زمینه پلیمری نسبت داد که باعث کاهش قابلیت تحرک زنجیره‌های پلیمری و تأخیر فرایند انتقال شده است. همچنین مشاهده می‌شود که حضور نانوذرات موجب کاهش ارتفاع



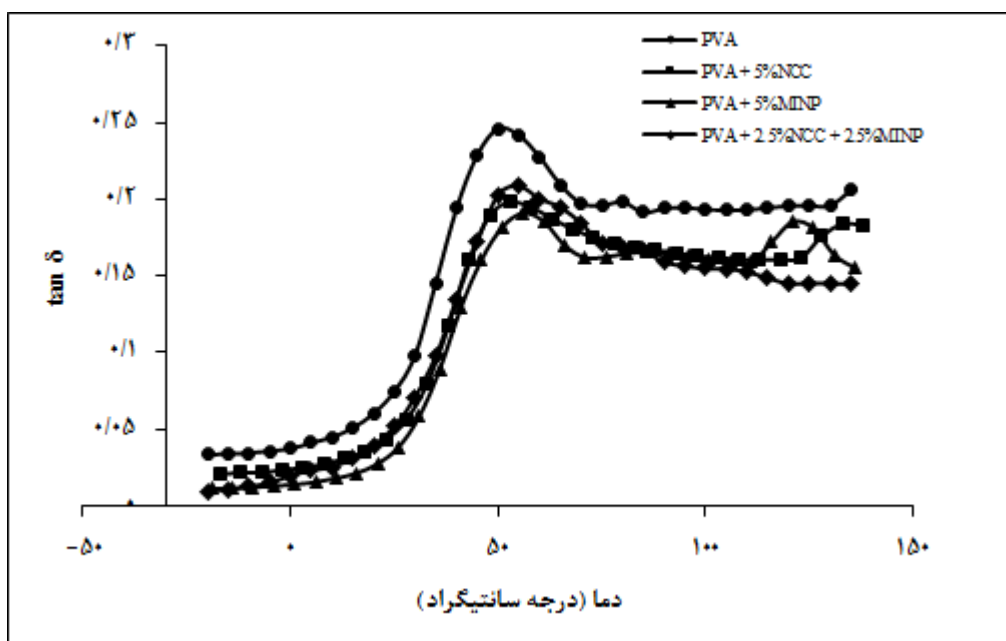
شکل ۵- تأثیر نانوکریستال سلولز و نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده بر مدول اتلاف کامپوزیت‌ها

خواهد بود. عموماً با حضور پرکننده، شدت پیک منحنی کاهش می‌یابد. این موضوع ناشی از کاهش مقدار ماتریس در نانوکامپوزیت‌های حاوی پرکننده است. با افزایش مقدار پرکننده به همان اندازه نسبت ماتریس در نانوکامپوزیت حاصل کاهش می‌یابد. با کاهش مقدار ماتریس، تعداد واحدهای متحرک پدیدآورنده‌ی پیک منحنی کاهش می‌یابد [۲۰]. عموماً این مسئله پذیرفته شده است که اگر برهمکنش‌های ویژه‌ای بین ماتریس پلیمر و ذرات پرکننده وجود داشته باشد، منجر به پدید آمدن لایه‌ای از پلیمر اطراف هر کدام از ذرات پرکننده می‌شود. لایه‌ی پلیمری حاصل خصوصیات متفاوتی نسبت به پلیمر خالص خواهد داشت. اگر فرض کنیم که ذرات پرکننده صلب باشند، این پدیده منجر به تشکیل لایه‌ی پلیمری غیرمتحرک اطراف ذرات پرکننده خواهد شد. به عبارت دیگر در نتیجه‌ی این پدیده از تعداد زنجیره‌های پلیمری دارای قابلیت تحرک

منحنی تانژانت دلتا (ضریب میرایی) نانوکامپوزیت‌ها به صورت تابعی از دما در شکل ۶ ارائه شده است. صعود و نزول منحنی به گذار شیشه-لاستیک ماده زمینه پلیمری مربوط است. یکی دیگر از شاخص‌های اندازه‌گیری T_g در آزمون DMA نقطه اوج منحنی تانژانت دلتا است. همان گونه که مشاهده می‌شود، حضور نانوذرات تغییر محسوسی در موقعیت دمایی نقطه اوج منحنی ایجاد نمی‌کند و تنها به مقدار کمی نقطه اوج منحنی را به سمت دماهای بالاتر منتقل می‌کند که بیانگر افزایش کم دمای تبدیل شیشه ماده زمینه پلیمری در اثر حضور نانوذرات است. نتایج حاصل از این روش همخوانی نزدیکی با نتایج DSC نشان داد. شدت پیک منحنی تانژانت دلتا عمدتاً به مقدار افت مدول ذخیره در گذار شیشه-لاستیک ماتریس بستگی دارد. هرچه مقدار افت مدول در گذار شیشه-لاستیک بیشتر باشد، شدت پیک منحنی بیشتر

هیدروژنی با ماده زمینه دارند. از این رو، افزایش دمای تبدیل شیشه و کاهش شدت فرآیند میرایی را می‌توان به برهمکنش‌های بین ماده زمینه و پرکننده و کاهش تحرک پذیری زنجیره‌های PVA در ناحیه سطح مشترک نسبت داد.

کم‌تر شده و در نتیجه از تعداد واحدهای متحرک شرکت‌کننده در فرآیند میرایی کاسته خواهد شد. با کاسته شدن تعداد واحدهای متحرک شرکت‌کننده در فرآیند میرایی، اندازه سطح زیر پیک منحنی کاهش می‌یابد. هر دو نوع نانوذره مورد استفاده در این مطالعه NCC و MINP صلب بوده و توانایی برقراری پیوندهای

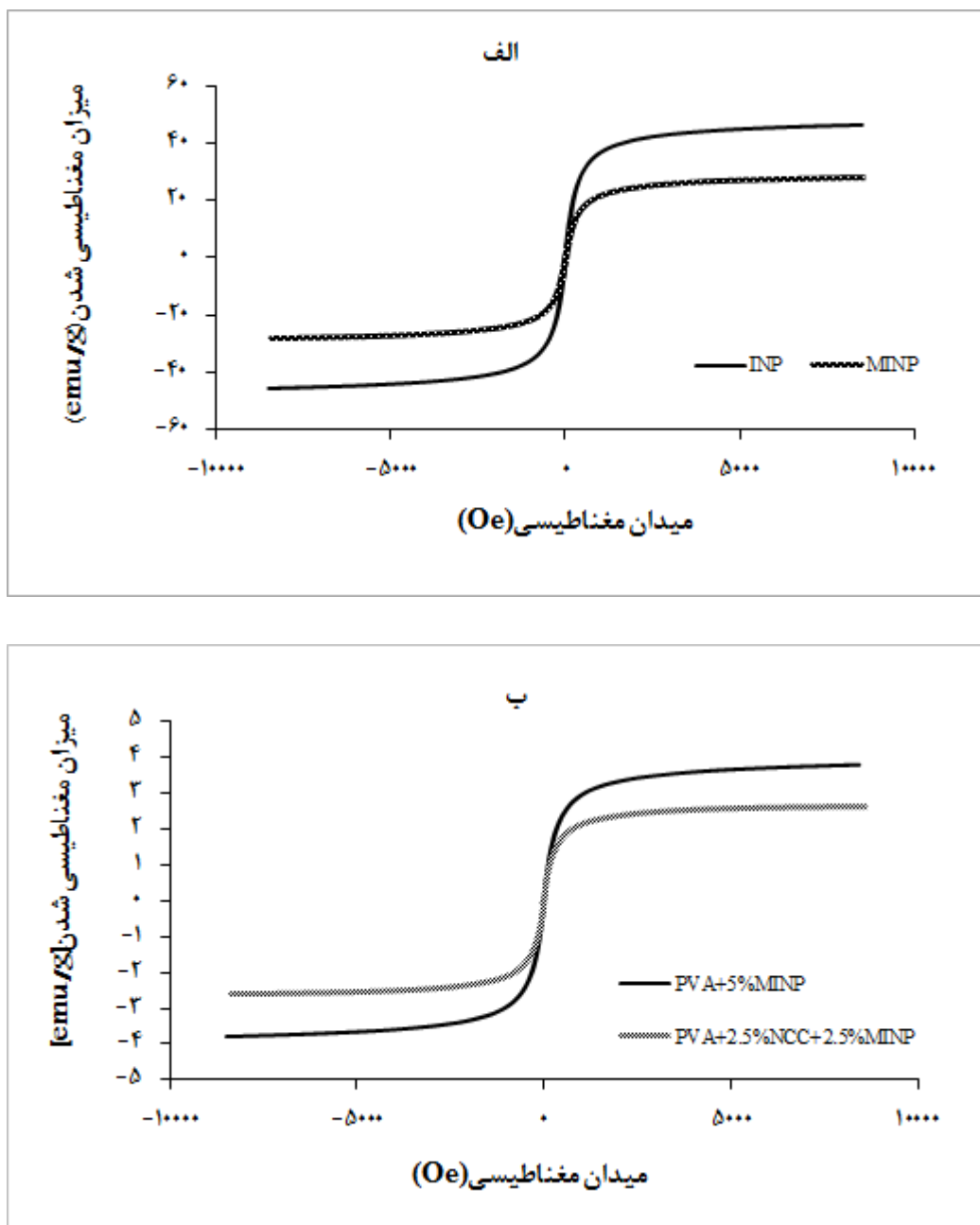


شکل ۶- تأثیر نانوکریستال سلولز و نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده بر ضریب میرایی کامپوزیت‌ها

بردار مغناطیسی است و مغناطیس اشباع (M_s) برای نمونه‌ها محاسبه شد. مغناطیس اشباع نانوذره اکسید آهن قبل از اصلاح (INP) $M_s = 47 \text{ emu g}^{-1}$ و بعد از اصلاح (MINP) $M_s = 28 \text{ emu g}^{-1}$ به دست آمد. مقادیر وادارندگی مغناطیسی نانوذره اکسید آهن قبل و بعد از اصلاح به ترتیب ۳۰ و ۲۰ اورستد (Oe) حاصل شد. کمتر بودن مغناطیس اشباع MINP نسبت به INP از حضور پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح آن ناشی می‌شود. نتایج مشابه در سایر پژوهش‌ها گزارش شده است [۲۱]. برای نانوکامپوزیت دارای ۵ درصد MINP و مخلوط ۲/۵ درصد NCC و ۲/۵ درصد MINP مقادیر مغناطیس اشباع به ترتیب $M_s = 37 \text{ emu g}^{-1}$ و $M_s = 27 \text{ emu g}^{-1}$ محاسبه شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار MINP خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت حاصله افزایش می‌یابد.

مطالعه رفتار مغناطیسی

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های مواد، خاصیت مغناطیسی آن‌هاست که از زمان‌های نسبتاً دور مورد توجه بوده و هم‌اکنون نیز در طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی قرار گرفته است. اساس کار دستگاه مغناطیس‌سنج VSM، قانون القای فارادی است که با ارتعاش نمونه و اعمال میدان مغناطیسی به آن، باعث به وجود آمدن یک جریان القایی در سیم پیچ‌های تعبیه شده در دستگاه می‌شود که با مغناطش نمونه متناسب است. با انتقال این جریان القایی به کامپیوتر متصل به دستگاه و نمایش حلقه پسماند، مغناطش نمونه اندازه‌گیری می‌شود. رفتار مغناطیسی نانوذرات اکسید آهن قبل و بعد از اصلاح در شکل ۷-الف و فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاصل از آن در شکل ۷-ب نشان داده شده است. نیروی وادارندگی مغناطیسی (H_c) که بیانگر نیروی مورد نیاز برای چرخش



شکل ۷- حلقه‌های هیستریسیس مغناطیسی (الف) نانوذره اکسید آهن قبل و بعد از اصلاح (ب) و نانوکامپوزیت حاصل از آن

نتیجه‌گیری

در پژوهش اخیر تأثیر نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده و نانوکریستال سلولز بر روی خواص مغناطیسی، حرارتی و مکانیکی-دینامیکی نانوکامپوزیت‌های حاصل از پلی‌وینیل‌الکل مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس، فیلم‌های پلی‌وینیل‌الکل حاوی نانوذرات اکسید آهن

اصلاح شده و نانوکریستال سلولز ساخته شد و آزمون مکانیکی دینامیکی و گرماسنجی روبشی تفاضلی بر روی آن‌ها انجام قرار گرفت. نتایج نشان داد که دمای تبدیل شیشه نانوکامپوزیت‌ها در اثر حضور پرکننده‌های نانومتری به‌ویژه NCC، به مقدار کمی به دماهای بالاتر افزایش پیدا کرد، باین وجود دمای ذوب، گرمای نهان ذوب و به تبع آن

NCC و MINP مدول ذخیره را به طور فراوانی افزایش داد. این مسئله آشکار ساخت که NCC و MINP در افزایش پایداری حرارتی نانوکامپوزیت اثر هم افزا دارند. مطالعه رفتار مغناطیسی نانوذرات اکسید آهن نشان داد که با اصلاح سطح، خواص مغناطیسی آن کاهش می یابد. این مسئله به ایجاد پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح نانوذره آهن نسبت داده شد. همچنین افزودن نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده به ماده زمینه پلیمری موجب ایجاد خواص مغناطیسی در کامپوزیت حاصله شد. شدت خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت ها با افزایش درصد MINP افزایش نشان داد.

درجه تبلور نانوکامپوزیت ها در اثر حضور NCC و MINP کاهش نشان داد. این مسئله به برهمکنش های قوی بین پرکننده و ماده زمینه و کاهش تحرک پذیری زنجیره های پلیمری ماده زمینه در ناحیه سطح مشترک و همچنین کاهش توانایی این زنجیره ها در تشکیل قسمت های بلوری بزرگ نسبت داده شد. یافته های حاصل از آنالیز مکانیکی دینامیکی درباره دمای تبدیل شیشه، همخوانی نزدیکی با نتایج DSC نشان داد. همچنین مطالعه رفتار مکانیکی دینامیکی نانوکامپوزیت ها نشان داد که در دماهای پایین تر از دمای تبدیل شیشه، اثر نانوذرات در افزایش مدول نانوکامپوزیت ناچیز است اما در دماهای بالاتر از دمای تبدیل شیشه حضور نانوذرات، به ویژه استفاده هم زمان از

مراجع

- [1] Krumova, M., López, D., Benavente, R., Mijangos, C. and Pereña, J. M., 2000. Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer*, 41 (26):9265-9272.
- [2] Zhao, Ch. X., Liu, Y., Wang, D. Y., Wang, D. L. and Wang, Y. Zh., 2008. Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer Degradation and Stability*, 93:1323-1331.
- [3] Mallakpour, Sh. and Madani, M., 2012. Transparent and thermally stable improved poly (vinyl alcohol)/Cloisite Na⁺/ZnO hybrid nanocomposite films: Fabrication, morphology and surface properties. *Progress in Organic Coatings*, 74: 520- 525.
- [4] Peng, Zh. and Kong, L. X., 2007. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Polymer Degradation and Stability*, 92:1061-1071.
- [5] Xia, R., Heliotis, G., Campoy-Quiles, M., Stavrinou, PN., Bradley, DDC. and Vak, D., 2005. Characterization of a high-thermal-stability spiroanthracene fluorene- based blue-light-emitting polymer optical gain medium. *Journal of Applied Physics*, 98: 83-90.
- [6] Wei, L., Hu, N. and Zhang, Y., 2010. Synthesis of polymer—mesoporous silica nanocomposites. *Materials*, 3:4066-4079.
- [7] Tsai, TY., Li, CH., Chang, CH., Cheng, WH., Hwang, CL. and Wu, RJ., 2005. Preparation of exfoliated polyester/clay nanocomposites. *Advanced Materials*, 17: 1769-1773.
- [8] Kong, LX., Peng, Z., Li, SD. and Bartold, PM., 2006. Nanotechnology and its role in the management of periodontal diseases. *Nanotechnology and periodontics*, 40: 184-196.
- [9] Lu, H., Wilkie, Ch. A., Ding, M. and Song, L., 2007. Flammability performance of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with zirconium phosphate and layered silicates. *Polymer Degradation and Stability*, 92: 1061-1071.
- [10] Bao, Ch., Guo, Y., Songa, L. and Hu, Y., 2011. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: a comparative investigation of property and mechanism. *Journal of Materials Chemistry*, 21: 13942-13950.
- [11] Guo, Zh., Zhang, D., Wei, S., Wang, Zh., Karki A. B., Li, Y., Bernazzani, P., Young, D. P., Gomes, J. A. Cocke, D. L. and Ho, Th. C., 2010. Effects of iron oxide nanoparticles on polyvinyl alcohol: interfacial layer and bulk nanocomposites thin film. *J Nanopart Res*, 12:2415-2426.

- [12] Mallakpour, Sh. and Barati, A., 2011. Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly (vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO₂ nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 71: 391–398.
- [13] Xu, C. Ouyang, C. R. Jia, Li, Y. and Wang, X., 2009. Magnetic and optical properties of poly(vinylidene difluoride)/Fe₃O₄ nanocomposite prepared by coprecipitation approach. *Journal of Applied Polymer Science*, 11(4): 1763–1768.
- [14] Paranhos, C. M., Soares, B. G., Oliveira, A. N. and Pessan, L. A., 2007. Poly (vinyl alcohol)/clay-based nanocomposite hydrogels: swelling behavior and characterization. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292: 513–681.
- [15] Liu, L., Barber, A. H., Nuriel, S. and Wagne, H. D., 2005. Mechanical Properties of Functionalized Single-Walled Carbon-Nanotube/Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 15: 975–980.
- [16] 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.
- [17] Lee, S. Y., Mohan, D. J., Kang, I. A., Doh, G. H., Lee, S. and Han, S. O., 2009. Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers*, 10(1):77-82.
- [18] Cho, M. J. and Park B. D., 2011. Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17:1:36-40.
- [19] Can, K. Ozmen, M. and Ersoz, M., 2009. Immobilization of albumin on aminosilane modified superparamagnetic magnetite nanoparticles and its characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 71(1): 154–159.
- [20] Dufresne, A., 2000. Dynamic mechanical analysis of the interphase in bacterial polyester/cellulose whiskers natural composites. *Composite Interfaces*, 7 (1): 53-67.
- [21] Guo, Zh., Zh, D., Zhang, D., Wei, S., Wang, Zh., Karki, A.B., Li, Y., Bernazzani, P., Young, D.P., Gomes, J.A., Cocke, D.L. and Ho, T.C., 2010. Effects of iron oxide nanoparticles on polyvinyl alcohol: interfacial layer and bulk nanocomposites thin film. *Journal of Nanoparticle Research*, 12:2415–2426.

Effects of modified iron oxide nanoparticles on the thermal and dynamic mechanical properties of cellulose poly (vinyl alcohol) blend films

Abstract

This study was designed to investigate the effect of modified iron oxide nanoparticles (MINP) and cellulose nanocrystals (NCC) on magnetic, thermal and dynamic-mechanical properties of poly(vinyl alcohol) based nanocomposites. Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized using a chemical co-precipitation route. Nanocomposite films were developed by solvent casting method and their properties were characterized by vibrating sample magnetometer (VSM), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). DSC results found that with incorporation of nanoparticles, the glass transition temperature increased slightly to higher temperatures; however, the degree of crystallinity and the values of the melting temperature were found to be decreased. Dynamic mechanical analysis revealed that, at the elevated temperatures, improvement of mechanical properties was even more noticeable due to the presence of nanoparticles. Addition of nanoparticles resulted in increased thermal stability of PVA due to the reduction in mobility of matrix molecules by strong hydrogen bonds between nanocomposite components. Results indicated that, MINP and NCC have synergistic effect on improving poly (vinyl alcohol) properties. The VSM findings showed that the saturation magnetization of iron oxide nanoparticles reduced after modification. This can be attributed to formation of hydroxyapatite on nanoparticles surface. The saturation magnetization (M_s) of PVA- MINP films was higher than PVA-MINP- NCC film. This result probably is related to the higher amount of magnetic nanoparticles in PVA-MINP films.

Keyword: cellulose nanocrystals, dynamic mechanical analysis, iron oxide nanoparticles, magnetic properties, vibrating sample magnetometer.

M. Roohani^{1*}
M. Shabainan²
B. Kord³

¹ Assistant professor, Department of Paper and Packaging, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran.

² Assistant professor, Department of Paper and Packaging, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran.

³ Assistant professor, Department of Paper and Packaging, Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran.

Corresponding author:
mroohani@standard.ac.ir

Received: 2015.03.09
Accepted: 2015.06.10

