

## تاثیر افزودن نانو کریستال سلولز بر خواص فیلم‌های پلیمری پلی هیدروکسی بوتیرات کووالرات

## چکیده

پلی هیدروکسی بوتیرات کووالرات (PHBV) یک بایوپلیمر گرماترم و زیست تخریب پذیر است که بوسیله گونه‌ای از باکتری‌ها تولید می‌شود. این بایوپلیمر به دلیل خواص مشابه با پلی‌پروپیلن بسیار مورد توجه مجامع علمی و صنعتی واقع شده است. با وجود مزایای زیاد PHBV نسبت به پلیمرهای پتروشیمیایی، استفاده از آن به علت پرهزینه بودن فرایند تولید و همچنین پایین بودن برخی خواص فیزیکی و مکانیکی، محدود می‌باشد. یکی از روشهای برطرف کردن این مشکل استفاده از نانو ذرات بعنوان تقویت کننده است. در این پژوهش، فیلم‌های نانوکامپوزیت PHBV حاوی نانوکریستال سلولز (CNC)، تهیه شد. تاثیر افزودن CNC بر ویژگی‌های مکانیکی شامل استحکام کششی و ازدیاد طول پارگی و ویژگی‌های دینامیکی-مکانیکی شامل مدول ذخیره و تانژانت دلتا و ویژگی‌های مرفولوژی سطحی توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و نهایتاً ویژگی‌های حرارتی توسط آنالیز گرماسنجی تفاضلی (DSC) بر اساس استانداردهای مربوط مورد ارزیابی قرار گرفت. نانو کریستال سلولز با نسبت‌های صفر، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی به بایوپلیمر اضافه شد و فیلم نانوکامپوزیت به روش قالبگیری محلول تهیه شد. نتایج آزمون‌های مکانیکی نشان داد که استحکام کششی با افزایش نانو کریستال سلولز تا ۱ درصد افزایش یافت اما با افزودن مقادیر بالاتر، استحکام کششی کاهش یافت. همچنین ازدیاد طول در نقطه شکست با افزایش نانو ذرات کاهش یافت. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی پویشی حاکی از پراکنش بسیار خوب نانو ذرات در سطح ۱ درصد می‌باشد. نتایج آزمون دینامیکی- مکانیکی نیز نشان داد که با افزایش درصد نانو ذرات در دماهای پایین مدول ذخیره نانوکامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد و با افزایش دما مدول ذخیره کاهش می‌یابد. نتایج آزمون گرماسنجی تفاضلی نیز نشان داد افزودن نانو ذرات دمای انتقال شیشه‌ای را افزایش می‌دهد که احتمالاً به علت ایجاد پیوندهای قوی بین پلیمر و نانو کریستال سلولز و همچنین بلورینگی بالای CNC می‌باشد.

**واژگان کلیدی:** نانوکریستال سلولز، بایوپلیمر، کامپوزیت سبز، پلی هیدروکسی بوتیرات کووالرات.

علیرضا عشوری<sup>۱\*</sup>

افسانه شهرکی<sup>۲</sup>

سعید اسمعیلی مقدم<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> استاد پژوهشکده فناوریهای شیمیایی، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

<sup>۲</sup> دانشجوی دوره دکتری تخصصی فرآورده‌های چندسازه چوب، دانشگاه زابل، زابل، ایران

<sup>۳</sup> دانشجوی دوره دکتری تخصصی فرآورده‌های چندسازه چوب، دانشگاه تهران، کرج، ایران

مسئول مکاتبات:

[ashori@irost.ir](mailto:ashori@irost.ir)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۲۲

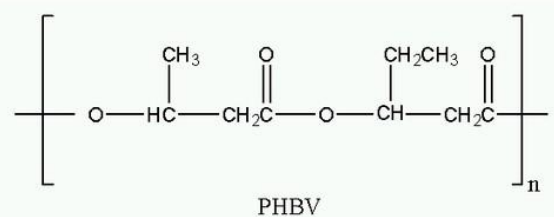
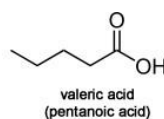
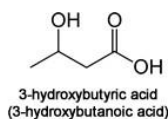
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۱۳

## مقدمه

افزایش دارد. بطور معمول بیشتر کامپوزیتها با استفاده از پلیمرهای مرسوم از جمله پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن و ... ساخته می‌شوند که متاسفانه این پلیمرها بدلیل ساختار

امروزه بدلیل مزایا و ویژگیهای فراوانی که کامپوزیتها یا فرآورده‌های چندسازه دارند، مصرف آنها روندی رو به

بوتیرات نوعی پلی‌استر ترموپلاستیک است که با تجهیزات معمول می‌توان هم اکسترود شده و هم قالبگیری شود. علیرغم ویژگیهای ذکر شده، پلی‌هیدروکسی بوتیرات بدلیل رفتار مکانیکی شکننده، نقطه ذوب پایین و قیمت نسبتاً بالا، در صنعت کاربرد محدودی دارد. این بایوپلیمر بدلیل کریستالینیتت بالا و رفتار آبگریزش عایق بسیار مناسبی است و می‌تواند به عنوان بهترین گزینه جهت ساخت فیلم مورد مصرف قرار بگیرد [۱]. یکی از مهمترین ایرادهای پلی‌هیدروکسی بوتیرات افزایش شکنندگی آن در گذر زمان، حتی در دمای اتاق می‌باشد. با اضافه نمودن کوپلیمر هیدروکسی کووالرات به پلی هیدروکسی بوتیرات تا حدودی محدودیتهای PHB برطرف شده، خواص فیزیکی بهبود یافته و پلیمر حاضر نقطه ذوب و انعطاف پذیری بالاتر و در نتیجه کاربرد وسیعتری از پلی-هیدروکسی بوتیرات دارد. البته اضافه نمودن کوپلیمر هیدروکسی کووالرات کریستالینیتت و درجه کریستالی را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد [۴].



شکل ۱- پلی هیدروکسی بوتیرات کووالرات و دو مونومر تشکیل دهنده آن

کننده‌های نانویی در مقایسه با CNTs و GNPs، پراکندگی بهتر در ماتریس و هزینه‌های کمتر در برخی موارد است. نانوکریستال سلولز (CNC) یکی از پرکاربردترین تقویت‌کننده‌های زیستی جهت استفاده در کامپوزیتهای پلیمری می‌باشد که به شدت دوستدار محیط زیست هستند. در حال حاضر نانوکریستال سلولز به دلیل دسترس بودن، قیمت مناسب و خواص مکانیکی ممتاز، بسیار مورد مصرف قرار گرفته‌اند [۲].

نفی و غیرزیست تخریب پذیرشان، دوستدار محیط زیست نمی‌باشند [۱]. ضمناً بدلیل محدود بودن منابع نفتی و آلودگی روز افزون محیط‌زیست، در سالهای اخیر گرایش به تولید کامپوزیتهای زیست تخریب پذیر فزونی گرفته است [۲].

پلی‌هیدروکسی آلکانوئیدها جزو اولین و شناخته شده-ترین گروه از بایوپلیمرها می‌باشند. پلی‌هیدروکسی بوتیرات (PHB) و پلی‌هیدروکسی بوتیرات کووالرات (PHBV) جزء زیر مجموعه‌های آلکانوئیدها بوده که بعلاوه خواص و کاربردهای گوناگون و همچنین داشتن رفتارهای مشابه با پلی‌پروپیلن توجه زیادی را به خودشان معطوف کرده‌اند [۳، ۴]. استفاده از این بایوپلیمر بعلاوه دارا بودن ساختار زیستی و برآورده نمودن توقعات خواص مکانیکی در کاربردهای گوناگون از جمله در صنایع بسته‌بندی، کشاورزی، علوم دریایی و پزشکی مورد توجه قرار گرفته است. پلی هیدروکسی بوتیرات دارای رفتار آبگریز و کریستالی بالا و همچنین خواص مکانیکی قابل مقایسه با ترموپلاستیکهای معمول می‌باشد [۳]. پلی‌هیدروکسی

در سال‌های اخیر، تقویت‌کننده‌های در مقیاس نانو بعلاوه افزایش دادن کیفیت و بهبود خواص پلیمرها توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در این میان، نانولوله‌های کربنی (CNTs) و نانو ساختارهای گرافن (GNSs) خواص مکانیکی ذاتی بیشتری دارند. اما انطباق CNTs و GNSs با ماتریس پلیمری دشوار است، زیرا آنها از طریق نیروهای متعدد واندروالسی اتصال می‌یابند. نانو تقویت‌کننده‌های فلزی در همه اشکال (نانوسیم، نانو پودر و غیره) را می‌توان در کامپوزیتهای استفاده کرد. مزایای اصلی این تقویت

## مواد و روش‌ها

### مواد

پلی‌هیدروکسی بوتیرات کووالرات به عنوان ماتریس از شرکت Merck آلمان خریداری شد. این بایوپلیمر دارای وزن مولکولی ۲۳۷,۵۰۰ و مقدار HV ۱۲ mol% بود. در این تحقیق از ژل نانو کریستال سلولز (۳ درصد وزنی) محصول شرکت نانو نوین پلیمر استفاده شد. کلروفورم به عنوان حلال PHBV از شرکت Merck آلمان تهیه گردید.

### تهیه فیلم نانو کامپوزیت

برای ساخت فیلم نانو کامپوزیت از روش قالبگیری محلول (Solution casting) استفاده شد. در این روش ابتدا پلی‌هیدروکسی بوتیرات کووالرات را در کلروفورم با استفاده از دستگاه فراصوت با شدت ۱۰۰ وات و به مدت ۶ دقیقه پراکنده کرده و سپس ژل نانو کریستال سلولز را به محلول کلروفورم و PHBV اضافه کرده و به مدت ۳ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده تا آمیختگی به طور کامل انجام شده و ذرات نانو کریستال سلولز در محلول به طور یکنواخت پراکنده گردد. محلول حاصل را در داخل پتری دیش شیشه‌ای ریخته و روی هیتر با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده تا حلال آن بتدریج تبخیر گردد و فیلمی نازک تشکیل گردد. جدول ۱ تیمارهای این تحقیق را نشان می‌دهد که برای هر تیمار ۳ تکرار انجام شد.

Seone و همکاران (۲۰۱۷) کامپوزیتی با استفاده از ۲، ۴ و ۶ درصد نانو کریستال سلولز و ۲ درصد سلولز باکتریایی تهیه نمودند. با افزودن مقدار کمی نانو کریستال سلولز و توزیع یکنواخت آن و برهمکنش نانوذرات و ماتریس پلیمری، خواص مکانیکی، حرارتی و نفوذپذیری گازی بهبود بخشید [۴]. Dasan و همکاران (۲۰۱۷) ترکیب نانو کامپوزیت زیستی پلی‌لاکتیک اسید/پلی‌هیدروکسی بوتیرات کووالرات (PLA/PHBV) تقویت شده با نانو کریستال سلولز جهت کاربردهای بسته بندی را مورد بررسی قرار دادند. جهت ساخت کامپوزیت مربوطه پلی‌لاکتیک اسید با نسبت ۳۰ به ۷۰ و با غلظت ۲۰٪ کلروفورم به ماتریس پلی‌هیدروکسی بوتیرات کووالرات اضافه گردید [۵]. با افزودن نانو کریستال سلولز، این نانو کامپوزیت بهبود خواص مکانیکی و کاهش نفوذپذیری اکسیژن را از خود نشان داد. بعلاوه ساختار کریستالی نانو کریستال سلولز، با افزایش درصد آن، کاهش تدریجی شاخص کریستالی در بایوکامپوزیت‌ها رخ داد. شایان ذکر است بایو نانو کامپوزیت تقویت شده در مقایسه با پلیمر خالص، سطوح زبرتری دارد. میزان اندک نانو کریستال سلولز (کمتر از ۰٫۷۵٪) سازگاری بسیار مناسبی با کامپوزیت PLA/PHBV دارد [۶،۷]. پژوهش حاضر با هدف بررسی اثر افزودن نانو کریستال سلولز بر خواص فیزیکی، حرارتی و مکانیکی فیلم کامپوزیتی PHBV/CNC انجام شد.

جدول ۱- ترکیب فیلم‌های پلیمری

شماره	تیمار	PHBV (wt%)	CNC (wt%)	کلروفورم (cc)
۱	PHBV	۱۰۰	۰	۶۰
۲	PHBV/CNC1	۹۹	۱	۶۰
۳	PHBV/CNC3	۹۷	۳	۶۰
۴	PHBV/CNC5	۹۵	۵	۶۰

ASTM D882-02 انجام شد. نمونه‌ها در ابعاد ۵ در ۵۰ میلیمتر تهیه و به وسیله دستگاه کشش سنتام مدل STM50 با طول دهانه اولیه ۳۰ میلیمتر و سرعت بارگذاری ۵ میلیمتر بر دقیقه اندازه‌گیری شد.

### بررسی خواص

#### آزمون کشش

ویژگی‌های مکانیکی نمونه فیلم شامل استحکام کششی و تغییر طول تا نقطه شکست بر اساس استاندارد

برای هر نمونه تکرار شد. بلورینگی نمونه‌ها طبق رابطه ۱ بدست آمد:

$$\%X_C = (\Delta H / \Delta H_{100}) * 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

که در آن  $\Delta H$  گرمای نهان ذوب بدست آمده از نمونه-ها و  $\Delta H_{100}$  گرمای نهان ذوب پلیمر ۱۰۰ درصدی بلوری می‌باشد که در این پژوهش برای PHBV، ۱۴۶ منظور گردید.

### تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

تجزیه و تحلیل آماری نتایج با استفاده از نرم‌افزار SPSS در غالب طرح آماری آنالیز یک‌طرفه انجام شد و پس از مشاهده تفاوت معنی‌دار بین تیمارها از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح اطمینان ۹۹ درصد برای مقایسه سطوح استفاده شد.

### نتایج و بحث

نتایج تجزیه و تحلیل آماری مربوط به استحکام کششی در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بین تیمارها از نظر استحکام کششی اختلاف معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد وجود دارد. شکل ۲ استحکام کششی نمونه‌های حاوی نانو کریستال سلولز را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل با افزایش نانو کریستال سلولز تا سطح ۱ درصد استحکام کششی فیلم‌های پلیمری افزایش چشمگیری داشت، اما افزودن مقادیر بیشتر نانو کریستال سلولز تا سطح ۵ درصد منجر به افت استحکام کششی گردید. بیشترین میزان استحکام کششی مربوط به تیمار شماره ۲ که حاوی ۱ درصد نانو کریستال سلولز به همراه پلیمر است، می‌باشد. مقدار استحکام کششی این تیمار حدود ۱۲۴ مگاپاسکال است، این مقدار نشان دهنده استحکام کششی بسیار زیاد این فیلم می‌باشد. این افزایش استحکام کششی می‌تواند به دلیلی استحکام کششی زیاد ذاتی نانو ذرات کریستال سلولز باشد که به عنوان یک تقویت کننده مناسب عمل کرده و توانسته پیوند خوبی را با پلیمر به وجود آورد [۸].

### ارزیابی دینامیکی - مکانیکی (DMA)

ارزیابی دینامیکی ویژگی‌های مکانیکی، روشی برای مطالعه رفتار ویسکوالاستیک پلیمرهاست که در آن مدول ذخیره و تانژانت دلتا بررسی شد. نمونه‌ها برای این آزمون در ابعاد  $5 \times 20$  میلیمتر آماده شد و توسط دستگاه DMTA-TRITON مدل TRITEC 2000 DMA ساخت انگلستان تحت شرایط دمایی  $40 - 80$  درجه سلسیوس با سرعت دمادهی ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه و فرکانس ۱ هرتز اندازه‌گیری شد.

### میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

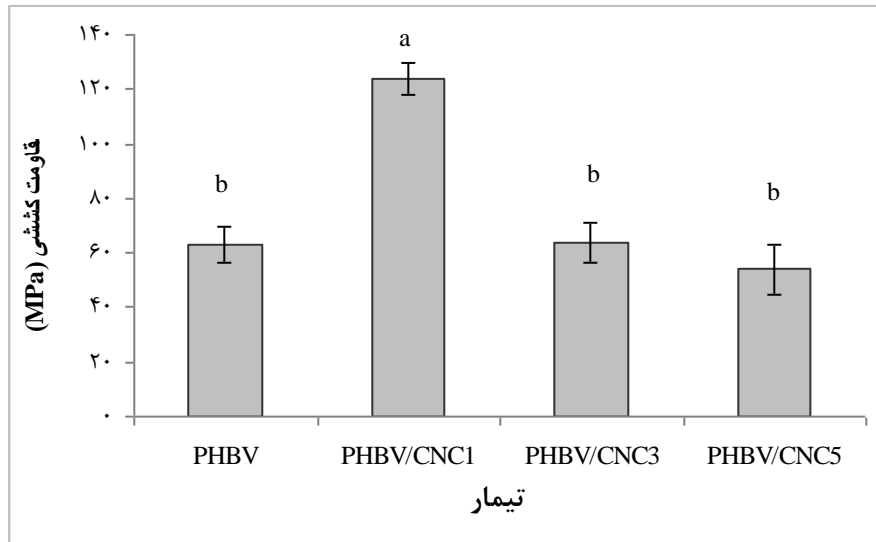
به منظور بررسی مرفولوژی فیلم‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. برای این منظور از سطح شکست نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل (MIRA-II TESCAN) تصویربرداری شد. سطح شکست نمونه‌ها با لایه نازکی ( $20$  نانومتر) از طلا پوشش داده شد و توسط چسب نقره روی صفحات خاصی تثبیت و در زیر میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت.

### آنالیز گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)

به‌منظور بررسی اثر نانوذرات بر دمای ذوب، مقدار بلورینگی کامپوزیت و دمای انتقال شیشه‌ای PHBV، از دستگاه گرما وزن سنج پویشی تفاضلی مدل Maia-200 ساخت شرکت Netsch آلمان استفاده شد. برای بدست آوردن دمای انتقال PHBV خالص و نمونه‌های کامپوزیت تهیه شده با نانوذرات کریستال سلولز،  $10 \text{ mg}$  از نمونه مورد نظر در ظروف آلومینیمی دستگاه قرار گرفت. برای پاک کردن تاریخچه گرمایی نمونه‌ها، ابتدا با سرعت  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  گرمادهی شدند و به مدت ۱۰ دقیقه در این دما نگه داشته شدند. پس از آن در مرحله دوم تا دمای  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  -خنک شدند. در مرحله سوم، پس از ۱۵ دقیقه گرمادهی پایا تا دمای  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ، به مدت ۵ دقیقه همراه با اتمسفردهی نیتروژن گرم نگه داشته شدند. همچنین، برای بررسی تکرارپذیری و اطمینان از دماهای خوانده شده از روی نمودارها، این آزمون سه مرتبه

جدول ۲- تجزیه واریانس مربوط به استحکام کششی فیلم‌های پلیمری

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	سطح معنی‌داری
بین گروه‌ها	۱۲۴۱۶/۰۲۳	۳	۴۱۳۸/۶۷۴	۱۳/۲۱۵ **	۰/۰۰۰
درون گروه‌ها	۳۷۵۸/۲۷۲	۱۲	۳۱۳/۱۸۹		
کل	۱۶۱۷۴/۲۹۵	۱۵			



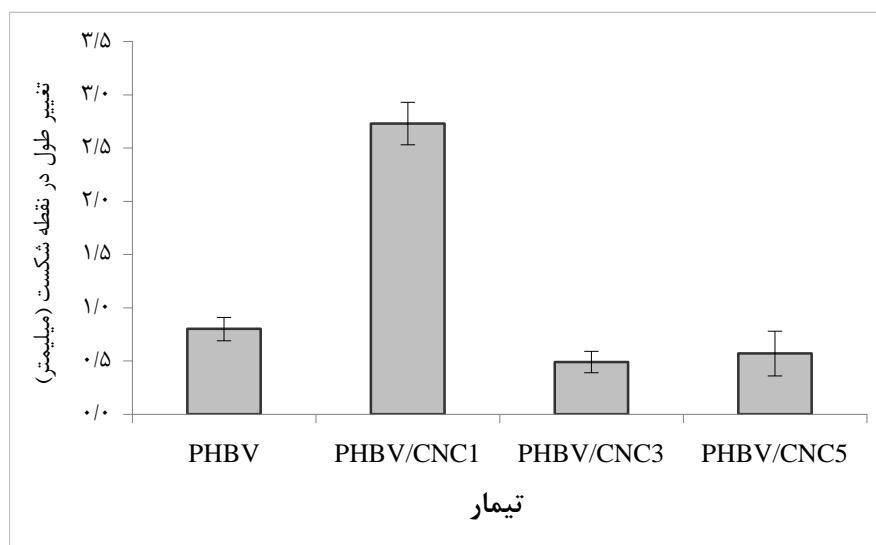
شکل ۲- استحکام کششی فیلم‌های پلیمری

اضافه شدن نانو ذرات کریستال سلولز طول در نقطه شکست کاهش یافت. در واقع افزودن نانو کریستال سلولز که منشأ بلوری دارد منجر به تردتر شدن نمونه نیز می‌شود. به عبارتی دیگر این ذرات منجر به کاهش خاصیت انعطاف‌پذیری پلیمر می‌شوند، بنابراین تغییر طول در نقطه شکست بر اثر افزودن این ذرات کاهش یافت.

نتایج تجزیه و تحلیل آماری مربوط به تغییر طول در نقطه شکست فیلم‌های پلیمری در جدول ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بین تیمارها از نظر تغییر طول در نقطه شکست اختلاف معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد وجود دارد. شکل ۳ تغییر طول در نقطه شکست فیلم‌های پلیمری نمونه‌های حاوی نانو کریستال سلولز را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، بر اثر

جدول ۳- تجزیه واریانس تغییر طول در نقطه شکست فیلم‌های پلیمری

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	سطح معنی‌داری
بین گروه‌ها	۰/۲۵۰	۳	۰/۰۸۳	۱/۴۹۳ n.s	۰/۲۶۶
درون گروه‌ها	۰/۶۶۹	۱۲	۰/۰۵۶		
کل	۰/۹۱۹	۱۵			



شکل ۳- تغییر طول در نقطه شکست فیلم‌های پلیمری

#### مقدار بلورینگی و دمای انتقال شیشه‌ای نانو کامپوزیت

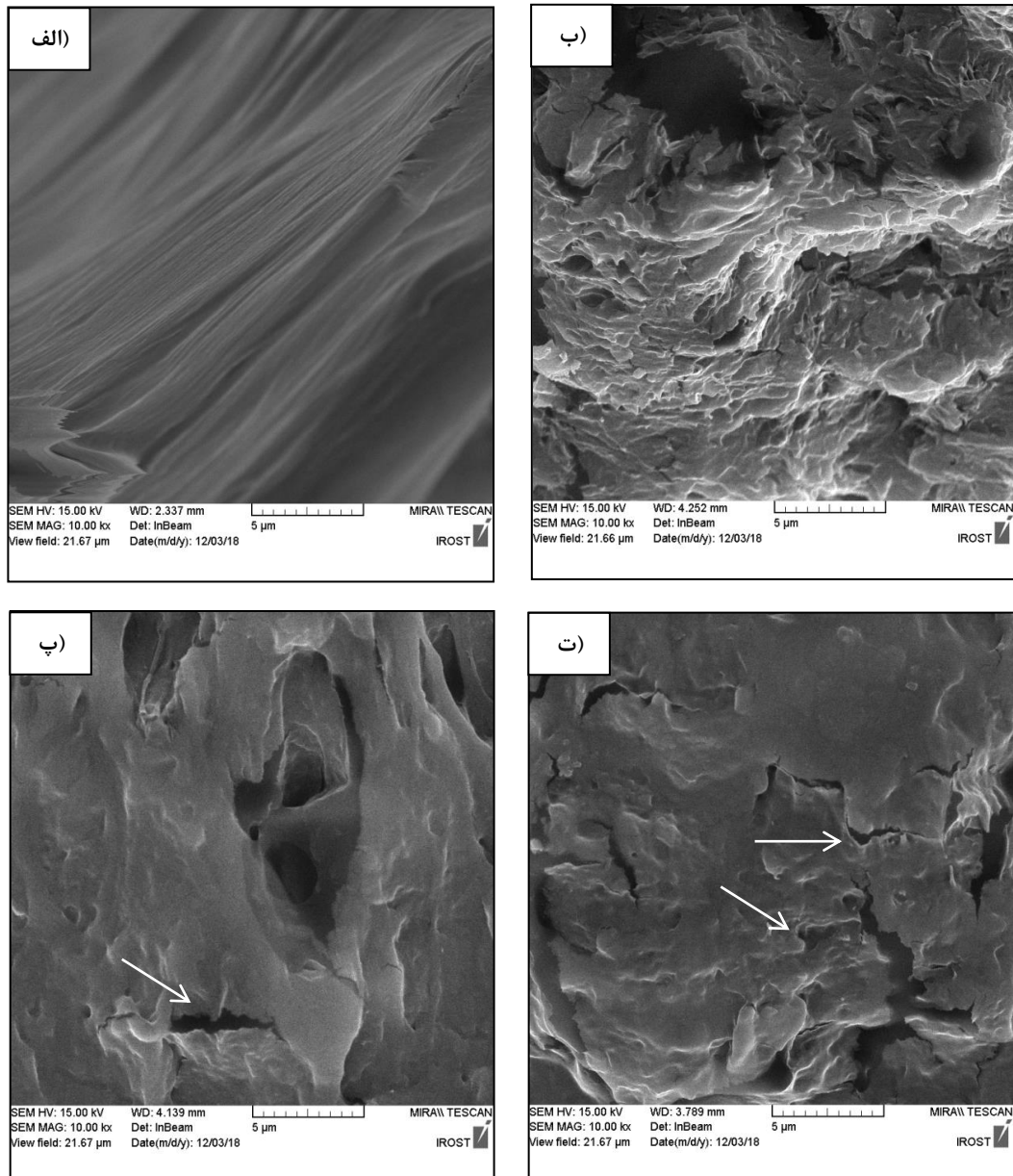
آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی برای بررسی رفتار حرارتی فیلم خالص PHBV و PHBV/CNC با هدف بدست آوردن دمای انتقال شیشه‌ای و مقدار بلورینگی فیلم و نانو فیلم‌های مربوطه انجام شد. شکل ۵ و جدول ۴ دمانگاشت فیلم و نانو فیلم‌ها را نشان می‌دهد که در آن می‌توان دمای ذوب، گرمای نهان ذوب و دمای شیشه‌ای را مشاهده کرد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود فیلم خالص PHBV نقطه ذوبی در حدود ۱۳۶ درجه‌ی سلسیوس و دمای انتقال شیشه‌ای ۳۷ درجه‌ی سلسیوس از خود نشان داد. دمای انتقال شیشه‌ای یک فاکتور مهم در تعیین کاربرد پلیمرها می‌باشد. به‌طور کلی پلیمرها در دمای بیشتر از دمای انتقال شیشه‌ای حالت نرم و منعطف و در پایین‌تر از انتقال شیشه‌ای بصورت شکننده و ترد می‌باشند. با توجه به جدول ۴ افزودن نانو کریستال سلولز (۱)، ۳ و ۵ درصد) دمای انتقال شیشه‌ای به ترتیب ۴۶/۶، ۵۰/۷ و ۳۸/۴ درجه سلسیوس بود که بغیر از نمونه PHBV/CNC5 در سایر نمونه‌ها باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای شد که احتمالاً به دلیل ایجاد پیوندهای قوی بین پلیمر و نانو کریستال سلولز و هم‌چنین بلورینگی زیاد CNC می‌باشد. Ten و همکاران با افزودن نانو کریستال سلولز تا ۴/۶٪ به کوپلیمر پلی هیدروکسی بوتیرات والرات

#### تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

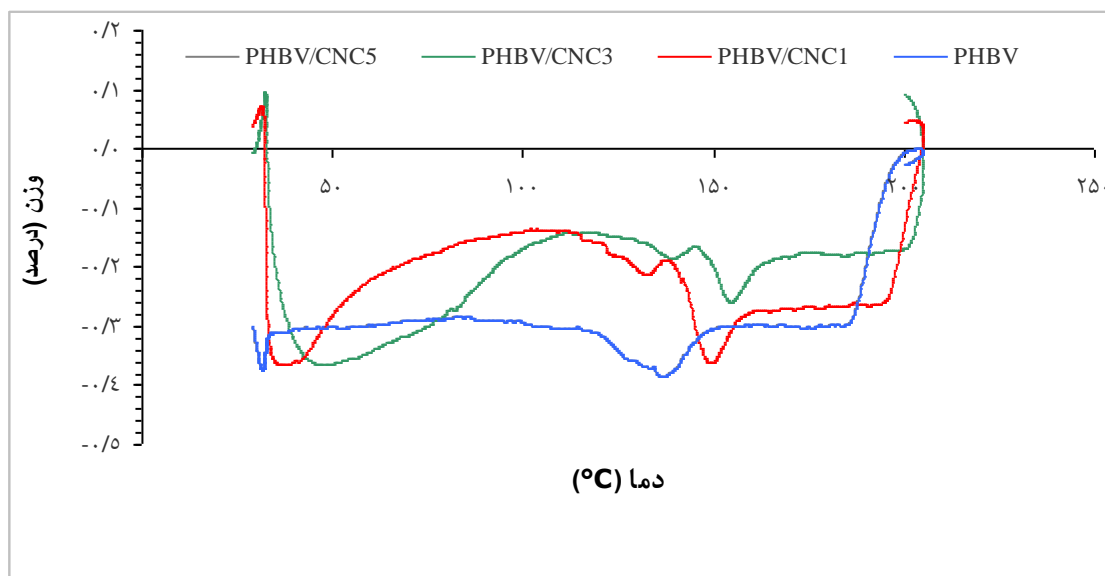
همان‌طور که در تصویر ۴- الف نشان داده شده است فیلم خالص PHBV دارای سطحی کاملاً صاف و بدون هر گونه ترک می‌باشد. نمونه PHBV/CNC1 نشان می‌دهد که نانو ذرات بخوبی در هنگام اختلاط در ماتریس پلیمری پراکنده شده‌اند و پیوند خوبی با بایوپلیمر ایجاد کرده است (۴-ب). نتیجه این پیوند و پراکنش خوب، استحکام کششی بالای فیلم‌های حاصل از ۱ درصد CNC است. بر اساس تصاویر، با افزودن نانو ذرات میکرو ترک‌ها در تصاویر قابل مشاهده است که در فیلم‌های حاوی ۵ درصد از نانو کریستال سلولز این میکرو ترک‌ها شدت بیشتری دارد (شکل ۴-پ و ت). همان‌طور که در قسمت خواص مکانیکی گفته شد، پیوندهای هیدروژنی قوی در نانو کریستال سلولز منجر به کلوخه شدن ذرات می‌شود که در تصاویر نیز این موضوع اثبات شد. اما در هنگام اختلاط نانو ذرات با مقادیر ۳ و ۵ درصد بافت فیلم‌ها تا حدودی آسیب دید و علاوه بر میکرو ترک‌ها، ترک‌های بزرگ یا به اصطلاح ماکرو ترک‌ها نیز در تصاویر قابل مشاهده است. به عنوان یک نتیجه کلی می‌توان گفت استفاده از ۱ درصد از CNC تاثیر مطلوبی بر خواص مکانیکی و خواص ریز ساختاری فیلم‌ها گذاشته است.

درصد می‌باشد. مجدداً به نظر می‌رسد بغیر از نمونه PHBV/CNC5 توزیع مناسب نانو ذرات که خود دارای بلورینگی زیادی هستند، در ماتریس پلیمری و ایجاد پیوند قوی موجب افزایش بلورینگی نانوکامپوزیت شده است.

سبب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت شدند [۹]. افزودن CNC سبب افزایش مقدار بلورینگی نمونه‌ها گردید. بلورینگی نانوکامپوزیت در تیمارهای حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد نانو کریستال سلولز به ترتیب ۳۲/۹، ۳۴/۲ و ۳۰



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به فیلم‌های: (الف) PHBV، (ب) PHBV/CNC1، (ج) PHBV/CNC3، (د) PHBV/CNC5



شکل ۵- منحنی گرماسنجی پویشی مربوط به نمونه حاوی پلیمر PHBV و CNC

جدول ۴- خواص گرمایی حاصل از آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی فیلم‌های پلیمری

نمونه	دمای انتقال شیشه‌ای (Tg)	نقطه ذوب (°C)	گرمای نهان ذوب (J/g)	بلورینگی (%)
PHBV	۳۷	۱۳۶	۴۳/۸	۳۰
PHBV/CNC1	۴۷/۶	۱۴۹	۴۸/۱	۳۲/۹
PHBV/CNC3	۵۰/۷	۱۵۴	۵۰	۳۴/۲
PHBV/CNC5	۳۸/۴	۱۳۶	۴۳/۸	۳۰

### آنالیز دینامیکی \_ مکانیکی نانوکامپوزیت

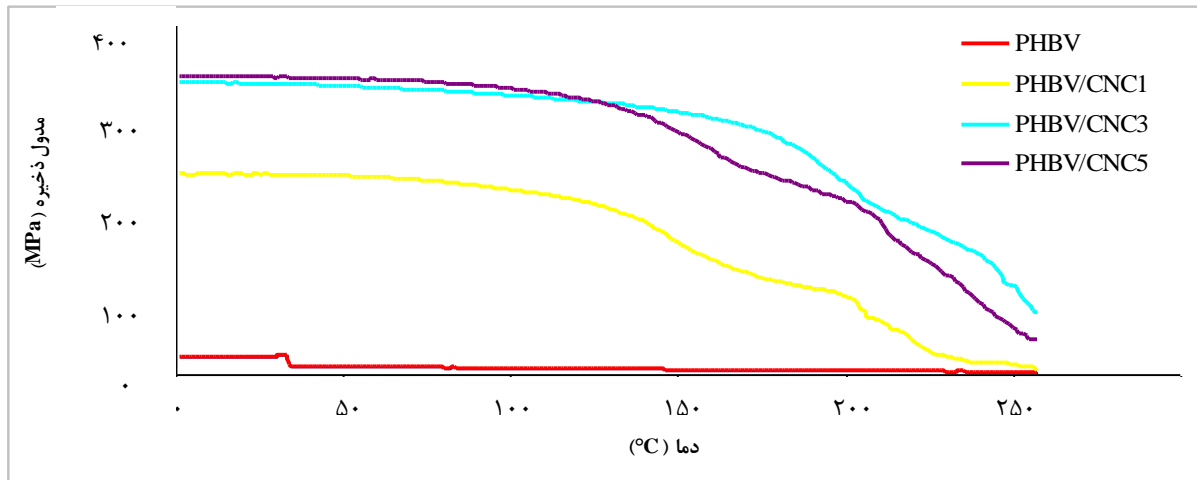
به منظور بررسی خواص ویسکو الاستیک نانوکامپوزیت‌ها آنالیز دینامیکی \_ مکانیکی مورد استفاده قرار گرفت. مولفه‌های زیر در این آنالیز مورد بررسی قرار گرفته است.

#### مدول ذخیره

همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، افزودن نانو ذرات CNC سبب افزایش مدول ذخیره شد. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که در نمونه‌های حاوی نانو کریستال سلولز بیشترین مقدار مربوط به تیمار ۵ درصد نانو کریستال سلولز (PHBV/CNC5) می‌باشد. کمترین مقدار مدول ذخیره هم مربوط به نمونه شاهد (PHBV) می‌باشد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با افزایش درصد نانو ذرات در دماهای پایین مدول ذخیره نانوکامپوزیت‌ها

افزایش می‌یابد و با افزایش مدول ذخیره کاهش می‌یابد. این کاهش مدول ذخیره تا لحظه‌ای که نانوکامپوزیت نرم شود و مدول به حداقل برسد ادامه دارد. نتایج بدست آمده در این تحقیق با گزارش Cao و همکاران در سال ۲۰۱۳ مطابقت دارد، با این تفاوت که آن‌ها نانو سلولز را به ماتریس رزین نیتریلی افزودند و افزایش مدول ذخیره را مشاهده کردند که دلیل این امر را کاهش جابجایی زنجیره‌های پلیمر گزارش کردند [۱۰]. در واقع افزودن نانو کریستال سلولز سبب تشکیل اتصال مناسب بین ذرات نانو و پلیمر می‌شود و افزایش مقاومت زنجیره در طول، تغییر شکل را به دنبال دارد. Wang و همکاران (۲۰۱۳) نانو کریستال سلولز را به پلی پروپیلن کربنات افزودن و افزایش مدول ذخیره را با افزایش درصد CNC مشاهده کردند که دلیل آن را بهبود ساختار کریستالی پلیمر پس از اضافه کردن نانو سلولز بیان کردند [۱۱].





شکل ۶- مدول ذخیره مربوط به نمونه فیلم‌های PHBV حاوی CNC

### تانژانت دلتا

تانژانت دلتا میرایی، از نسبت، پراکندگی انرژی به انرژی انباشته در طول فرآیند تغییر شکل به دست می‌آید و دمای انتقال شیشه‌ای را نشان می‌دهد. همانطور که

ملاحظه می‌شود تانژانت دلتا به طور کلی با افزودن نانو ذرات کاهش یافته است که مقدار آن در نمونه‌های مختلف در جدول شماره ۵ ارایه شده است.

جدول ۵- مقدار تانژانت دلتا برای فیلم‌های پلیمری

تانژانت دلتا	تیمار
۰/۴۸	PHBV
۰/۲۲	PHBV/CNC1
۰/۳۸	PHBV/CNC3
۰/۱۳	PHBV/CNC5

این میزان تانژانت دلتا که نشان‌دهنده میرایی است نیز مورد بررسی قرار گرفت [۶]. افزودن نانو سلولز باعث کاهش میرایی پلیمر پلی هیدروکسی بوتیرات کووالرات شد که با نتایج Ten و همکاران مطابقت دارد [۹]. آن‌ها نانو ویسکر سلولز را به پلیمر پلی هیدروکسی بوتیرات والرات افزودند و مشاهده کردند که میرایی پلیمر با افزایش نانو ویسکر سلولز کاهش یافت. دلیل این امر را ناهمگنی موجود در زنجیره پلیمر دانستند و بیان کردند زنجیره‌هایی که در نزدیکی ذرات نانو ویسکر سلولز هستند مقاومت بیشتری داشتند و زنجیره‌های دور از ذرات نانو ویسکر سلولز مقاومت کمتری داشتند که این ناهمگنی بوجود آمده در زنجیره پلیمری باعث کاهش میرایی شده است. در تیمار ۳ درصد نانو

نتایج حاصل نشان می‌دهد که با افزودن نانو کریستال سلولز منحنی تانژانت دلتا به سمت راست منتقل می‌شود که نشان‌دهنده بالا بودن دمای روان-سازی (نمونه شاهد ۲۴ درجه سلسیوس و نانوکامپوزیت حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد نانو کریستال سلولز به ترتیب ۵۰، ۷۰ و ۹۰ درجه سلسیوس) پلیمر است. دلیل این افزایش می‌تواند عملکرد خوب نانو کریستال سلولز باشد که موجب تشکیل پیوند مناسب با پلیمر می‌شود. برقراری این پیوندها باعث کاهش تحرک پلیمر و افزایش کریستالیت می‌شود که سبب افزایش دمای روان‌سازی پلیمر شده است. این نتایج با تحقیقات Hossain و همکاران (۲۰۱۱) که اثر نانو ذرات را بر ویژگی مکانیکی پلیمر پلی لاکتیک اسید بررسی کردند، مطابقت دارد. علاوه بر

دینامیکی- مکانیکی نیز نشان داد که با افزایش درصد نانو ذرات در دماهای پایین مدول ذخیره نانوکامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد و با افزایش دما مدول ذخیره کاهش می‌یابد. نتایج آزمون گرماسنجی تفاضلی نیز نشان داد افزودن نانو ذرات کریستال دمای انتقال شیشه‌ای را افزایش می‌دهد که احتمالاً به علت ایجاد پیوندهای قوی بین پلیمر و نانو کریستال سلولز و همچنین بلورینگی بالای نانو می‌باشد. در نهایت، نتایج این تحقیق نشان داد که افزودن نانو کریستال سلولز تاثیر قابل توجهی در اصلاح و بهبود خواص مکانیکی و حرارتی بایو پلیمر PHBV در مقادیر پایین دارد.

### سپاسگزاری

این پژوهش (کد ۱۰۱۰۲۹۶۰۰۳) با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاریهای علمی بین‌المللی انجام شده است.

بلولر سلولز میزان تانژانت دلتا کمترین فاصله را با بایو پلیمر شاهد دارد، می‌توان علت این امر را پراکندگی مناسب نانو ذرات نانو CNC و کاهش ناهمگنی بین ذرات نانو کریستال سلولز و PHBV بیان کرد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فیلم نانوکامپوزیت پلی هیدروکسی بوتیرات کووالرات حاوی نانو کریستال سلولز با استفاده از روش قالبگیری محلول تهیه شد. نتایج آزمون‌های مکانیکی نشان داد که استحکام کششی با افزایش نانو ذرات سلولز تا ۱ درصد افزایش یافت اما با افزودن مقادیر بالاتر، استحکام کششی کاهش یافت. همچنین تغییر طول در نقطه شکست با افزایش نانو ذرات کاهش یافت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حاکی از پراکنش یکنواخت نانو ذرات در سطح ۱ درصد می‌باشد. اما با افزایش این ذرات تجمع آنها کاملاً مشخص بود. نتایج آزمون

### منابع

- [1] Carli, L.N., Crespo, J.S. and Mauler, R.S., 2011. PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. *Composites Part A*, 42: 1601-1608.
- [2] Siqueira G., Bras J. and Dufresne A., 2010. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2(4): 728-765.
- [3] Verlinden, R.A.J., Hill D.J., Kenward M.A., Williams C.D., Piotrowska-Seget, Z. and Radecka I.K., 2011. Production of polyhydroxyalkanoates from waste frying oil by *Cupriavidus necator*. *AMB Express*, 1(1): 1-8.
- [4] Seone, L.T., Cerrutti, P., Vazquez, A., Manfredi, L.B. and Cyras, V.P., 2017. Polyhydroxybutyrate based nanocomposites with cellulose nanocrystals and bacterial cellulose. *Journal of Polymers and the Environment*, 25: 5886-5898.
- [5] Dasan, Y.K., Bhat, A.H. and Faiz. A., 2017. Polymer blend of PLA/PHBV based bionanocomposites reinforced with nanocrystalline cellulose for potential application as packaging material. *Carbohydrate Polymers*, 157: 1323-1332.
- [6] Hossain, K.M.Z., Felfel, R.M., Rudd, C.D., Thielemans, W. and Ahmed, I., 2014. The effect of cellulose nanowhiskers on the flexural properties of self-reinforced poly lactic acid composites. *Reactive and Functional Polymers*, 85: 193-200.
- [7] Jacob, M., Thomas, S. and Varughese, K.T., 2004. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. *Composites Science and Technology*, 64(7): 955-965.

- [8] Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. and Younblood, J., 2011. Cellulose nano-materials review: Structure properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40: 3941-3994.
- [9] Ten, E., Bahr, D.F., Li, B., Jiang, L. and Wolcott, M.P., 2012. Effects of cellulose nano whiskers on mechanical, dielectric, and rheological properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nano whisker composites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(7): 2941-2951.
- [10] Cao, X., Xu, C., Wang, Y., Liu, Y., Liu, Y. and Chen, Y., 2013. New nanocomposite materials reinforced with cellulose nanocrystals in nitrile rubber. *Polymer Testing*, 34(4): 819-826.
- [11] Wang, B., Li, J., Zhang J., Li H., Chen P., Gu Q. and Wang Z., 2013. Thermo-mechanical properties of the composite made of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and acetylated chitin nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 89(4): 100-106.

## Effects of cellulose nanocrystal addition on the properties of polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) films

### Abstract

Polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) is a biodegradable and thermoplastic biopolymer which can be produced by a species of bacteria. This biopolymer has remarkably been noticed by scientific and industrial associations due to the similar properties with polypropylene. In spite of greater benefits than petrochemical polymers, the use of PHBV is limited due to the high-cost production process and low range of physical and mechanical properties. One solution to overcome these problems is to utilize nanoparticles as reinforcement. In this research, PHBV nanocomposite films containing cellulose nanocrystals (CNC) has been provided. The effects of adding nanoparticles on the mechanical properties such as tensile strength and elongation, dynamic-mechanical properties such as modulus and  $\tan \delta$  were studied. Also, morphology and thermal features by scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC) were investigated, respectively. For this purpose, CNC with ratio of 0, 1, 3 and 5 wt% were added to biopolymer matrix; then nanocomposite films were obtained by solvent casting method. After adding nanoparticles, the tensile strength and thermal stability of the PHBV/CNC composite films increased and the elongation decreased. SEM observations showed that the existence of large amount of nanoparticles (3 wt%) are strongly agglomerated in the biopolymer matrix. This leads to a decrease in the mechanical properties of the composites for more than 3% by weight. Finally, the results of this study showed that CNC is an effective reinforcing agent for modifying physical and mechanical properties of biopolymer composite films.

**Keywords:** nanocomposite, polyhydroxybutyrate-co-valerate, cellulose nanocrystal, bio-polymer, green composite.

A.R Ashori<sup>1\*</sup>  
A. Shahreki<sup>2</sup>  
S. Ismaeilimoghadam<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Prof., Department of chemical technologies, Iranian research organization for science and technology (IROST), Tehran, Iran

<sup>2</sup> PhD student, Wood composite products, Faculty of natural resources, University of Zabol, Zabol, Iran

<sup>3</sup> PhD student, Wood composite products, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:  
[ashori@irost.ir](mailto:ashori@irost.ir)

Received: 2019/02/11  
Accepted: 2019/03/04