

تولید و ارزیابی خواص نانوکامپوزیت شفاف سه لایه حاوی اپوکسی تقویت شده با نانوفیبر سلولز و نانوفیبر کیتین

چکیده

در این مطالعه، نانوکامپوزیت سه لایه شفاف متشکل از نانوفیبرهای سلولز چوب (WCNF)، نانو فیبرهای سلولز باکتریایی (BCNF) و نانوفیبرهای کیتین (ChNF) به صورت جداگانه به عنوان لایه‌ی وسط و اپوکسی به عنوان لایه‌های رویی و پشتی ساخته شد و ویژگی‌های آن مورد بررسی قرار گرفت. نانوفیبر سلولز و نانوفیبر کیتین ابتدا تبدیل به نانوفیلم شده و سپس بعد از جابجایی حلال با اتانول و استون در اپوکسی غوطه‌ور شدند و در نهایت نانوفیلم‌های آغشته به اپوکسی بعد از پرس سرد در آون خشک شدند تا نانوکامپوزیت سه لایه تهیه گردد. آزمون‌های FE-SEM، شفافیت و کشش نشان دادند که اپوکسی به لایه وسط (نانوفیلم) نفوذ کرده و موجب شفافیت و خواص مکانیکی بیشتر شده است. طبق آزمون XRD شاخص کریستالی نانوکامپوزیت‌ها کمتر از شاخص کریستالی نانوفیلم‌های خالص بود. آزمون ATR-FTIR حاکی از مشابهت پیک نانوکامپوزیت‌ها با پیک اپوکسی بود که دلیل آن حضور لایه اپوکسی در بالا و پایین فیلم نانوفیبر سلولز و نانوفیبر کیتین بود. مکانیکی و شفافیت تمام نانوکامپوزیت‌ها بیشتر از نانوفیلم خالص بود. نانوکامپوزیت‌های حاوی BCNF و ChNF به ترتیب بیشترین خواص مکانیکی و شفافیت را نشان دادند.

واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت شفاف، نانوفیبر سلولز، نانوفیبر کیتین، اپوکسی.

صدیقه ایزی^۱

حسین یوسفی^{۲*}

مهدی مشکور^۳

داود رسولی^۴

^۱ دانشجوی دکتری، گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^۲ دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^۳ دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^۴ استادیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:

hyousefi@gu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۱/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۳/۱۲

مقدمه

شیشه معمول‌ترین و پرکاربردترین ماده شفاف است که در زندگی بشر و صنایع مختلف استفاده می‌شود. این ماده کاملاً شفاف بوده، دارای ضریب انبساط حرارتی پایین، مقاومت به سایش بالا و سختی بسیار زیاد می‌باشد. اما به دلیل مشکلاتی نظیر دانسیته بالا، شکل‌دهی سخت و برگشت‌پذیری کم آن به طبیعت، محققان به دنبال ماده جایگزین برای آن می‌باشند. پلاستیک‌ها و پلیمرهای شفاف یکی از این گزینه‌ها می‌باشند که دارای قابلیت فرم‌پذیری

هستند. البته این مواد هم به نوبه خود دارای محدودیت‌هایی نظیر بالا بودن ضریب انبساط حرارتی و پایین بودن خواص مکانیکی و نیز مشکلات زیست‌محیطی هستند [۱]. یکی از روش‌های ایده‌آل برای رفع این محدودیت استفاده از مواد زیستی در سایز نانو مانند نانوفیبرهای سلولز و نانوفیبرهای کیتین می‌باشد. نانوفیبرهای سلولز و کیتین هر دو فراوان‌ترین پلیمر زیستی روی زمین و همچنین زیست‌تخریب‌پذیر، تجدیدشونده و دارای خواص مکانیکی بالا می‌باشند. با

نانوفیبر کیتین (ChNF) ساخته شد تا در مرحله بعد به‌عنوان یک بستر یکپارچه و یکنواخت برای ترکیب با اپوکسی استفاده شود و از عدم توزیع یکنواخت نانوساختارها در ماتریس جلوگیری گردد. برای نفوذ پلیمر به درون این نانوفیلم بستر، روش جابجایی حلال استفاده شد که قبلاً ثابت گردید با استفاده از این روش می‌توان منافذ ریزی در ساختار نانوفیلم‌های سلولزی ایجاد کرد تا پلیمر بتواند درون آن نفوذ بیشتری داشته باشد [۱۱].

در این مطالعه، سه نوع نانوکامپوزیت شفاف از ترکیب نانوفیلم‌های WCNF، BCNF و ChNF به‌طور جداگانه به‌عنوان لایه‌ی اصلی و پلیمر شفاف اپوکسی به‌عنوان لایه‌های رویی و پشتی ساخته شد و خواص نانوکامپوزیت‌های سه‌لایه حاصل مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

ژل‌های نانوفیبر سلولز چوب (۲/۵ درصد)، نانوفیبر کیتین (۲/۵ درصد) و فیلم تر نانوفیبر سلولز باکتری با غلظت ۱٪ از شرکت نانونوین پلیمر (ایران) خریداری شد. رزین اپوکسی و هاردنر (HY5161) آن از شرکت هانتس‌من (چین) تهیه گردید.

آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌های سلولز و کیتین

نانوکامپوزیت‌های نانوفیبر سلولز-رزین اپوکسی و نانوفیبر کیتین-رزین اپوکسی طبق روش زیر ساخته شد: ابتدا ژل‌های WCNF (۱۱/۵ گرم) و ChNF (۱۱/۵ گرم) با استفاده از یک صافی پلی‌استر (مش ۳۵۰) برای تولید - پد اولیه و کیوم- فیلتر شدند. پدهای به‌دست آمده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۲ مگاپاسکال به‌مدت ۴۰ دقیقه برای تهیه نانوفیلم‌های WCNF و ChNF تحت پرس گرم (مدل FP-8025-S شرکت فرآورده آزمون تجهیز ایران) قرار گرفتند. جهت تولید نانوفیلم سلولز باکتری CNF-B با توجه به اینکه از شرکت نانونوین پلیمر فیلم آماده و تر تهیه شده بود ابتدا آب این فیلم را با قرار دادن بین صفحات شیشه‌ای خارج و طبق روش بالا تحت پرس

ترکیب این نانومواد زیستی و انواع پلیمرهای شفاف می‌توان به نانوکامپوزیت با ویژگی‌های مناسب نوری، فیزیکی و مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری دست یافت [۱، ۲، ۳ و ۴]. علاوه بر این نانوفیبرهای سلولز و نانوفیبرهای کیتین دارای قطر کمتر از یک‌دهم طول موج نور مرئی بوده و لذا بر پراکندگی نور عبوری اثر کمی دارند [۵]. فیلم‌های شفاف نانوفیبر سلولز و نانوفیبر کیتین می‌توانند برای کاربردهای اپتوالکترونیک مانند پانل خورشیدی، سقف خورشیدی یا پنجره‌های خورشیدی [۶]، بسته‌بندی‌های شفاف زیست‌تخریب‌پذیر و آنتی‌باکتریال، دستگاه‌های پزشکی و الکترونیک [۷]، لنزهای تماسی [۸] و غیره مورد استفاده قرار گیرند.

در سال‌های اخیر، انواع فیلم‌ها و کامپوزیت‌های شفاف CNF^۱ و ChNF^۲، تقویت‌شده با رزین‌های مختلف گزارش شده است. برای مثال، Shao و همکاران (۲۰۱۲) فیلم‌های نانوکامپوزیت شفاف نانوفیبر کیتین/رزین اپوکسی ساختند. نانوکامپوزیت حاصل دارای انتقال نور ۸۵ درصد در طول موج ۶۰۰ نانومتر بوده درحالی‌که انتقال نور رزین اپوکسی خالص (۹۱٪) و فیلم خالص نانوفیبر کیتین (۷۰٪) گزارش گردید [۹]. Yano و همکاران (۲۰۰۵) مزیت‌های تقویت‌کننده‌های نانومواد زیستی مانند نانوفیبرهای سلولز را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها کامپوزیت‌های شفاف به‌وسیله انواع مختلف رزین‌های تقویت‌کننده با استفاده از نانوفیبرهای سلولز باکتری به‌دست آوردند. نانوکامپوزیت‌های حاصل علاوه بر شفافیت بالا دارای استحکام مکانیکی بالا بودند [۱۰].

پراکندگی و توزیع نانومواد در تولید نانوکامپوزیت یک مسئله بحث برانگیز است [۲]. عملکرد شفافیت و خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت نیز به‌طور معنی‌داری به کیفیت پراکندگی نانومواد درون ماتریس مرتبط است؛ شبکه‌های یکنواخت اتصال یافته بدون کاهش قابل توجه شفافیت نوری عملکرد بهتری را در این بخش و سایر خواص فیزیکی و مکانیکی ارائه می‌دهند [۱]. به همین دلیل در این پژوهش ابتدا نانوفیلم‌هایی از نانوفیبر سلولز چوب (WCNF)^۳، نانوفیبر سلولز باکتری (BCNF)^۴ و

^۱ Cellulose nanofiber

^۲ Chitin nanofiber

^۳ Wood cellulose nanofiber

^۴ Bacterial cellulose nanofiber

^۵ HUNTSMAN

ATR-FTIR^۲ نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز مدل Tensor II و ساخت شرکت بروکر آلمان و در دامنه عدد موجی 500 تا 4000 cm^{-1} اندازه‌گیری شدند.

جهت آزمون کشش استاتیک، مدول یانگ و کرنش نمونه‌های نوارمانند با ابعاد 60 در 5 میلی‌متر با طول مؤثر 30 میلی‌متر تهیه گردید و سرعت بارگذاری پنج میلی‌متر بر دقیقه بود. جهت انجام آزمون از دستگاه تست کشش مدل ۲۰ MP48A ساخت شرکت سنتام (ایران) استفاده گردید.

نتایج و بحث

شکل ۱، تصاویر دوربین دیجیتال از شفافیت کیفی و نیز داده‌های (نمودار ستونی) حاصل از شفافیت کمی نمونه‌ها را در سه حالت نانوفیلیم خالص، نانوکامپوزیت ساخته شده بدون روش جابجایی حلال و نانوکامپوزیت ساخته شده با روش جابجایی حلال را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد شفافیت نانوفیلیم خالص BCNF، WCNF و ChNF به ترتیب ۱۱، ۱۴ و ۲۰ درصد به دست آمد که به مراتب کمتر از شفافیت نانوکامپوزیت-های متناظر ساخته شده بدون و با جابجایی حلال است. مقادیر شفافیت نانوکامپوزیت‌های BCNF-E، WCNF-E و ChNF-E که بدون جابجایی حلال بدست آمدند به ترتیب ۴۵، ۲۵ و ۴۰ درصد و شفافیت نانوکامپوزیت-هایی که با جابجایی حلال بدست آمدند به ترتیب ۷۰، ۷۸ و ۸۳ درصد محاسبه گردید. انتقال نور رزین اپوکسی نیز ۹۰ درصد بود. یکی از دلایل عبور نور از نمونه‌ها اثر اندازه اجزای سازنده آن‌ها می‌باشد. به این معنی که ضخامت کمتر از 100 نانومتر نانوفیبرهای سلولز و کیتین بسیار کوچک‌تر از طول موج نور مرئی ($400-800$ نانومتر می‌باشد [۱۳]). شفافیت نوری به شدت به ضخامت فیبر بستگی دارد [۹]. طبق قانون بیرلامبرت^۳ جذب نور به‌طور معنی‌داری با کاهش ضخامت فیبر کاهش می‌یابد [۱۴]. همچنین نانوفیبرهای نازک، سطح صاف‌تری ایجاد می‌کنند که بر مقادیر شفافیت تأثیر مثبت دارند منتهی این‌که چرا با وجود این دلایل هنوز نانوفیلیم‌ها نیمه‌شفاف

گرم قرار گرفت. بعد از ساخت نانوفیلیم‌ها جابجایی حلال با استفاده از اتانول و استون برای افزایش تخلخل جهت فراهم آوردن شرایط نفوذ عمیق اپوکسی به داخل ساختار نانوفیلیم‌ها صورت گرفت. بعد از مرحله جابجایی حلال، نانوفیلیم‌های حاوی اپوکسی را در مخلوط اپوکسی/استون/هاردنر با نسبت ۲:۱:۱ به مدت یک ساعت قرار گرفته و با دست روی سطح نانوفیلیم‌ها مالش داده شد تا نانوفیلیم‌ها به خوبی با اپوکسی آغشته شوند. سپس نانوفیلیم‌های آغشته شده با اپوکسی در پرس سرد قرار گرفته و نهایتاً در آن به مدت ۳ ساعت و در دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک شدند تا نانوکامپوزیت نهایی بدست آید. جهت اختصار نانوکامپوزیت‌های ساخته شده از نانوفیبر سلولز چوب، نانوفیبر سلولز باکتری و نانوفیبر کیتین به ترتیب BCNF-E، WCNF-E، ChNF-E نام گذاری گردید.

جهت انجام آزمون FE-SEM از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نوع گسیل میدان مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN کشور چک در ولتاژ 15 کیلوولت عکس‌برداری از نمونه‌ها انجام گردید. برای اندازه‌گیری قطر فیبرها 100 عدد نانوفیبر در ریزنگاره‌های الکترونی با نرم افزار Digimizer مورد بررسی قرار گرفتند.

شفافیت نوری به صورت کمی و کیفی به ترتیب با استفاده از اسپکترومتر^۱ UV-vis (SPEKOL 2000، آلمان) و دوربین دیجیتال اندازه‌گیری شد.

آزمون پراش پرتو ایکس با دستگاه XRD مدل STO-E-STADI P ساخت شرکت STO-E انجام شد. ناحیه اسکن از دو تنای 10 تا 40 درجه با سرعت 0.3 درصد درجه بر ثانیه تنظیم گردید. درجه کریستالی نمونه‌ها طبق فرمول ۱ محاسبه گردید [۱۲].

$$CrI = \frac{(I - I_a)}{I} \times 100 \quad (1)$$

که در آن، CrI: درجه کریستالی (٪)، I: شدت پیک در دو تنای 16 تا 21 درجه برای نانوفیبرهای سلولز چوب و سلولز باکتری و کیتین، I_a : شدت پیک مربوط به سلولز غیر کریستالی و کیتین غیر کریستالی می‌باشد.

^۲ Fourier transform infrared spectroscopy

^۳ Beer-Lambert

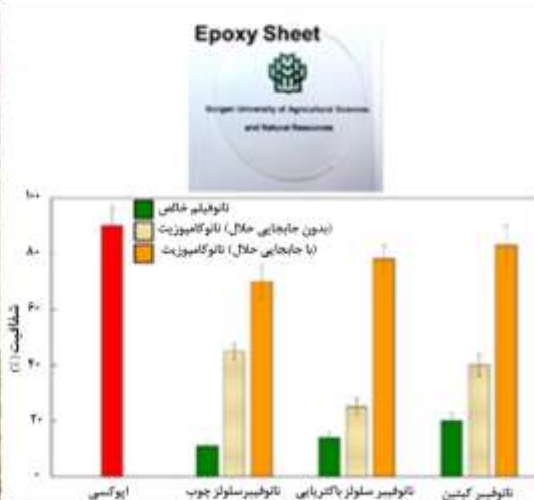
^۱ UV-visible spectrometer

پلیمر رقیق شده اپوکسی، زنجیره‌های اپوکسی با سهولت بیشتری به داخل منافذ نفوذ می‌کنند. نفوذ پلیمر رقیق شده با استفاده از پرس سرد که در این پژوهش استفاده شد تشدید گردید؛ از این‌رو، دانسیته افزایش و تخلخل کاهش می‌یابد و با کاهش تخلخل شفافیت افزایش می‌یابد [۱۵، ۱۶]. از سوی دیگر، پلیمر اپوکسی که سطح رویی و پشتی فیلم‌های نانوفیبری را پوشانده باعث کاهش ناهمواری سطح می‌شود؛ از این‌رو، بی‌نظمی انتقال پرتوهای نور کاهش و شفافیت افزایش می‌یابد. به دلیل قطر کمتر نانوفیبرهای کیتین در مقایسه با نانوفیبرهای سلولز باکتری و سلولز چوب، فیلم نانوفیبر کیتین و نانوکامپوزیت مربوط به آن (ChNF-E) بیشترین شفافیت را در بین نانوکامپوزیت‌ها نشان داد.

هستند به دانسیته نانوفیلم‌ها مربوط است. طبق جدول ۱ که مقادیر دانسیته نمونه‌ها را نشان می‌دهد. تفاوت بین دانسیته واقعی فیلم‌های نانوفیبر ($0/9 \text{ g/cm}^3$) و دانسیته ذاتی نانوفیبرهای استفاده شده ($1/5 \text{ g/cm}^3$) باعث ایجاد منافذ و ساختار متخلخل شده و لذا وجود تخلخل منجر به بی‌نظمی در عبور نور و شفافیت کمتر می‌شود. اثر قابل ملاحظه روش جابجایی حلال در میزان شفافیت نانوکامپوزیت‌ها این فرض را که پلیمر اپوکسی توانسته نفوذ بیشتری به درون نانوفیلم داشته باشد را تقویت می‌کند. با علم به این موضوع که جابجایی حلال می‌تواند منافذ و تخلخل درون ساختار نانوفیلم را زیاد نماید و مضافاً این‌که نانوفیلم‌های ساخته شده نیز دارای تخلخل بوده‌اند [۱۱] نفوذ اپوکسی به درون نانوفیلم‌های سلولز و کیتین قابل توجه می‌گردد. در هنگام ترکیب نانوفیلم‌ها با

جدول ۱- مقادیر دانسیته نمونه‌ها

WCNF-E	WCNF	ChNF-E	ChNF	BCNF-E	BCNF	Epoxy	نمونه
۱/۴۳	۱/۰۷	۱/۵۸	۰/۸۱	۱/۲۲	۰/۸۱	۰/۸۵	دانسیته (g/cm^3)



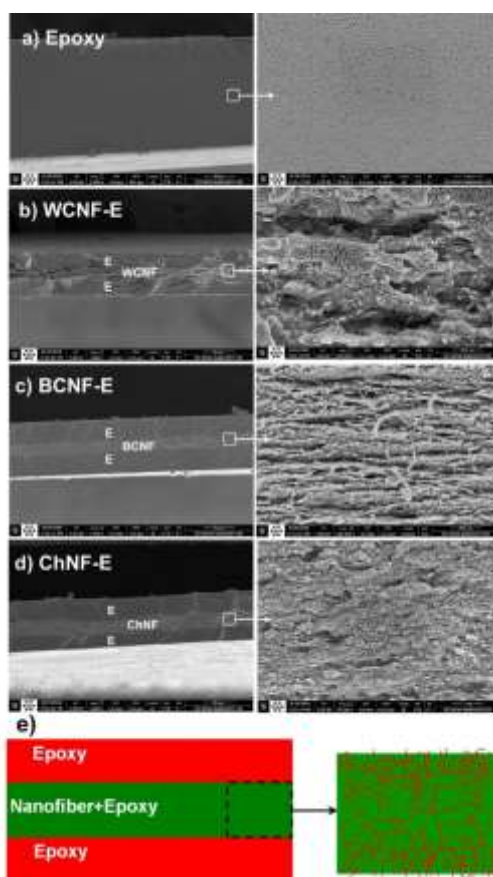
شکل ۲ ریزنگاره FE-SEM سطح مقطع شکست کششی نمونه‌ها به همراه مدل شماتیک سطح مقطع نانوکامپوزیت سه‌لایه را نشان می‌دهد.

کششی می‌باشد. در بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر نانوکامپوزیت-ها، ریزنگاره FE-SEM نشان می‌دهد هر سه نوع نانوکامپوزیت ساختار سه‌لایه‌ای دارند در حالی که لایه میانی نانوفیلم‌های WCNF، BCNF و ChNF و لایه رو و پشت رزین اپوکسی هستند (شکل 2b، 2c و 2d). نسبت وزنی نانوفیبرها به کل وزن نانوکامپوزیت 5 ± 35 درصد

در بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر سطح مقطع پلیمر اپوکسی صاف و یکپارچه و بدون ترک و شکاف دیده می‌شود (شکل 2a). در بزرگنمایی بالاتر ترک‌های با ضخامت نانومتری در ساختار پلیمر دیده می‌شود که احتمالاً ناشی از شکست‌های موضعی سطحی در اثر انرژی باریکه الکترون میکروسکوپ الکترونی و یا حاصل تنش‌های وارده

کند و غلظت و ویسکوزیته پلیمر را کاهش دهد. در نتیجه، زنجیره‌های پلیمر رقیق شده می‌توانند وارد منافذ کوچک در فیلم بستر شوند. فشار پرس سرد مورد استفاده نیز جهت نفوذ بیشتر زنجیره‌ها اپوکسی به درون ساختار نانوفیلم هم نقش بسزایی داشته است. مدل شماتیک در شکل ۲e نفوذ زنجیره‌های اپوکسی را به درون نانوفیلم نشان می‌دهد. میانگین قطر WCNF، BCNF و ChNF به ترتیب 38 ± 16 و 45 ± 15 و 30 ± 12 نانومتر بود. بنابراین، تمام نانوفیبرهای مورد استفاده در این مطالعه در مقیاس نانو (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) بودند.

بدست آمد. تشکیل ساختار سه‌لایه به دلیل نوع روش تولید است به این صورت که فیلم‌های نانوفیبر ابتدا تشکیل شده و سپس با اپوکسی ترکیب شدند (بعد از جابجایی حلال) [1]. در مورد تصاویر با بزرگنمایی بالاتر نانوکامپوزیت‌ها که از ناحیه نانوفیلم‌های نانوکامپوزیت‌ها تهیه شد می‌توان این چنین برداشت کرد که نانوفیبرهای سلولزی و یا کیتینی تنها نبوده بلکه توسط یک ماتریس احاطه شدند که این ارزیابی کیفی می‌تواند یک شاهد دیگری مبنی بر نفوذ اپوکسی به درون نانوفیلم‌ها باشد. علاوه بر این، در مرحله نهایی جابجایی حلال، فیلم‌ها با استون اشباع شد، بنابراین استون به عنوان حلال اپوکسی می‌تواند این پلیمر را حل



شکل ۲- ریزنگاره FE-SEM از سطح مقطع شکست کششی نمونه‌ها به همراه مدل شماتیک سطح مقطع نانوکامپوزیت سه‌لایه

تصاویر پراش پرتو ایکس پیک‌های پرا در $15/2$ ، $16/1$ ، $22/6$ و $34/5$ درجه نشان دادند که متعلق به سلولز نوع $I\beta$ است و درجه کریستالی ۶۹ درصد را نشان داد. در مورد نانوکامپوزیت WCNF-E، پیک پهن‌تر شدند که متأثر از حضور اپوکسی آمورف است؛ از این رو، درجه کریستالی

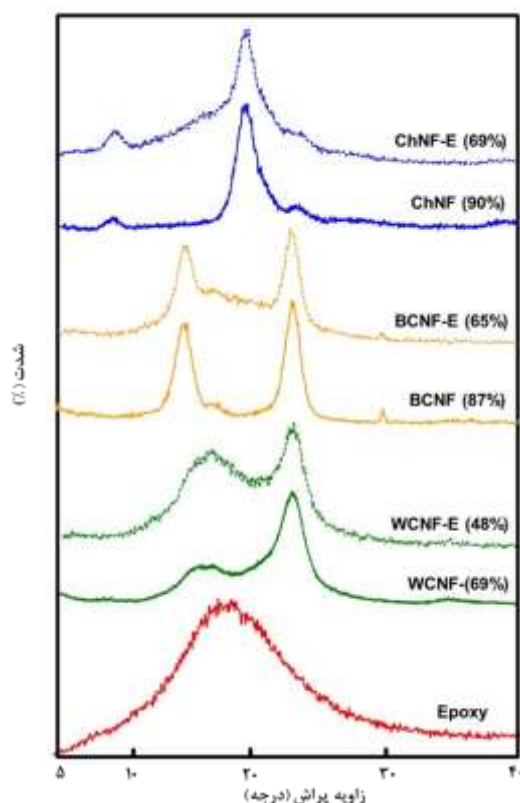
شکل ۳ و جدول ۲، منحنی XRD و مقادیر درجه کریستالی نمونه‌ها را به ترتیب نشان می‌دهد. فیلم رزین اپوکسی خالص دارای یک پیک پهن در دوتتای حدود $18/5$ درجه می‌باشد و این نشان می‌دهد که اپوکسی یک پلیمر آمورف می‌باشد [۱۷]. در مورد فیلم WCNF،

کریستالی کمتر نانوکامپوزیت‌های شفاف در مقایسه با فیلم‌های نانوفیبری خالص، بدان معنی نیست که اپوکسی سبب تخریب کریستال‌های فیلم بستر شده بلکه با عنایت به سهم حدود ۶۵ درصدی پلیمر آمورف اپوکسی در نانوکامپوزیت نهایی این مسئله رخ داد. در همه مطالعات XRD طیف نانوکامپوزیت‌ها مشابه به منحنی مربوط به فیلم بستر آن‌ها (شامل نانوسلولز باکتری، نانوکیتین و نانوسلولز چوب) می‌باشد. علت این امر به وجود کریستال‌ها در فیلم‌های بستر مذکور و نیز عدم وجود کریستال در اپوکسی برمی‌گردد لذا طیف مربوط به نانوفیلم بستر اثر غالب بر طیف نانوکامپوزیت داشته است.

این نمونه به ۴۸ درصد کاهش یافت. منحنی پراش پرتو ایکس فیلم BCNF پیک‌های سلولز نوع Ia را با درجه کریستالی ۸۷ درصد را نشان می‌دهد. اما نانوکامپوزیت شفاف BCNF-E یک پیک پهن‌تر را در دو تتای ۱۸ درجه نشان داد که مؤید وجود اپوکسی در ساختار است. درجه کریستالی نانوکامپوزیت BCNF-E، ۶۵ درصد بود. در مورد فیلم ChNF خالص و نانوکامپوزیت شفاف ChNF-E، یک پیک اصلی در دو تتای ۱۹/۵ درجه و سه پیک در دو تتای ۹/۵، ۲۱/۵ و ۲۳/۵ درجه ظاهر شد. درجه کریستالی فیلم ChNF و نانوکامپوزیت شفاف ChNF-E به ترتیب ۹۰ و ۶۹ درصد محاسبه گردید. باید در نظر داشت که درجه

جدول ۲- مقادیر درجه کریستالی نمونه‌ها

WCNF-E	WCNF	ChNF-E	ChNF	BCNF-E	BCNF	نمونه‌ها
۴۸	۶۹	۶۹	۹۰	۶۵	۸۷	درجه کریستالی(درصد) Cr.I(%)



شکل ۳- منحنی XRD نمونه‌ها

پیرانوزی و پیوند کووالانسی C-O(H) و پیک مربوط به پیوند β-گلوکز می‌باشد [۱۸]. همچنین پیک‌های ظاهر شده در ۱۱۵۷ و ۱۳۷۲ را به ترتیب می‌توان به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند C-O و به ارتعاش خمشی پیوند O-

شکل ۴، طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه‌ها را در محدوده ۴۰۰۰-۵۰۰ cm⁻¹ نشان می‌دهد. نتایج به این شرح است: در فیلم‌های WCNF و BCNF، پیک‌های موجود در ۱۰۶۰ و ۱۰۶۴ به ترتیب مربوط به ارتعاش حلقه

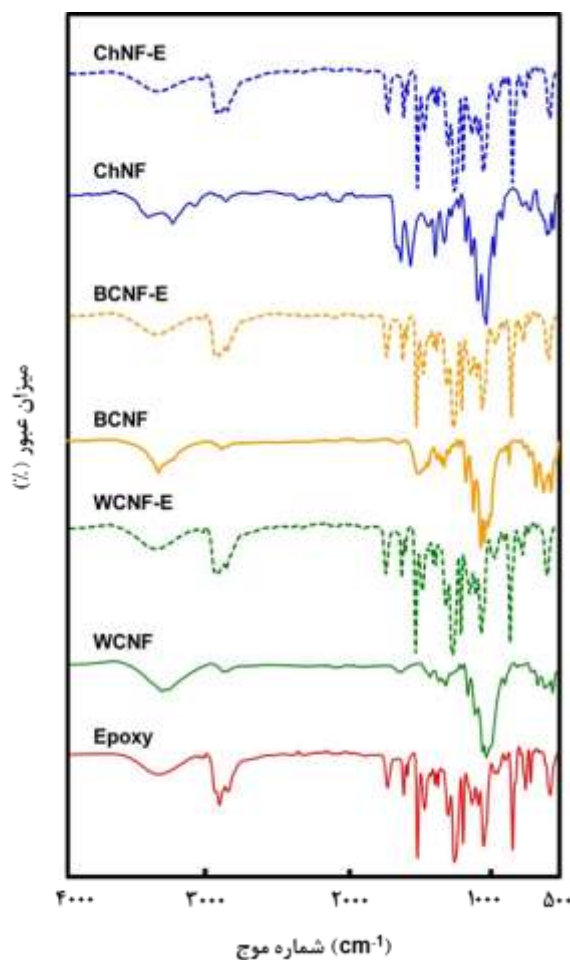
محدوده $2750-3050\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده‌اند این پیکها ناشی از ارتعاشات کششی پیوند C-H می‌باشند. گروه سوم از پیکها که در عددهای موجی کمتر از 1650 cm^{-1} ظاهر شده‌اند به ارتعاشات خنثی پیوندهای O-H، ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=C در حلقه‌های فنیل و ارتعاشات کششی پیوندهای C-O و C-C در اترهای آروماتیک می‌باشند.

(۳) در نمونه‌های نانوکامپوزیت، تمام طیف‌ها، طیف مشابه طیف اپوکسی خالص نشان دادند. با توجه به این‌که این آزمون (ATR-FTIR) سطح نمونه‌ها را بررسی نموده و از طرف دیگر چون نانوکامپوزیت ساخته شده سه‌لایه‌ای بوده و لایه رو و پشت آن را اپوکسی تشکیل داده لذا طیف‌های تشکیل شده برای نانوکامپوزیت‌ها مشابه طیف مربوط به اپوکسی خالص بوده و در نتیجه طیف ATR-FTIR نانوکامپوزیت‌ها مشابه به هم بود.

H نسبت داد و پیک موجود در 2900 مربوط به ارتعاش کششی C-H سلولز است [۱۸]. پیک‌های 3422 و 3753 نیز مربوط به ارتعاش کششی هیدروژن گروه هیدروکسیل می‌باشد.

(۱) در مورد فیلم ChNF خالص، پیک‌های ظاهر شده در فرکانس 1660 ، 3000 و 3600 به ترتیب مربوط به گروه‌های کربونیل، OH و NH است. پیک موجود در 3448 را می‌توان به پیوند هیدروژنی $O(5)\cdots H(3)O$ از حلقه نسبت داد. پیک‌های ظاهر شده در 3430 و 3258 مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های O-H و N-H می‌باشد [۱۹].

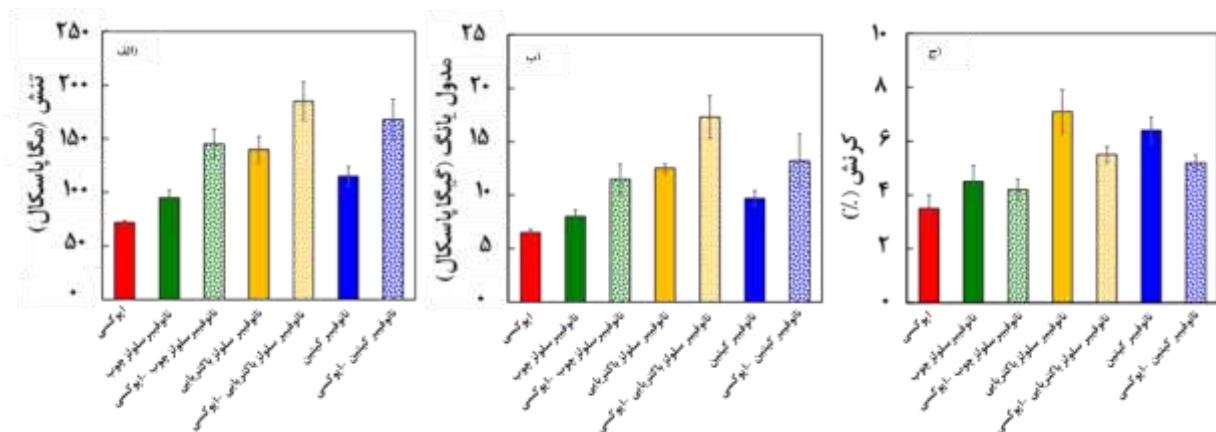
(۲) در فیلم رزین اپوکسی خالص، سه گروه از پیک‌های جذبی را می‌توان تشخیص داد. گروه اول عددهای موجی بالاتر از 3100 cm^{-1} جذب‌های مربوط به ارتعاشات کششی پیوند O-H ظاهر شده‌اند. گروه‌های دوم مربوط به آن دسته از پیک‌های جذبی می‌باشند که در



شکل ۴- طیف ATR-FTIR نمونه‌ها

مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل بگذارد [۲۱]. ۳) با این نتیجه و تصاویر حاصل از FE-SEM و تست شفافیت همراه با طرح شماتیکی که در شکل ۳e ارائه شد می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌های نانوکامپوزیتی از سه‌لایه کاملاً جدا تشکیل نشده‌اند، بلکه به دلیل تأثیر نفوذ پلیمر در فیلم بستر، اتصال قوی بین لایه‌های اپوکسی رو و پشت با نانوفیلم بستر ایجاد و منجر به انتقال بهتر تنش و خواص مکانیکی بالاتر گردید. ۴) با توجه به استفاده از ساختار یکپارچه فیلم نانوفیبری، مشکل گسستگی و عدم توزیع مناسب نانوساختارها در ماتریس مرتفع گردید. یکپارچگی در شبکه نانوفیبری سبب انتقال تنش مؤثرتر می‌گردد. همچنین از آزمون کشش استاتیک مشخص شد که میزان کرنش نانوکامپوزیت‌های شفاف در نقطه شکست کمتر از فیلم بستر و کمی بیشتر از کرنش اپوکسی خالص بود. این کاهش می‌تواند مربوط به محدود شدن تحرک زنجیره‌های سلولز و کیتین به دلیل برهمکنش‌های قدرتمند بین نانوفیبرهای سلولز و کیتین با رزین اپوکسی [۲۱] و همچنین مقدار کمتر کرنش اپوکسی مورد استفاده باشد.

شکل ۵، استحکام کششی (الف)، مدول یانگ (ب) و کرنش (ج) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. فیلم BCNF و نانوکامپوزیت BCNF-E بهترین خواص مکانیکی را در استحکام کششی در مقایسه با انواع دیگر فیلم‌ها و نانوکامپوزیت‌ها نشان داد که دلیل آن به درجه کریستالی بیشتر، طول بلندتر و درجه پلیمریزاسیون و ضریب شکلی بیشتر، همچنین ساختار شبکه‌ای تر و سه بعدی نانوفیبر سلولز باکتری مرتبط است. همچنین خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به فیلم‌های نانوفیبر خالص بستر بهتر بود. این نتیجه را می‌توان به چند دلیل نسبت داد: ۱) پس از اشباع نانوفیلم‌ها با اپوکسی و نفوذ اپوکسی رقیق شده به منافذ فیلم بستر، حجم فضای آزاد کاهش می‌یابد لذا دانسیته نانوفیلم حاوی اپوکسی افزایش یافت ($1/150 \text{ g/cm}^3$). در این ارتباط وجود تخلخل در نانوفیلم اولیه و افزایش میزان تخلخل در اثر جایجایی حلال نیز تاثیرگذار بوده است. ۲) ثابت شد که اپوکسی می‌تواند با پلیمرهای زیستی نظیر سلولز و کیتین پیوند کووالانسی برقرار کند که این پدیده سبب ایجاد سطح مشترک مؤثر و شبکه یکپارچه می‌گردد که اثر بسزایی می‌تواند بر خواص



شکل ۵- استحکام کششی، مدول یانگ و کرنش نمونه‌ها

خواص نوری و مکانیکی را به طور معنی‌داری بهبود بخشد. استفاده از نانوفیلم در لایه وسط نانوکامپوزیت سبب شد مشکل عدم یکپارچگی و توزیع مناسب نانوساختارها در ماتریس مرتفع شده و فرآیند ساخت نانوکامپوزیت ساده‌تر گردد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه نانوکامپوزیت‌های شفاف سه‌لایه حاوی نانوفیلم سلولزی و کیتینی (در مرکز) و لایه اپوکسی (در پشت و رو) ساخته شد و خواص آن‌ها ارزیابی و مقایسه گردید. تمام شواهد و نتایج این مطالعه نشان داد که اپوکسی توانسته به لایه مرکزی نانوفیلم نفوذ کرده و

منابع

- [1] Shams, M.I. and Yano, H., 2015. Doubly curved nanofiber-reinforced optically transparent composites. *Scientific reports*, 5:16421.
- [2] Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G. and Shakeri, A., 2011. Direct fabrication of all-cellulose nanocomposite from cellulose microfibrils using ionic liquid-based nanowelding. *Biomacromolecules*, 12(11): 4080-4085.
- [3] Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzeh, Y. and Davoodi, R., 2015. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. *Cellulose*, 22(2):935-969.
- [4] Yousefi, H., Azad, S., Mashkour, M. and Khazaeian, A., 2018. Cellulose nanofiber board. *Carbohydrate polymers*, 187: 133-139.
- [5] Nogi, M., Handa, K., Nakagaito, A. N. and Yano, H., 2005. Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix. *Applied Physics Letters*, 87(24):243110.
- [6] Fang Z., Zhu, H., Yuan, Y., Ha, D., Zhu, S., Preston, C. and Chen, G., 2014. Novel nanostructured paper with ultrahigh transparency and ultrahigh haze for solar cells. *Nano letters*, 14(2):765-773.
- [7] Fernandes, S. C., Oliveira, L., Freire, C. S., Silvestre, A. J., Neto, C. P., Gandini, A. and Desbrières, J., 2009. Novel transparent nanocomposite films based on chitosan and bacterial cellulose. *Green Chemistry*, 11(12): 2023-2029.
- [8] Tummala, G. K., Rojas, R. and Mihranyan, A., 2016. Poly (vinyl alcohol) Hydrogels Reinforced with Nanocellulose for Ophthalmic Applications: General Characteristics and Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(51):13094-13101.
- [9] Shao, X., Li, D. G., Li, A. J. and Gu, W. B., 2013. Chitin Nanofibers/Epoxy Resin Optically Transparent Nanocomposite Films. In *Advanced Materials Research (Vol. 602, pp. 1479-1483)*. Trans Tech Publications.
- [10] Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J. and Gindl, W., 2010. current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of materials science*, 45(1): 1.
- [11] Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindström, T. and Nishino, T., 2008. Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules*, 9(6): 1579-1585.
- [12] Segal, L. G. J. M. A., Creely, J. J., Martin Jr, A. E. and Conrad, C. M., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10):786-794.
- [13] Ifuku, S., Morooka, S., Nakagaito, A. N., Morimoto, M. and Saimoto, H., 2011. Preparation and characterization of optically transparent chitin nanofiber/(meth) acrylic resin composites. *Green Chemistry*, 13(7), 1708-1711.
- [14] Zhang, Z., Wang, H., Li, S., Li, L. and Li, D., 2015. Transparent and flexible cellulose nanofibers/silver nanowires/acrylic resin composite electrode. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76: 309-315.
- [15] Iwamoto, S., Nakagaito, A. N. and Yano, H., 2007. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A*, 89(2): 461-466.
- [16] Yousefi, H., Faezipour, M., Hedjazi, S., Mousavi, M. M., Azusa, Y. and Heidari, A. H., 2013. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. *Industrial Crops and Products*, 43: 732-737.

- [17] Bhagat, S. and Verma, P. K., 2013. Effect of Filler Parameter on Morphology of Graphite Filled Epoxy Composites. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 4 (4): 459.
- [18] Hu, W., Chen, S., Yang, Z., Liu, L. and Wang, H., 2011. Flexible electrically conductive nanocomposite membrane based on bacterial cellulose and polyaniline. *The Journal of physical chemistry B*, 115(26), 8453-8457.
- [19] Chang, P. R., Jian, R., Yu, J. and Ma, X., 2010. Starch-based composites reinforced with novel chitin nanoparticles. *Carbohydrate polymers*, 80(2): 420-425.
- [20] Cárdenas, G., Cabrera, G., Taboada, E. and Miranda, S. P., 2004. Chitin characterization by SEM, FTIR, XRD, and ¹³C cross polarization/mass angle spinning NMR. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(4):1876-1885.
- [21] Ansari, F., Lindh, E. L., Furo, I., Johansson, M. K. and Berglund, L. A., 2016. Interface tailoring through covalent hydroxyl-epoxy bonds improves hygromechanical stability in nanocellulose materials. *Composites Science and Technology*, 134, 175-183.

Fabrication and properties evaluation of three layered transparent nanocomposite reinforced with cellulose and chitin nanofibers

Abstract

In this study, three-layered transparent nanocomposite containing wood cellulose nanofibers (WCNF), bacterial cellulose nanofiber (BCNF) and chitin nanofibers (ChNF) individually as core layer and epoxy as top and bottom layers has been fabricated and characterized. The WCNF, BCNF and ChNF, prepared from Nano Novin Polymer Co. (Iran), were first converted to nanofilms, followed by solvent exchanging by ethanol and acetone and then immersed into epoxy resin. The impregnated nanofilms with epoxy was cold pressed followed by drying in an oven to get three layered nanocomposites. FE-SEM, transparency and tensile test showed that epoxy could penetrate into the core layer (nanofilms) positively affected the transparency and mechanical properties. The crystallinity index of nanocomposite was lower than that of pure nanofilms. ATR-FTIR confirmed the peaks of nanocomposites were similar to those of epoxy. The mechanical and transparency properties of nanocomposite were higher than those of pure nanofilms. Nanocomposite containing BCNF and ChNF showed highest tensile strength and transparency, respectively.

Keywords: transparent nanocomposite, cellulose nanofiber, chitin nanofiber, epoxy.

S. Izee¹
H. Yousefi^{2*}
M. Mashkour³
D. Rasouli⁴

¹ Ph.D. student, Department of wood engineering and technology, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

² Associate Prof., Department of wood engineering and technology, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

³ Associate Prof., Department of wood engineering and technology, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

⁴ Assistant Prof., Department of wood engineering and technology, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

Corresponding author:
hyousefi@gau.ac.ir

Received: 2019/04/11
Accepted: 2019/06/02