

بررسی رفتار زیست‌تخریب‌پذیری، خواص گرمایی و ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون/ پلی‌لاکتیک اسید/ نانوکریستال سلولز

چکیده

هدف این پژوهش، بررسی رفتار زیست‌تخریب‌پذیری و خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون/ پلی‌لاکتیک اسید/ نانوکریستال سلولز بود. پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌لاکتیک اسید با نسبت‌های ۰/۱۰۰، ۵/۹۵، ۱۰/۹۰ و ۲۰/۸۰ درصد در کلروفورم حل شدند و نانوکریستال سلولز در سطوح ۰، ۵، ۱ و ۳ درصد به ترکیبات اضافه شد و نانوکامپوزیت‌ها به روش ریخته‌گری حلال تهیه شدند. سپس، رفتار زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها در محیط خاک بررسی شد. خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌ها، توسط آزمون‌های وزن سنجی گرمایی و گرماسنجی روبشی تفاضلی بررسی شد. میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل‌میدانی نیز برای مطالعه میکروسکوپی نانوکامپوزیت‌ها، استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش نانوکریستال سلولز تا ۱ درصد، کاهش جرم نانوکامپوزیت‌ها افزایش یافت، اما افزودن ۳ درصد از آن منجر به افت کاهش جرم نانوکامپوزیت‌ها شد. با افزایش پلی‌لاکتیک اسید، تا ۱۰ درصد، کاهش جرم کامپوزیت‌ها کاهش یافت اما افزودن ۲۰ درصد از آن منجر به افت کاهش جرم کامپوزیت‌ها شد. افزودن نانوکریستال سلولز به پلی‌کاپرولاکتون، مقاومت گرمایی آن را افزایش داد، اما افزودن پلی‌لاکتیک اسید این مقاومت را کاهش داد. نتایج میکروسکوپ الکترونی پوششی، تخریب نانوکامپوزیت‌ها در خاک را تأیید کردند.

واژگان کلیدی: زیست‌تخریب‌پذیری، نانوکامپوزیت، نانوکریستال سلولز، پلی-کاپرولاکتون، پلی‌لاکتیک اسید.

افسانه شهرکی^۱

بابک نصرتی ششکل^{۲*}

مهدی جنوبی^۳

مجید عبدوس^۴

محمد دهمرده قلعه‌نو^۵

^۱ دانشجوی دوره دکتری تخصصی فرآورده‌های چندسازه چوب، دانشگاه زابل، زابل، ایران

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه زابل، زابل، ایران

^۳ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۴ استاد گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

^۵ استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه زابل، زابل، ایران

مسئول مکاتبات:

Nosrati.babak@uoz.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۳۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۱۹

مقدمه

با پیدایش نفت، توسعه صنایع مختلف به‌خصوص صنایع پتروشیمی و ساخت و سنتز پلیمرهای بر پایه مواد نفتی، خسارات جبران‌ناپذیری به محیط‌زیست و کره زمین وارد شده است [۱]. بیش از نیمی از وسایل، ابزار و تجهیزاتی که انسان روزانه با آن‌ها سروکار دارد از

پلیمرهایی ساخته می‌شوند که پس از چندین بار بازیافت و درنهایت پس از پایان عمر سرویس آن‌ها در طبیعت رها می‌شوند. اکثر این پلیمرها نظیر پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌وینیل کلرید و ... به چند صد سال زمان برای تخریب کامل نیاز دارند [۲]. بسیاری از کشورهای توسعه‌یافته و درحال توسعه در رابطه با این موضوع احساس خطر کرده و

بررسی کردند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که با افزایش پلی‌هیدروکسی بوتیرات، میزان تخریب‌پذیری زیستی پلی-لاکتیک اسید کاهش یافت، درحالی‌که افزایش نانوکریستال سلولز میزان تخریب زیستی را به شدت افزایش داد. تحلیل این پژوهشگران از نتایج به دست آمده این بود که پلی‌هیدروکسی بوتیرات میزان بلورینگی پلی‌لاکتیک اسید را افزایش می‌دهد به همین دلیل تخریب زیستی آن را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر افزایش نانوکریستال سلولز، باعث وقوع یک هیدرولیز در سیستم شده که منجر به تسریع تخریب پذیری زیستی پلی‌لاکتیک اسید می‌شود [۴]. Garcia و همکاران (۲۰۱۸) زیست‌تخریب‌پذیری در خاک پلی‌کاپرولاکتون و تأثیر پلی‌هیدروکسی بوتیرات و نانوکریستال سلولز بر تخریب‌پذیری زیستی آن را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که افزودن پلی‌هیدروکسی بوتیرات به پلی-کاپرولاکتون، تخریب زیستی آن را افزایش داد. از سوی دیگر، با افزایش نانو کریستال سلولز مدت زمان کمتری به طول انجامید تا کامپوزیت‌ها به ۹۰ درصد کاهش جرم نهایی خود برسند. به بیان دیگر، نانوکریستال سلولز باعث شد تا سرعت تخریب‌پذیری زیستی پلی‌کاپرولاکتون به شدت کاهش یابد [۷]. Ju و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که تخریب آنزیمی کامپوزیت‌های پلی-کاپرولاکتون/پلی‌لاکتیک اسید با افزایش نسبت پلی‌لاکتیک اسید افزایش یافت [۸]. همان‌طور که اشاره شد، مطالعه جامعی در زمینه تخریب زیستی کامپوزیت‌های سه‌جزئی پلی‌کاپرولاکتون/ پلی‌لاکتیک اسید و نانوکریستال سلولز صورت نگرفته است. احساس نیاز صنایع مختلف مانند صنایع بسته‌بندی، صنایع بهداشتی و ... در سال‌های اخیر، خصوصاً در کشورهای توسعه‌یافته نسبت به موضوعات زیست‌محیطی، زمینه‌ای فراهم نمود تا این پژوهش پایه‌گذاری و اجرا شود. با توجه به این‌که از نتایج این پژوهش می‌توان برای تولید نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر برای نیاز صنایع استفاده کرد، بنابراین انجام این تحقیق ضروری به نظر می‌رسد.

با تصویب بودجه‌های سنگین در بحث تحقیق و توسعه در تلاش برای یافتن راهی برای تجاری‌سازی پروژه‌های مربوط به پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر هستند. اما ادامه روند فعلی در کشورهای جهان سوم می‌تواند کره زمین را در طی چند دهه آینده در معرض خطر بزرگی قرار دهد و آن را به یک سیاره غیرقابل سکونت تبدیل کند. یکی از راه‌های پایان دادن به وضعیت فعلی، استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر برای ساخت مواد پلیمری و جایگزین کردن آن‌ها در صنایع به‌جای پلیمرهایی نظیر پلی‌اتیلن و ... است. در این راستا، پلی‌کاپرولاکتون، یک پلی‌استر آلیفاتیک نیمه بلوری است [۲]. که پس از پایان عمر مصرف آن طی مدت یک تا چند سال به‌طور کامل تخریب می‌شود. برای آن‌که تخریب کامل پلی‌کاپرولاکتون به زیر یک سال کاهش یابد که بتواند جزء طبقه‌بندی مواد زیست‌تخریب‌پذیر قرار گیرد [۳]، می‌توان از تکنیک ساخت نانوکامپوزیت استفاده کرد. پلی‌لاکتیک اسید نیز یک پلی‌استر است که برخلاف پلی‌کاپرولاکتون که یک پلیمر نیمه بلوری است، یک پلیمر آمورف محسوب می‌شود. از آنجایی که نواحی آمورف نسبت به نواحی بلوری مقاومت کمتری نسبت به تخریب زیستی از خود نشان می‌دهند [۴]، بنابراین می‌توان انتظار داشت که افزودن پلی‌لاکتیک اسید به پلی‌کاپرولاکتون، زمان تخریب زیستی آن را کاهش دهد [۵]. امروزه با ورود فناوری نانو به بخش صنعت، به‌خصوص صنعت پلیمر، راه‌کارهای جدیدی در این صنعت به وجود آمده است. ایجاد این راه‌کارها در بخش صنعت پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر یک استثناء نیست اما در حال حاضر محدود به پروژه‌های تحقیقاتی است [۶]. یکی از نانو مواد تاثیرگذار در کاهش مدت زمان تخریب زیستی، نانوکریستال سلولز است [۴، ۷]. در این راستا، پژوهش‌هایی در رابطه با تأثیر نانو کریستال سلولز و همچنین پلی‌لاکتیک اسید به‌صورت جداگانه بر رفتار زیست‌تخریب‌پذیری کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون وجود دارد که به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

Arrieta و همکاران (۲۰۱۵) به بررسی رفتار زیست-تخریب‌پذیری کامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید پرداختند. آن‌ها تأثیر پلیمر پلی‌هیدروکسی بوتیرات و نانو کریستال سلولز بر کاهش وزن کامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید را

مواد و روش‌ها

مواد

در این تحقیق، از پلی‌کاپرولاکتون با متوسط وزن مولکولی عددی ۸۰۰۰۰ گرم بر مول و دانسیته ۱/۱۴۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب در ۲۵ درجه سانتی‌گراد، دمای ذوب ۶۰ درجه سانتی‌گراد از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد و به‌عنوان ماتریس پلیمری اصلی مورد استفاده قرار گرفت. پلی‌لاکتیک اسید نیز با دانسیته ۱/۲۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب، ساخت شرکت Shanghai کشور چین و نانو کریستال سلولز نیز از شرکت نانو نوین پلیمر تهیه گردید. قطر نانو کریستال سلولز، در محدوده ۲۰-۳۰ نانومتر و طول آن‌ها در محدوده ۳۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر بود. کلروفورم به‌عنوان حلال از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.

آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌ها

برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها، از روش ریخته‌گری حلال استفاده شد. جدول ۱، ترکیب شرایط مورد استفاده در این

تحقیق را نشان می‌دهد. ابتدا گرانول پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌لاکتیک اسید با نسبت وزنی مشخص در داخل یک بشر شیشه‌ای کوچک قرار گرفت و کلروفورم به میزان ۳۵ برابر وزن گرانول‌ها به بشر شیشه‌ای اضافه شد. گرانول‌ها در داخل کلروفورم حل شدند و محلول به‌دست‌آمده به مدت ۳ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای آزمایشگاه قرار گرفت تا آمیختگی دو پلیمر به‌طور کامل انجام شود. به‌منظور جلوگیری از کلوخه شدن ذرات نانو، نانو کریستال سلولز در طی ۴ مرحله به محلول‌هایی که حاوی نانو ذرات بودند، اضافه شد. پس از گذشت ۳ ساعت، تیمارهایی که حاوی نانو ذرات بودند، در معرض امواج فراصوت با فرکانس ۱۰۰ هرتز به مدت ۶ دقیقه (۷ ثانیه تیمار و ۳ ثانیه استراحت) قرار گرفتند تا ذرات نانو کریستال سلولز به‌خوبی در محلول پراکنده شود. محلول به‌دست‌آمده در داخل پتری دیش شیشه‌ای ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در زیر هود آزمایشگاهی قرار گرفتند تا نانوکامپوزیت‌ها تشکیل شوند.

جدول ۱- ترکیب شرایط ساخت نانوکامپوزیت‌ها

تیمار	پلی‌کاپرولاکتون (درصد)	پلی‌لاکتیک اسید (درصد)	نانو کریستال سلولز (درصد)
۱	۱۰۰	۰	۰
۲	۹۹/۵	۰	۰/۵
۳	۹۹	۰	۱
۴	۹۷	۰	۳
۵	۹۵	۵	۰
۶	۹۰	۱۰	۰
۷	۸۰	۲۰	۰
۸	۰	۱۰۰	۰

بررسی خواص

زیست تخریب پذیری

آزمون زیست تخریب پذیری نانو چندسازه‌ها در شرایط هوازی (خاک) مطابق با استاندارد ASTM D5988-03 (۲۰۰۳) انجام شد [۹]. نمونه‌های خاک از جنگل سرو سیمین پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران تهیه شد. برای این منظور ۱۲۰ گرم خاک در داخل ظرف‌های شیشه‌ای ریخته شدند. سپس نمونه‌های فیلم پلی-

کاپرولاکتون و نانوکامپوزیت‌ها به ابعاد $30 \times 10 \text{ mm}$ در زیر سطح خاک دفن شدند. شیشه‌های خاک و نمونه‌ها در داخل ژرمیناتور با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت ۳۰ درصد نگهداری شدند. در طول زمان آزمایش، خاک‌های داخل شیشه با اضافه کردن آب مقطر هرچند روز یکبار مرطوب نگاه داشته شدند. برای اندازه‌گیری میزان تخریب، نمونه‌ها در فواصل زمانی معین ۱۵ روز از زیر خاک خارج شدند. خاک موجود در سطح آن‌ها از طریق شستشو

به مدت ۵ دقیقه در این دما نگاه‌داشته شدند. بلورینگی نمونه‌ها طبق رابطه ۲ به‌دست‌آمد:

$$\%X = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times (100 / W) \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در آن $\%X$ درصد تبلور نانوکامپوزیت، ΔH_m گرمای نهان ذوب به‌دست‌آمده از نمونه‌ها، W کسر وزنی PCL در نمونه و ΔH_m^0 گرمای نهان ذوب پلیمر ۱۰۰٪ بلوری می‌باشد که در این تحقیق برای PCL، ۱۳۵ منظور گردید.

نتایج و بحث

شکل ۱، تأثیر مستقل نانو کریستال سلولز بر میزان کاهش جرم نانوکامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، میزان کاهش جرم نانوکامپوزیت‌ها با گذر زمان افزایش یافت و در برخی از آن‌ها، میزان کاهش جرم تا حدود ۵۰ درصد، در مدت زمان ۹۰ دقیقه رسید. کمترین میزان تخریب (کاهش جرم) مربوط به کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون خالص می‌باشد. با افزایش میزان نانو کریستال سلولز تا ۱ درصد، کاهش جرم نانوکامپوزیت‌ها به‌شدت افزایش یافت. اما با افزودن ۳ درصد نانو کریستال سلولز، میزان تخریب نانوکامپوزیت‌ها کاهش یافت. افزایش میزان کاهش جرم نانوکامپوزیت‌ها، در اثر افزودن نانو کریستال سلولز را می‌توان به خاصیت آب‌دوستی نانو کریستال سلولز مرتبط دانست [۷]. این خاصیت آب‌دوستی نانو کریستال سلولز باعث شد تا یک فرآیند هیدرولیز در پلیمر پلی-کاپرولاکتون اتفاق بیافتد که در اثر آن هیدرولیز، طول زنجیره‌های پلیمری شکسته شده و کوتاه‌تر شوند [۴]. موضوع بسیار تأثیرگذار دیگر در کاهش جرم و به‌طور کلی تخریب نانوکامپوزیت‌ها، بلورینگی آن‌هاست. با افزایش میزان نانو کریستال سلولز تا یک درصد، از میزان بلورینگی نانوکامپوزیت‌ها کاسته شد (در ادامه در قسمت گرماسنجی روبشی تفاضلی)، اما افزودن ۳ درصد نانو کریستال سلولز، منجر به افزایش بلورینگی نانوکامپوزیت‌ها شد. نواحی کریستالی نسبت به نواحی آمورف، در برابر هیدرولیز بسیار مقاوم‌تر هستند [۴].

با آب مقطر جداشده، سپس برای رسیدن به وزن خشک به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون تحت دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. میزان کاهش وزن در طول زمان برای ارزیابی مقدار زیست‌تخریب‌پذیری نمونه‌ها بکار گرفته شد. کاهش وزن نمونه‌ها هر ۱۵ روز یک‌بار به مدت ۹۰ روز با استفاده از معادله زیر (رابطه ۱) محاسبه شد.

$$\text{رابطه (۱)} \quad (W_0 - W_d) / W_0 * 100 = \text{کاهش وزن}$$

W_0 و W_d به ترتیب بیانگر وزن خشک اولیه و وزن خشک

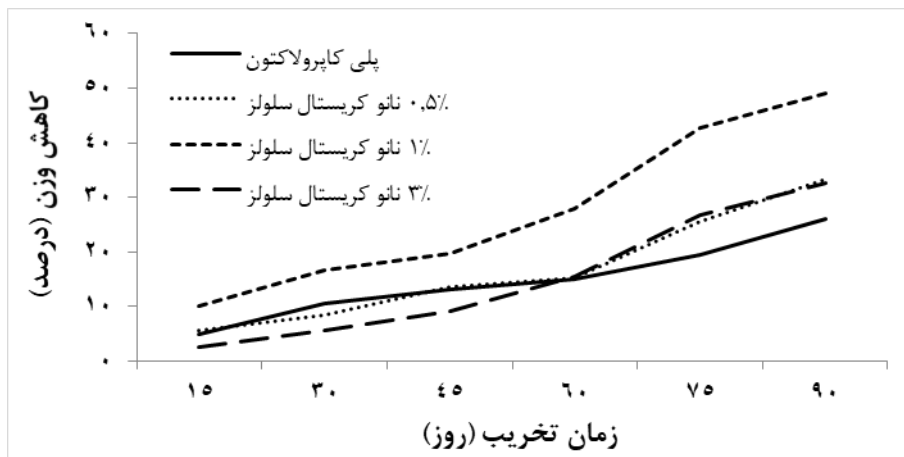
پس از دفن در خاک می‌باشند. آزمون با ۵ تکرار برای هر یک از نمونه‌ها انجام شد.

خواص مورفولوژیکی

به‌منظور بررسی مورفولوژیکی فیلم‌ها از میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل‌میدانی (FESEM) استفاده شد. برای این منظور از سطح شکست نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل FE-SEM MIRA تصویربرداری شد. سطح شکست نمونه‌ها با لایه‌نازکی (۲۰ نانومتر) از طلا پوشش داده شد و توسط چسب نقره روی صفحات خاصی تثبیت و در زیر میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت.

خواص گرمایی

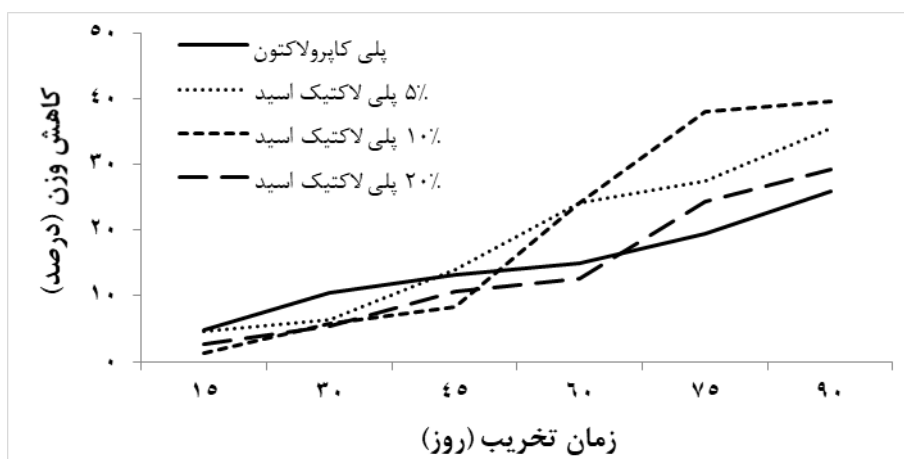
آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) جهت بررسی تغییر وزن نمونه که به‌عنوان تابعی از درجه حرارت یا زمان گرمادهی ثبت می‌شود انجام گردید. آنالیز تیمارها به‌وسیله دستگاه تجزیه و تحلیل حرارتی در محدوده دمایی صفر تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. آنالیز گرماسنجی تفاضلی (DSC) با استفاده از این روش دمای ذوب، دمای انتقال شیشه‌ای و مقدار بلورینگی نانوکامپوزیت تهیه‌شده اندازه‌گیری شد. این کار با گرمادهی مقدار معینی (۵ تا ۱۰ میلی‌گرم) از نمونه‌ها با سرعت مشخصی انجام گردید. ابتدا نمونه‌ها درون ظرف DSC گذاشته و سپس از دمای محیط تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه همراه با اتمسفر دهی نیتروژن گرم و



شکل ۱- تأثیر مستقل نانوکریستال سلولز بر کاهش جرم نانوکامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون

بلورینگی، کاهش جرم بیشتر را به دنبال دارد. در کامپوزیت حاوی ۲۰ درصد پلی‌لاکتیک اسید، میزان کاهش جرم علی‌رغم کاهش میزان بلورینگی، نسبت به سطوح ۵ و ۱۰ درصد، کاهش یافت. انتظار می‌رود که دلیل این امر، ترد و غیرقابل نفوذ بودن بیش از حد کامپوزیت حاوی ۲۰ درصد پلی‌لاکتیک اسید باشد. پلی-کاپرولاکتون یک پلیمر انعطاف‌پذیر است و همین منعطف بودن باعث شد تا در روزهای اول تخریب، علی‌رغم بلورینگی بالاتر نسبت به پلی‌لاکتیک اسید، کاهش جرم شدیدی داشته باشد. اما پلی‌لاکتیک اسید، پلیمری خشک و شکننده است و نفوذ میکروارگانیسم‌ها در بافت این پلیمر به زمان بیشتری نیاز دارد. احتمالاً به همین دلیل است که کامپوزیت حاوی ۲۰ درصد پلی‌لاکتیک اسید پس از ۶۶ روز از منظر کاهش جرم از نمونه شاهد پیشی گرفت و احتمالاً به همین دلیل است که در روزهای اول تخریب، نمونه پلی‌کاپرولاکتون کاهش جرم بیشتری از کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون/ پلی‌لاکتیک اسید دارد.

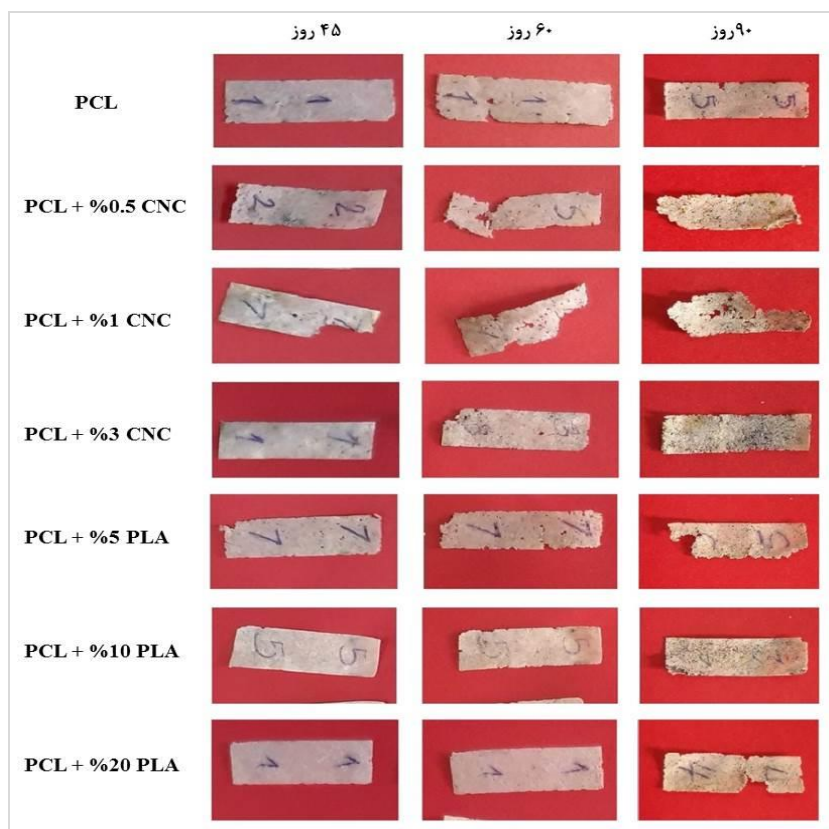
تأثیر مستقل پلی‌لاکتیک اسید بر میزان کاهش جرم کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس این شکل، در ۴۰ روز اول تخریب، میزان تخریب پلی‌کاپرولاکتون از کامپوزیت‌های پلی-کاپرولاکتون/ پلی‌لاکتیک اسید به مراتب بیشتر بود، اما پس از ۴۰ روز، کامپوزیت حاوی ۵ درصد پلی‌لاکتیک اسید، پس از ۵۰ روز کامپوزیت حاوی ۱۰ درصد پلی‌لاکتیک اسید و پس از ۶۶ روز کامپوزیت حاوی ۲۰ درصد پلی-لاکتیک اسید، از منظر کاهش جرم از پلی‌کاپرولاکتون پیشی گرفتند. دلیل افزایش میزان کاهش جرم در کامپوزیت‌های حاوی پلی‌لاکتیک اسید (۵ و ۱۰ درصد وزنی)، احتمالاً مربوط به کاهش میزان بلورینگی این کامپوزیت‌هاست. پلی‌لاکتیک اسید بلورینگی به مراتب کمتری نسبت به پلی‌کاپرولاکتون دارد [۵]، بنابراین می‌توان انتظار داشت که افزودن پلی‌لاکتیک اسید منجر به کاهش بلورینگی کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون/ پلی-لاکتیک اسید شود. همان‌طور که گفته شد کاهش



شکل ۲- تأثیر مستقل پلی لاکتیک اسید بر کاهش جرم کامپوزیت های پلی کاپرولاکتون/ پلی لاکتیک اسید

زیست تخریب پذیری (شکل ۱) هم به وضوح این کاهش جرم مشاهده می شود. در مورد نمونه های حاوی پلی- لاکتیک اسید همان طور که در نتایج زیست تخریب پذیری (شکل ۲) مشخص است با افزایش ۱۰ درصد در طی ۹۰ تخریب به خوبی مشاهده می شود.

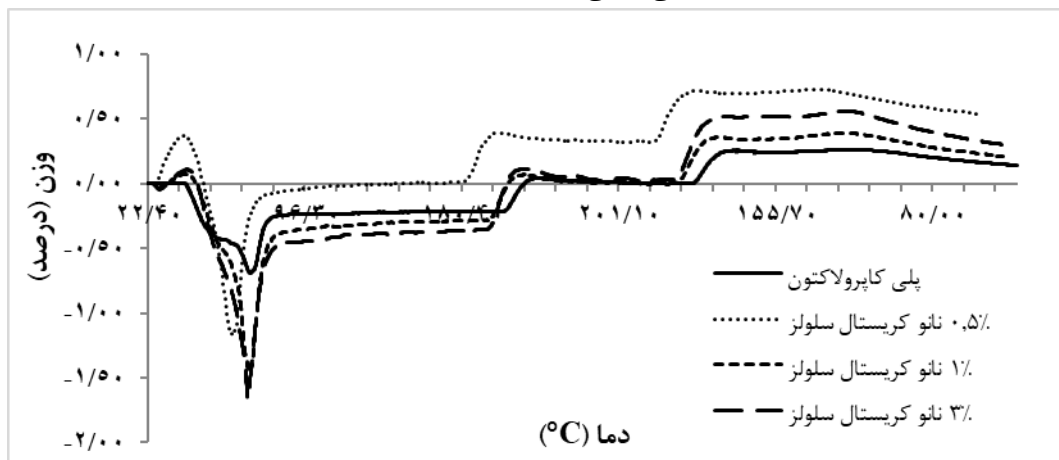
شکل ۳- تصاویر زیست تخریب پذیری نانوکامپوزیت- های پلی کاپرولاکتون در فواصل زمانی ۶۰، ۴۵ و ۹۰ روز را نشان می دهد. بر اساس این تصاویر با افزایش میزان نانوکریستال سلولز تا ۱ درصد در طی ۹۰ روز تخریب قابل ملاحظه ای مشاهده می شود که در نتایج



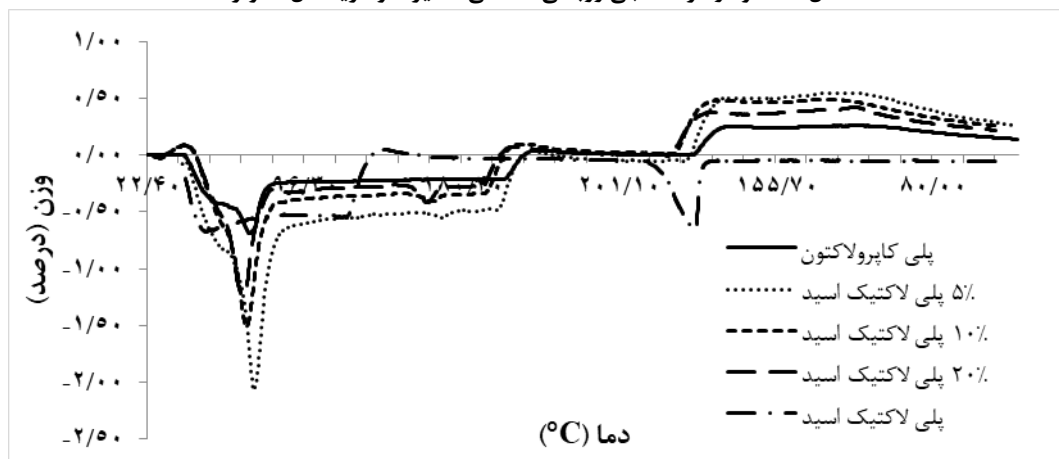
شکل ۳- زیست تخریب پذیری نانوکامپوزیت های پلی کاپرولاکتون در فواصل زمانی ۶۰، ۴۵ و ۹۰ روز

دارد اما در حقیقت یک الگوی نامنظم در بین زنجیره‌های پلیمری منظم پلی‌کاپرولاکتون ایجاد می‌کند و منجر به کاهش نسبی بلورینگی نسبت به پلی‌کاپرولاکتون خالص می‌شود. Hivechi و همکاران (۲۰۱۹) گزارش کردند که افزایش نانوکریستال سلولز تا ۲/۵ درصد منجر به کاهش میزان بلورینگی در ماتریس پلی‌کاپرولاکتون شد اما افزودن ۴ درصد نانوکریستال سلولز میزان بلورینگی را افزایش داد [۱۱، ۳]. بر اساس جدول ۲، با افزایش میزان پلی‌لاکتیک اسید، میزان بلورینگی کاهش یافت. بلورینگی پلی‌لاکتیک اسید به مراتب کمتر از پلی‌کاپرولاکتون است، بنابراین می‌توان انتظار داشت که با افزایش پلی‌لاکتیک اسید، میزان بلورینگی کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون/ پلی‌لاکتیک اسید کاهش یابد. همچنین انتظار می‌رود که الیاف PLA تحرک زنجیره‌های ماکرو مولکولی PCL را در طول فرایند رشد کریستال محدود کنند، که در نهایت بلورینگی نهایی را کاهش می‌دهد [۸].

شکل ۴، نمودار گرماسنجی روبشی تفاضلی مربوط به نانوکامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون و شکل ۵، نمودار این آزمون برای کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون/پلی‌لاکتیک اسید را نشان می‌دهد. جدول ۲، نیز مقادیر دمای ذوب و میزان بلورینگی که از این نمودارها استخراج شده را نشان می‌دهد. بر اساس جدول ۲، ترکیب نانو کریستال سلولز دمای ذوب نانو کامپوزیت را تغییر نداد [۱۰]، با افزایش نانوکریستال سلولز تا ۱ درصد، میزان بلورینگی کاهش یافت اما افزودن ۳ درصد نانوکریستال سلولز بلورینگی پلی‌کاپرولاکتون افزایش یافت. زنجیره‌های پلیمری هر نوع پلیمری هم‌زمان از یک الگوی منظم و نامنظم پیروی می‌کند که این الگو در حقیقت بلورینگی آن پلیمر را مشخص می‌کند، وقتی پلی‌کاپرولاکتون توسط کلروفورم وارد فاز انحلال می‌شود، در حقیقت الگوهای گفته شده دستخوش تغییر می‌شوند و رفته‌رفته با از دست دادن حلال این زنجیره‌های پلیمری مجدداً شکل می‌گیرند انتظار بر این است که نانو کریستال سلولز باینکه خود بلورینگی بالایی



شکل ۴- نمودار گرماسنجی روبشی تفاضلی (تأثیر نانو کریستال سلولز)



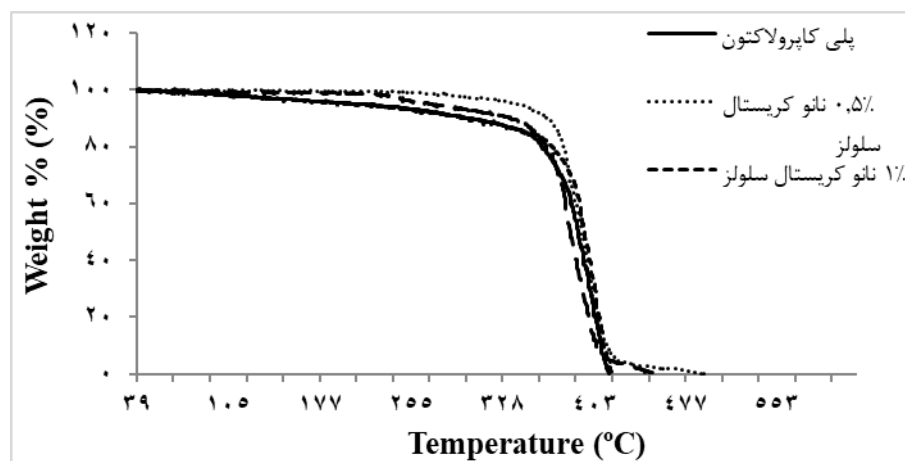
شکل ۵- نمودار گرماسنجی روبشی تفاضلی (تأثیر پلی لاکتیک اسید)

جدول ۲- مشخصه‌های استخراج‌شده از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی

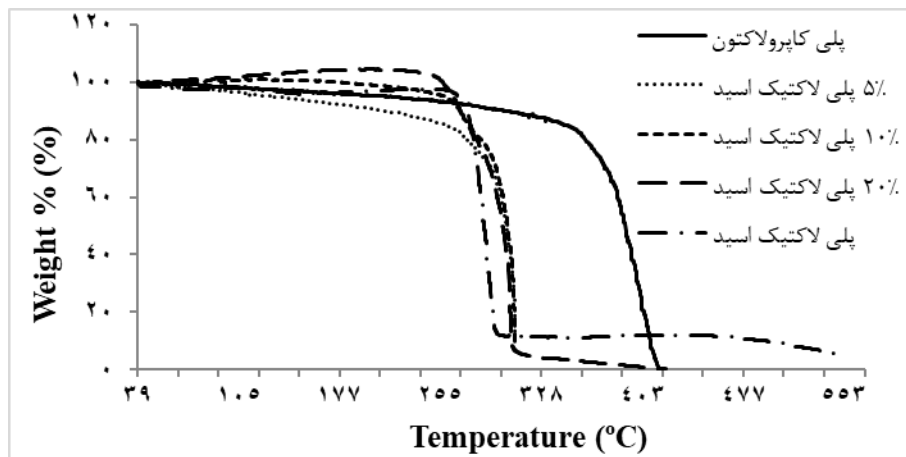
شماره نمونه	کد نمونه	دمای ذوب (درجه سانتی‌گراد)	گرمای نهان ذوب (ژول بر گرم)	بلورینگی (درصد)
۱	PCL	۲۰۳	۶۳/۸	۴۷/۲
۲	PCL+0.5%w CNC	۲۰۴	۶۳/۹	۴۷/۱
۳	PCL+1%w CNC	۲۰۴	۶۳/۳	۴۶/۴
۴	PCL+3%w CNC	۲۰۵	۶۷/۳	۴۸/۳
۵	PCL+5%wPLA	۲۰۳	۶۶/۷	۴۶/۹
۶	PCL+10%wPLA	۲۰۴	۶۸/۳	۴۵/۵
۷	PCL+20%wPLA	۲۰۳	۷۴/۳	۴۴
۸	PLA	۱۶۰	۴۰/۵	۴۳/۱

پلیمری پلی‌کاپرولاکتون و نانو کریستال سلولز است که حرکات زنجیره‌های پلیمری پلی‌کاپرولاکتون را محدود می‌کند. این فعل و انفعالات قوی احتمالاً مربوط به پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نانو کریستال سلولز و گروه‌های هیدروکسیل پلی‌کاپرولاکتون و همچنین پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نانو کریستال سلولز و گروه‌های کربونیل پلی‌کاپرولاکتون می‌باشد [۱۲]. بر اساس شکل ۷، با افزایش میزان پلی‌لاکتیک‌اسید دمای تجزیه اولیه یا به عبارتی دیگر پایداری حرارتی پلی‌کاپرولاکتون کاهش می‌یابد. در مورد PCL اولین مرحله تجزیه در ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد و برای PLA دمای تجزیه اولیه در حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در نمونه‌های حاوی PCL/ PLA دمای تجزیه اولیه به حدود ۲۶۰-۲۷۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد که مربوط به محدود شدن زنجیره‌های پلی‌کاپرولاکتون توسط پلی‌لاکتیک‌اسید می‌باشد [۱۳].

شکل ۶، تأثیر نانو کریستال سلولز و شکل ۷، تأثیر پلی‌لاکتیک‌اسید بر وزن سنجی گرمایی نانوکامپوزیت‌های ساخته‌شده را نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۶، فرآیند تخریب در طی دو مرحله انجام می‌شود و با افزایش میزان نانو کریستال سلولز دمای تجزیه اولیه نانو کامپوزیت افزایش می‌یابد. در مورد پلی‌کاپرولاکتون، اولین مرحله تجزیه در ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد احتمالاً به دلیل تجزیه گروه‌های استری می‌باشد. و مرحله دوم تجزیه در دمای ۴۱۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل فرآیند دی‌پلیمر شدن پلیمر می‌باشد. در نمونه‌های حاوی نانو کریستال سلولز تخریب اولیه در محدوده دمایی ۳۵۰ تا ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاده که مربوط به تخریب نانو کریستال سلولز می‌باشد و مرحله دوم تخریب در محدوده‌ی ۴۳۰ تا ۴۸۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاده که مربوط به تخریب پلیمر می‌باشد. افزایش دمای تخریب حرارتی نانوکامپوزیت‌ها به دلیل فعل و انفعال قوی بین زنجیره‌های



شکل ۶- تأثیر نانو کریستال سلولز بر وزن سنجی گرمایی نانوکامپوزیت‌ها



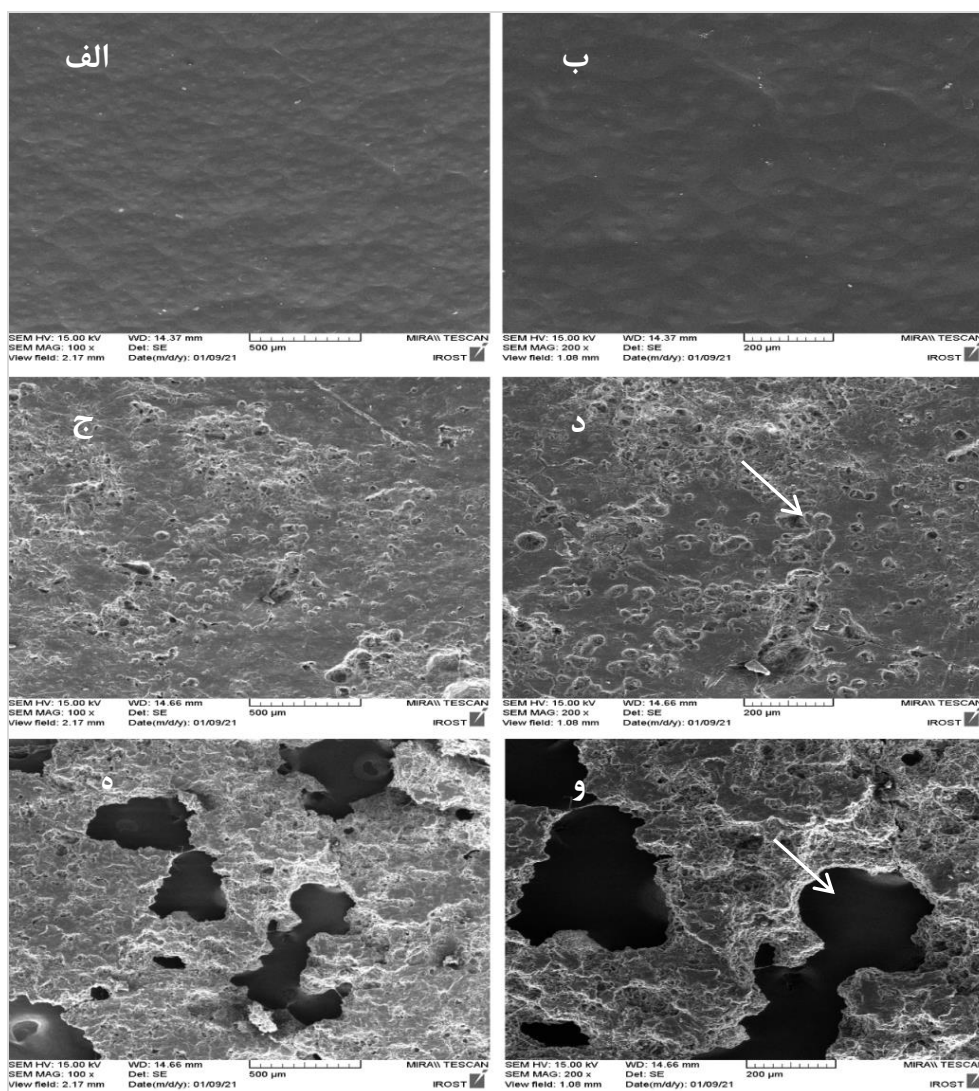
شکل ۷- تأثیر پلی لاکتیک اسید بر وزن سنجی گرمایی کامپوزیت‌ها

این تصاویر تأییدی بر میزان کاهش جرم نانوکامپوزیت‌های ساخته شده می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر نانو کریستال سلولز و پلی-لاکتیک اسید بر خواص گرمایی، مرفولوژیکی و زیست-تخریب‌پذیری پلی‌کاپرولاکتون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که این نانوکامپوزیت‌ها پس از سه ماه حدود ۵۰ درصد از وزن خود را در آزمون زیست‌تخریب‌پذیری از دست دادند. علاوه بر آن نتایج حاصل از آزمون‌های وزن سنجی گرمایی (TGA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) حاکی از عملکرد مناسب این نانوکامپوزیت‌ها از نظر مقاومت گرمایی بودند. بنابراین می‌توان انتظار داشت که این نانوکامپوزیت‌ها علاوه برداشتن خصوصیات قابل قبول در زمان عمر سرویس در مصارفی همچون بسته‌بندی، محصولات بهداشتی و غیره، پس از پایان عمر سرویس نیز طی مدت زمان حدود ۶ ماه به‌طور کامل تجزیه شده و به محیط زیست برمی‌گردد و باعث کاهش بسیار از مشکلات زیست‌محیطی می‌شود.

شکل ۸، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی بعد از ۹۰ روز تخریب، در دو بزرگنمایی مختلف را نشان می‌دهد. تصاویر مربوط به سه دسته تخریب کم (نمونه شماره ۱ مربوط به پلی‌کاپرولاکتون خالص)، تخریب متوسط (نمونه شماره ۶ مربوط به کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون و ۱۰ درصد پلی‌لاکتیک اسید) و تخریب زیاد (نمونه ۳ مربوط به نانوکامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون و ۱ درصد نانو کریستال سلولز) می‌باشد. همان‌طور که در تصاویر ۸ الف و ب مربوط به نمونه پلی‌کاپرولاکتون خالص قابل مشاهده است، میزان تخریب پس از ۹۰ روز به شدت کم می‌باشد. نواحی تخریب شده در این تصاویر با فلش مشخص شده است. با افزودن ۱۰ درصد پلی‌لاکتیک اسید، میزان تخریب به شدت افزایش یافت (شکل ۸-ج و شکل ۸-د). این تخریب به صورت سوراخ و حباب‌های ریز و درشت کاملاً در تصاویر مشخص شده است. اما در شکل ۸-ه و شکل ۸-و که مربوط به نانوکامپوزیت پلی-کاپرولاکتون حاوی ۱ درصد نانو کریستال سلولز می‌باشد، میزان تخریب کاملاً مشهود است و بیش از نیمی از بافت نانوکامپوزیت کاملاً تخریب شده است.



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نمونه‌های تخریب‌شده پس از ۹۰ روز، پلی‌کاپرولاکتون خالص بزرگنمایی ۱۰۰ (الف)، پلی‌کاپرولاکتون خالص بزرگنمایی ۲۰۰ (ب)، پلی‌کاپرولاکتون و ۱۰ درصد پلی‌لاکتیک اسید بزرگنمایی ۱۰۰ (ج)، پلی‌کاپرولاکتون و ۱۰ درصد پلی‌لاکتیک اسید بزرگنمایی ۲۰۰ (د)، پلی‌کاپرولاکتون و ۱ درصد نانوکریستال سلولز بزرگنمایی ۱۰۰ (ه)، پلی‌کاپرولاکتون و ۱ درصد نانوکریستال سلولز بزرگنمایی ۲۰۰ (و).

منابع

- [1] Salehpour, SH., Jonoobi, M., Oksman, K., Ahmadzadeh, M. and Khanali, M., 2018. Study of biodegradability and mechanical properties of polyvinyl alcohol (PVA) reinforced with cellulose nanofiber (CNF). *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 8(4): 497-508. (In Persian).
- [2] Blázquez, E., Pérez, E., Lorenzo, V. and Cerrada, M. L., 2019. Crystalline Characteristics and Their Influence in the Mechanical Performance in Poly("Caprolactone) / High-Density Polyethylene Blends. *Polymers*, 11(11): 1874.
- [3] Hivechi, A., Hajir Bahrami, S. and Siegel, R.A., 2019. Drug release and biodegradability of electrospun cellulose nanocrystal reinforced polycaprolactone. *Materials Science and Engineering: C*, 94:929-937.

- [4] Arrieta, M.P., Fortunati, E., Dominici, F., López, J. and Kenny, J.M., 2015. Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends. *Carbohydrate Polymers*, 121:265-275.
- [5] Sessini, V., Navarro-Baena, I., Arrieta, M.P., Dominici, F., Lopez, D., Torre, L. Kenny, J.M. Dubois, P. Raquez, J. M. and Peponi, L., 2018. Effect of the addition of polyester-grafted-cellulose nanocrystals on the shape memory properties of biodegradable PLA/PCL nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 152: 126-138.
- [6] Ashori, A.R., Shahreki, A. and Ismaeilimoghadam, S., 2019. Effects of cellulose nanocrystal addition on the properties of polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) films. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 10(1):153-164. (In Persian).
- [7] Garcia, D.G., Martinez, J.L., Balart, R., Strömberg, E. and Moriana, R., 2018. Reinforcing capability of cellulose nanocrystals obtained from pine cones in a biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ϵ -caprolactone) (PHB/PCL) thermoplastic blend. *European Polymer Journal*, 104:10-18.
- [8] Ju, D., Han, L., Guo, Z., Bian, J., Li, F., Chen, S., and Dong, L., 2015. Effect of the diameter of poly (lactic acid) fiber on the physical properties of poly(ϵ -caprolactone). *International Journal of Biological Macromolecules*, 76: 49-57.
- [9] ASTM D5988-03, Standard Test Method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting, Annual book of ASTM: American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2003.
- [10] Kalita, N. K., Bhasney, S.M., Mudenur, C., Kalamdhad, A. and Katiyar, V., 2020. End-of-life evaluation and biodegradation of Poly (lactic acid) (PLA)/Polycaprolactone (PCL)/Microcrystalline cellulose (MCC) polyblends under composting conditions. *Chemosphere*, 247(8):125875.
- [11] Germiniani, L. G. L., Da Silva, L. C. E. D., Plivelic, T. S. and Goncalves, M. C., 2019. Poly(ϵ -caprolactone)/cellulose nanocrystal nanocomposite mechanical reinforcement and morphology: the role of nanocrystal pre-dispersion. *Composites. journal of Materials Science*, 54: 414–426.
- [12] Gibril, M. E., Ahmed, K., Lekha, P., Sithole, B., Khosla, A., and Furukawa, H., 2019. Effect of nanocrystalline cellulose and zinc oxide hybrid organic-inorganic nanofiller on the physical properties of polycaprolactone nanocomposite films. *Microsystem Technologies*, DOI:10.1007/s00542-019-04497-x.
- [13] Hoidy, W. H., Ahmad, M. B., Al-Mulla, J. and Ibrahim, N. A. B., 2010. Preparation and Characterization of Polylactic Acid/Polycaprolactone Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Sciences*, 10(2): 97-106.

Investigation of biodegradability behavior, thermal properties, and morphology of polycaprolactone/ polylactic acid/ crystal nanocellulose nanocomposites

Abstract

This study aimed to investigate the biodegradability behavior and thermal properties of polycaprolactone / polylactic acid / nanocrystalline cellulose nanocomposites. Polycaprolactone and polylactic acid were dissolved in chloroform in ratios of 100/0, 95/5, 90/10, and 80/20%, and cellulose nanocrystals were added to the compounds at levels of 0, 0.5, 1, and 3%. Nanocomposites were prepared by solvent casting method. Then, their biodegradability behavior in the soil environment was investigated. The thermal properties of nanocomposites were investigated by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry tests. Field emission scanning electron microscopy was also used for the microscopic study of nanocomposites. The results showed that with increasing cellulose nanocrystals to 1%, the mass loss of nanocomposites increased, but adding 3% of it led to a decrease in the mass loss of nanocomposites. With the increase of polylactic acid, up to 10%, the mass loss of the composites decreased, but the addition of 20% of it led to a decrease in the mass loss of the composites. The addition of cellulose nanocrystals to polycaprolactone increased its thermal resistance, but the addition of polylactic acid reduced this resistance. The results of scanning electron microscopy confirmed the degradation of nanocomposites in the soil.

Keywords: Biodegradability, nanocomposites, crystal nanocellulose, polycaprolactone, polylactic acid.

A. Shahraki¹

B. Nosrati Sheshkal^{2*}

M. Jonoobi³

M. Abdouss⁴

M. Dahmardeh Ghalehno⁵

¹ Ph. D Student, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Zabol, Iran

² Associate professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Zabol, Iran

³ Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran

⁴ Professor, Department of Chemical, Amirkabir University, Tehran, Iran

⁵ Assistant Professor., Department of wood and paper sciences and technology, University of Zabol, Zabol, Iran

Corresponding author:

Nosrati.babak@uoz.ac.ir

Received: 2021/08/22

Accepted: 2021/10/11