



دانشگاه گوارش و صنایع غذایی

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و هفتم، شماره دوم، ۱۳۹۹

۳۳-۴۶

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2020.17215.1832

ساخت و ارزیابی خواص فیلم نانو چندسازه پلی اتیلن سبک حاوی نانو الیاف سلولزی

*شوبو صالح پور^۱ و حسین یوسفی^۲

^۱دانش آموخته دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران،

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۰۲

چکیده

سابقه و هدف: امروزه نانو ذرات و نانو الیاف سلولزی (CNF) جایگاه گسترده‌ای در صنایع غذایی به‌ویژه صنعت بسته‌بندی پیدا کرده‌اند. حضور این مواد در ساختار ماده بسته‌بندی می‌تواند نقش مفیدی در بهبود ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی و حرارتی ماده بسته‌بندی ایفاء کند. نانو الیاف سلولزی به‌دلیل دسترس‌پذیری بالا، قیمت مناسب، تجدیدپذیری، سطح ویژه زیاد و ویژگی‌های مکانیکی مناسب به‌عنوان تقویت‌کننده در نانو چندسازه‌ها، مورد توجه زیادی قرار گرفته است. هدف از این مطالعه، ارزیابی برخی خواص مکانیکی، فیزیکی هم‌چنین ریخت‌شناسی نانو چندسازه‌ها تشکیل شده از نانو الیاف سلولزی (CNF) و پلی اتیلن سبک (LDPE) می‌باشد. در پژوهش حاضر، از انیدرید مالئیک استیرن (SMA) به‌عنوان جفت‌کننده جهت ازدیاد برهم‌کنش بین اجزاء استفاده شد.

مواد و روش‌ها: نمونه‌های نانو چندسازه‌ها با مقادیر مختلف نانو الیاف سلولزی (۰، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی)، با روش خشک کردن انجمادی ژل نانو الیاف سلولزی و اختلاط مذاب نانو الیاف سلولزی خشک‌شده با LDPE با استفاده از مخلوط‌کن داخلی و سپس با روش قالب‌گیری فشاری تهیه شدند. نمونه‌ها از طریق آزمون‌های جذب آب، طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR)، آزمون مکانیکی (شامل مدول الاستیسیته، کرنش تا نقطه شکست و استحکام کششی) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد سنجش قرار گرفتند. هم‌چنین برای تشخیص نحوه پراکنش نانو الیاف سلولزی در ماتریس پلیمری از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید.

یافته‌ها: ریزنگاره‌های AFM، اندازه نانو الیاف سلولزی در مقیاس نانو را تأیید نمود و میانگین قطر نانو الیاف سلولزی 35 ± 10 نانومتر به‌دست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه‌شده از سطح شکست فیلم‌ها، تأییدکننده پراکنندگی مطلوب و یکنواخت نانو الیاف سلولزی بود. نتایج آزمون‌های مکانیکی بیانگر آن است که وجود نانو الیاف سلولزی در ماتریس پلیمری موجب افزایش استحکام کششی و مدول الاستیسیته نانو چندسازه‌ها نسبت به LDPE خالص می‌شود. در این رابطه نانو چندسازه تهیه‌شده از ۱۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی، دارای بیش‌ترین استحکام کششی و مدول الاستیسیته بودند. هم‌چنین نتایج نشان داد، مقدار کرنش تا نقطه شکست نانو چندسازه‌ها با افزودن نانو الیاف سلولزی به درون ماتریس پلیمری کاهش یافت. بررسی تأثیر نانو الیاف سلولزی بر میزان جذب رطوبت در فیلم‌های موردبررسی نشان داد، با افزایش مقدار نانو الیاف سلولزی از صفر تا ۱۰ درصد جذب آب از ۰/۴۶ به ۰/۹۰ درصد افزایش یافت.

* مسئول مکاتبه: shoboosalehpour@ut.ac.ir

نتیجه‌گیری: همه نتایج به‌دست آمده در این پژوهش اثر مناسب نانو الیاف سلولزی بر برهم‌کنش قوی با پلی‌اتیلن را نشان داد که موجب افزایش خواص مکانیکی نانو چندسازه‌ها شد. البته مدول الاستیسیته فیلم‌های نانو چندسازه‌ها، افزایش چشمگیری داشت. هم‌چنین درصد وزنی نانو الیاف سلولزی مؤثرترین پارامتر روی استحکام کششی و مدول الاستیسیته نمونه‌های نانو چندسازه‌ها می‌باشد. با افزودن نانو الیاف سلولزی درصد جذب آب نانو چندسازه‌ها افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: انیدرید مالئیک استیرن، پلی‌اتیلن سبک، خشک‌کن انجمادی، خواص مکانیکی، نانو الیاف سلولزی

مقدمه

طی سالیان اخیر، پلاستیک‌ها نقش مهمی را در تغییر شکل زندگی مردم ایفا کرده‌اند. طوری که مقدار مصرف آن‌ها در جوامع توسعه‌یافته و در حال توسعه هم‌چنان در حال افزایش است. این مواد که از مشتقات نفتی تولید می‌شوند، بخش مهمی از مواد یک‌بارمصرف را تشکیل می‌دهند و عمدتاً در صنعت بسته‌بندی کاربرد دارند (۱). پلی‌اتیلن‌ها پرمصرف‌ترین پلیمر در جهان هستند. این مواد به‌دلیل خواص و قیمت کم مناسب در صنایع مختلفی از جمله بسته‌بندی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۲) از میان پلی‌اتیلن‌ها، پلی‌اتیلن سبک (LDPE) یکی از پلیمرهای تخریب‌ناپذیر است و نوع‌های گوناگون آن به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. از این‌رو توجه زیادی در افزایش زیست‌تخریب‌پذیری آن از مخلوط کردن با پلیمرهای طبیعی ارزان‌قیمت و پرکننده‌ها به وجود آمده است (۳). در سال‌های اخیر، کاربرد فناوری نانو در تولید مواد پلاستیکی با کارایی بالا توسعه زیادی یافته است (۴). استفاده از نانو پرکننده‌ها در تولید نانو چندسازه‌ها بسیار رایج شده و نانو چندسازه‌های حاصل، ویژگی‌های مکانیکی، ممانعتی، آتش‌پذیری ثبات ابعادی، هدایت الکتریکی، مقاومت گرمایی، جذب رطوبت و رنگ‌پذیری بهتر و منحصر به فردی را نسبت به پلیمر خالص، نشان می‌دهند (۴). دلیل بهبود خواص نانو چندسازه‌ها مربوط به اندازه ذرات فاز پرکننده

است. با کاهش اندازه ذرات فاز پرکننده، سطح ویژه افزایش و متوسط فاصله بین ذرات کاهش می‌یابد و ناحیه بین سطحی (سطح مشترک) که مسئول ارتباط بین ماتریس پلیمری و پرکننده است، افزایش قابل‌ملاحظه‌ای نشان می‌دهد (۵). در نتیجه، تعداد برهم‌کنش‌های بین ماتریس پلیمری و پرکننده افزایش می‌یابد. این امر باعث بهبود خواص فیلم‌های نانو چندسازه‌ها نسبت به فیلم‌های معمولی می‌شود (۶). نانو پرکننده‌های زیادی به‌منظور تهیه نانو چندسازه‌ها به‌کار گرفته می‌شوند که از آن جمله می‌توان به نانورس، نانولوله‌های کربن، نانوتیتانیم و نانوذرات مانند (نانو کریستال سلولزی و نانو الیاف سلولزی) اشاره کرد. با عنایت به اهمیت مسائل زیست‌محیطی تلاش می‌شود تا موادی تولید گردند که آلودگی کم‌تری به محیط‌زیست اعمال نمایند. بنابراین، به‌منظور تهیه فیلمی کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر، توجه پژوهشگران به استفاده از نانو پرکننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر معطوف شده است (۷). نانو الیاف سلولزی (CNF) به‌دلیل فراوانی و دسترس‌پذیری مواد اولیه آن در طبیعت، قیمت مناسب ماده اولیه، تجدیدپذیری، چگالی کم، دارا بودن سطح ویژه زیاد، مدول الاستیسیته (۱۵۰ GPa) و استحکام کششی زیاد (۱۰ GPa) به‌عنوان تقویت‌کننده ماتریس پلیمری، مورد توجه زیادی قرار گرفته است (۸). نانو الیاف سلولزی هم‌چنین به‌عنوان تقویت‌کننده در LDPE استفاده شده است (۹-۱۱). با افزودن نانو الیاف

می‌تواند کمک‌کننده باشد. سازگارکننده‌ها، مشکل ناسازگاری را در نانوجندسازه‌ها LDPE تقویت‌شده با نانو الیاف سلولزی برطرف می‌کند (۱۱ و ۱۵) این ناسازگاری عمدتاً ناشی از تراکم بالای گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانو الیاف سلولزی است. اصلاح سطحی نانو الیاف سلولزی یکی از راهکارها برای کاهش آگلومره شدن در طی فرآیند خشک شدن، کاهش قطبیت سطح نانو الیاف سلولزی و به حداقل رساندن انرژی سطحی با پلیمر غیرقطبی و ایجاد چسبندگی مناسب است (۱۳). گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانوالیاف سلولزی با استفاده از یک سری از تیمارها، مانند تیمارهای سیلیکاسیون (۱۶)، استریفیکاسیون (۱۷) و جفت‌کننده قابل اصلاح هستند (۱۳). برای سیستم‌های خاص سلولزی / LDPE، عامل جفت‌کننده به‌عنوان یکی از راه‌های جهت بهبود پیوند پرکننده/زمینه و خصوصیات مکانیکی مواد چندسازه سلولزی استفاده شده است (۱۱ و ۱۵). بر اساس دانسته‌های مؤلفان تاکنون پژوهشی در مورد اثر نانو الیاف سلولزی خشک‌شده با خشک‌کن انجمادی و استفاده از جفت‌کننده انیدرید مالئیک استیرین روی خواص پلی‌اتیلن سبک انجام نگرفته است. از سوی دیگر، مطالعه مشخص و معتبری در مورد نحوه پراکنش و توزیع نانو الیاف سلولزی خشک‌شده در داخل ماتریس پلیمری گزارش نشده است؛ بنابراین هدف اصلی این پژوهش توسعه نانو چندسازه‌های پلی‌اتیلن تقویت‌شده با نانو الیاف سلولزی خشک‌شده با استفاده از فرآیند مذاب است. این را می‌توان به دو هدف خاص تقسیم کرد: (۱) پراکندگی بهتر نانو الیاف سلولزی در LDPE، (۲) به‌دست آوردن سازگاری بیش‌تر بین نانو الیاف سلولزی و LDPE. دو روش برای استفاده از جفت‌کننده وجود دارد: افزودن

سلولزی در LDPE بهبود خصوصیات مکانیکی و استحکام‌پذیری LDPE مشاهده شد (۹-۱۱). با توجه به مزایای LDPE و پژوهش‌های موجود روی چندسازه‌های LDPE و پرکننده‌ها زمینه را برای توسعه نانو چندسازه LDPE تقویت‌شده با نانو الیاف سلولزی فراهم می‌کند. فرآیند مذاب رایج‌ترین روش مورد استفاده برای آماده‌سازی فیلم‌های نانو چندسازه‌های بر پایه نانو الیاف سلولزی است (۱۲). درحالی‌که فرآیند مذاب در پراکندگی نانو پرکننده‌ها زیاد مؤثر نیست و به دلیل گرانش بالای نانو چندسازه‌های ناشی از افزودن نانو پرکننده‌ها، محدود به مقدار کم نانو پرکننده است (۱۳). نانو پرکننده‌ها به دلیل سطح ویژه و انرژی سطح بالایی که دارند آگلومره هستند و پراکندگی آن‌ها در ماتریس‌های پلیمری با سطح انرژی نسبتاً کم، مانند LDPE بسیار دشوار است. ماهیت آب‌دوستی نانو الیاف سلولزی باعث می‌شود که در هنگام مخلوط کردن مستقیم با ماتریس پلیمری، حتی در فرآیند مخلوط کردن با پلیمر مذاب آگلومره شدن تشکیل شود (۱۳). چندین راهکار برای بهبود کیفیت پراکندگی نانو الیاف سلولزی در پلیمرها قبل یا طی فرآیند مذاب پیشنهاد شده است (۱) مخلوط کردن سوسپانسیون نانوالیاف سلولزی با پلیمر با استفاده از حلال‌های آلی قبل از اکستروژن (۲) تولید مستریج با محتوای بالای نانو الیاف سلولزی در پلیمرها با استفاده از حلال‌های آلی قبل از اکستروژن (۳) بهبود سازگاری نانو الیاف سلولزی و پلیمرها با استفاده از مواد اتصال‌دهنده (۴) خشک‌کردن نانوالیاف سلولزی با حفظ ابعاد در مقیاس نانو (۱۳). خشک‌کردن نانوالیاف سلولزی و سپس ترکیب الیاف سلولزی خشک‌شده با پلیمر ذوب‌شده از طریق فرایند اکستروژن توصیه می‌شود (۱۳ و ۱۴). استفاده از سازگارکننده در طول فرآیند مذاب نیز

انیدرید مالئیک استایرن به سوسپانسیون نانو الیاف سلولزی در طول خشک کردن انجمادی به‌عنوان اولین روش است. سپس نانو الیاف سلولزی خشک‌شده برای ساخت نانو چندسازه‌ها استفاده می‌شود. دومین روش اضافه کردن انیدرید مالئیک استایرن به ترکیب نانو الیاف و پلیمر در طول فرآیند ذوب شدن. در این پژوهش از روش اول استفاده شد. ابتدا نانو الیاف سلولزی را با استفاده از انیدرید مالئیک استایرن پوشاند شدند و با خشک‌کن انجمادی خشک شدند و سپس با استفاده از فرآیند مذاب نانو الیاف سلولزی با LDPE مخلوط شدند. از این‌رو، پژوهش حاضر می‌تواند نقطه شروعی برای پژوهش‌های آینده باشد که به درک و مقایسه خواص مختلف نانو چندسازه ساخته‌شده با این روش با نانو چندسازه‌های ساخته‌شده با روش دیگر کمک کند.

مواد و روش‌ها

مواد: در این پژوهش، پلی‌اتیلن سبک LDPE-0200 (MFI= ۲g/۱۰ min و $T_b = 190^\circ C$) محصول مجتمع پتروشیمی بندر امام به‌عنوان ماتریس پلیمری، انیدرید مالئیک، استایرن، آزوبیس بوتیرونیتریل و دی‌متیل فرمامید تهیه‌شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. نانو الیاف سلولزی (CNF)، به‌صورت ژل سفید با غلظت ۲/۵ درصد از شرکت نانونوین پلیمر خریداری شد.

خشک کردن نانو الیاف سلولزی: ابتدا انیدرید مالئیک استایرن (SMA) مطابق با روش گزارش‌شده در منابع (۱۸) تهیه شد. سپس سوسپانسیون نانو الیاف سلولزی (حدود ۴۰۰ میلی‌لیتر) در ظرف بشر قرار داده شد، انیدرید مالئیک استایرن با نسبت ۲ به ۱ (بر اساس وزن خشک نانو الیاف سلولزی) به سوسپانسیون اضافه شد. به‌منظور پراکنش بهتر نانو

الیاف سلولزی، بشر حاوی سوسپانسیون نانو الیاف سلولزی و انیدرید مالئیک استایرن بر روی دستگاه همزن مغناطیسی با مگنت با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. سپس سوسپانسیون در داخل پتری‌دیش‌های پلاستیکی ریخته شد و بلافاصله نمونه‌ها به داخل فریزر با دمای $-80^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت منتقل شدند. سپس با استفاده از یک خشک‌کن انجمادی مدل DENA با دمای کندان سور $-50^\circ C$ درجه سانتی‌گراد و مقدار خلأ ۰/۱ میلی‌متر جیوه به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس نانو الیاف سلولزی خشک‌شده به‌منظور ممانعت از جذب رطوبت، در کیسه‌های پلاستیکی سربسته قرار گرفتند.

فراورش نانو چندسازه، پرس گرم^۱ و ساخت نمونه: فرآیند تولید نانو چندسازه با استفاده از دستگاه مخلوط‌کن داخلی^۲ Brabender مدل 815802 ساخت آلمان انجام شد. LDPE به‌همراه درصد‌های وزنی مختلف نانو الیاف سلولزی خشک‌شده (۰، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی) (جدول ۱) در مخلوط‌کن داخلی در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد سرعت اختلاط ۷۵rpm به مدت ۱۰ دقیقه آمیخته شد. برای تهیه نمونه‌های مربوط به آزمون‌های مکانیکی، دستگاه پرس گرم مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ها ابتدا به مدت سه دقیقه با دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به‌منظور حذف حباب‌های هوا پیش پرس شدند و سپس شکل‌گیری فیلم‌ها توسط پرس داغ با دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۵۰ کیلو پاسکال به مدت پنج دقیقه انجام شد.

1- Hot press
2- Internal mixer

جدول ۱- درصد وزنی نانو الیاف سلولزی در نمونه‌های مختلف.

Table 1. Weight percent of nanofiber cellulose in different samples.

ترکیبات محصول نهایی final composition (%)	نانو الیاف سلولزی CNF (g)	پلی اتیلن سبک LDPE (g)	نمونه‌ها Samples	ردیف No
LDPE(100)	0.0	50.0	LDPE	1
LDPE+CNF(97/3)	1.5	48.5	LDPE +CNF3	2
LDPE+CNF(95/5)	2.5	47.5	LDPE+CNF5	3
LDPE+CNF(90/10)	5.0	45.0	LDPE+CNF10	4

بررسی قرار گرفتند. مطالعه ریخت‌شناسی سطح شکست فیلم‌های LDPE خالص و نانو چندسازه‌ها پس از آزمون مکانیکی توسط میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) مدل Zeiss Ultra 55 ساخت کشور آلمان صورت گرفت. پس از پوشش‌دهی سطح با طلا، در ولتاژ ۵ کیلووات ریزنگاره‌هایی عمود بر سطح نمونه‌ها تهیه گردید.

طیف‌سنجی مادون‌قرمز: به منظور بررسی تغییرات گروه‌های عاملی موجود در LDPE خالص و نانو چندسازه‌ها از طیف‌سنجی مادون‌قرمز استفاده شد. بدین منظور، طیف FTIR، LDPE خالص و نانو چندسازه‌ها در محدوده عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از طیف‌سنج مادون‌قرمز مدل دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل ۶۶۰ ساخت شرکت Varian آمریکا) تهیه شد.

اندازه‌گیری جذب آب (Water absorption): میزان جذب آب نمونه‌های LDPE خالص و نانو چندسازه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D570-98 اندازه‌گیری شدند. نمونه‌هایی مستطیلی شکل با ابعاد $8 \times 8 \times 0.3$ میلی‌متری از فیلم‌ها تهیه شد و به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. بعد از خشک‌کنی، نمونه‌ها با ترازوی دیجیتال با دقت 0.0001 گرم توزین شده که به‌عنوان وزن اولیه در نظر گرفته شد (M_i). نمونه‌های

اندازه‌گیری خواص مکانیکی: برای بررسی خواص مکانیکی فیلم‌ها از دستگاه آزمون مکانیکی مدل (SSTM-5KN) استفاده و مطابق با استاندارد ASTM 638-03 انجام شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت و در رطوبت نسبی ۵۵ درصد واجد شرایط شدند. سپس به صورت نوارهایی با ابعاد $120 \times 8 \times 0.3$ میلی‌متر (ضخامت \times پهنا \times طول) بریده شدند و هر دو انتهای طولی هر فیلم میان دو فک دستگاه قرار گرفتند. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب ۸۰ میلی‌متر و ۲۰ میلی‌متر بر دقیقه تعیین شد. با آغاز عملیات آزمون، فیلم میان دو فک کشیده شد تا زمانی که پاره گردید و روند کار به صورت نمودار تنش- کرنش ظاهر شد و ویژگی‌های استحکام کششی نهایی، مدول الاستیک و کرنش تا نقطه شکست فیلم‌ها محاسبه شد.

ریخت‌شناسی نانو الیاف و سطح شکست فیلم‌ها: به منظور بررسی مرفولوژی و تعیین ابعاد نانو الیاف سلولزی از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده گردید. جهت این کار از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی AFM ساخت شرکت Seiko ژاپن (مدل SII Nanonavi E-sweep) در حالت غیرتماسی استفاده شد. جهت اندازه‌گیری قطر نانو فیبرها ۵۰ عدد نانو فیبر در ریز نگاره‌ها با نرم‌افزار Digimizer مورد

1- Ultimate tensile strength

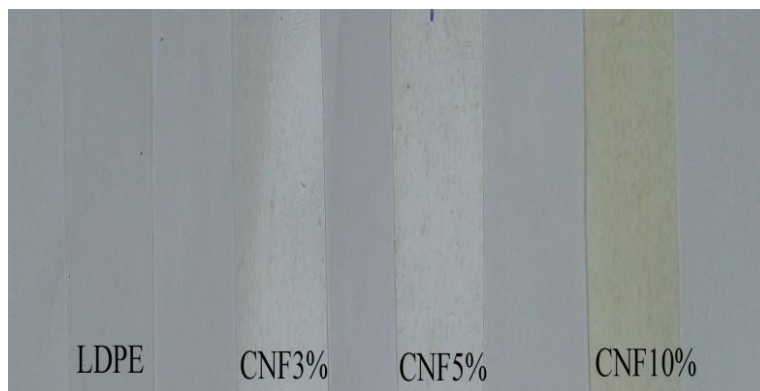
نتایج و بحث

آزمون بصری: شفافیت یک ویژگی بسیار مهم برای فیلم‌هایی است که به‌عنوان پوشش یا بسته‌بندی برای مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۹). هم‌چنین شفافیت یک شاخص مؤثر و کارآمد در تعیین اطلاعات مربوط به اندازه و پراکنش ذرات در بستر پلیمر است (۲۰). شفافیت نمونه‌های LDPE خالص و نانو چندسازه‌ها آن را در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان شفافیت فیلم‌های حاوی ۳ و ۵ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی تغییری ایجاد نشده است. درحالی‌که با افزایش ۱۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی شفافیت کاهش یافت.

خشک‌شده در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر غوطه‌ور شدند و سپس در داخل انکوباتور با دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. وزن نمونه‌ها هر ۲۴ ساعت به مدت شش روز اندازه‌گیری شد. برای این منظور نمونه‌ها از آب خارج شده و رطوبت اضافی روی سطح آن‌ها به وسیله دستمال کاغذی تمیز و پس از توزین نمونه‌ها دوباره به داخل دسیکاتور منتقل می‌شدند (M_f). میزان جذب آب با رابطه ۱ محاسبه شد.

$$WA\% = (M_f - M_i) / M_i \times 100 \quad (1)$$

طرح آماری: نتایج حاصل از اندازه‌گیری خواص فیزیکی و مکانیکی با استفاده از آزمون دانکن و در قالب طرح کاملاً تصادفی در سطح اعتماد ۹۹ درصد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.



شکل ۱- مقایسه تصویری شفافیت فیلم‌های LDPE و نانو چندسازه‌های LDPE+CNF

Figure 1. Visual comparison of the transparency of the LDPE and LDPE+CNF nanocomposites.

مدول الاستیسیته و استحکام کششی فیلم‌ها در کلیه سطوح نانو الیاف سلولزی به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. به‌طوری‌که فیلم LDPE خالص دارای کم‌ترین مقدار استحکام کششی و مدول الاستیسیته به ترتیب برابر ۳/۳۶ و ۳/۳۱ مگا پاسکال و نانو چندسازه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی دارای بیش‌ترین استحکام کششی و مدول الاستیسیته به ترتیب برابر ۹/۰۵ و ۳۱/۴۳ مگا پاسکال می‌باشد.

خواص مکانیکی نانو چندسازه‌ها: در آزمون مکانیکی چندسازه‌ها پارامترهایی مانند مدول الاستیسیته، استحکام کشش و کرنش تا نقطه شکست از نظر کاربردی و به‌کارگیری نانو چندسازه‌ها مختلف مورد توجه و با اهمیت می‌باشند. تأثیر افزودن نانو الیاف سلولزی روی استحکام کششی و مدول الاستیسیته فیلم‌های نانو چندسازه‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود،

ماتریس پلیمری - تقویت کننده باشد (۲۴ و ۲۵). هم چنین نتایج نشان داد، کرنش تا نقطه شکست نانو چندسازه‌ها نسبت به LDPE خالص به طور معنی داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد کاهش یافت است. این کاهش ناشی از برهم کنش قوی ایجاد شده بین نانو الیاف سلولزی و LDPE که باعث کاهش تحرک و کشش زنجیره‌های شده است. این نتایج با نتایج پژوهش‌های (پانایتسکو و همکاران (۲۰۰۷)، علی دادی شمش آبادی و همکاران (۲۰۱۵)، مایا و همکاران (۲۰۱۷)، ساپکوتا و همکاران (۲۰۱۷)، مهومک و همکاران (۲۰۱۷) گری و همکاران (۲۰۱۸)) مطابقت دارد (۲۶، ۱۱، ۹ و ۲۷-۲۹).

دلیل این افزایش قابل ملاحظه در خواص مکانیکی را می توان به سطح ویژه و سطح پیوند بالای نانوالیاف سلولزی نسبت داد (۲۱ و ۲۲). هم چنین چون نانوالیاف سلولزی مورد استفاده با روش مکانیکی سوپراسیاب دیسکی در شرکت نانو نوین پلیمر تهیه گردید. بنابراین ساختار شبکه‌ای داشته که این ساختار شبکه‌ای نقش موثری در انتقال تنش و بهبود خواص مکانیکی دارد (۲۳). هم چنین افزایش در استحکام کششی و مدول الاستیسیته می تواند بیانگر توزیع مناسب نانو الیاف سلولزی و عملکرد مؤثر جفت کننده انیدرید مالئیک استیرن در ایجاد سازگاری بین نانو الیاف سلولزی و پلی اتیلن و انتقال تنش بهتر در شبکه

جدول ۲- خواص مکانیکی LDPE و نانوچندسازه‌های LDPE+CNF

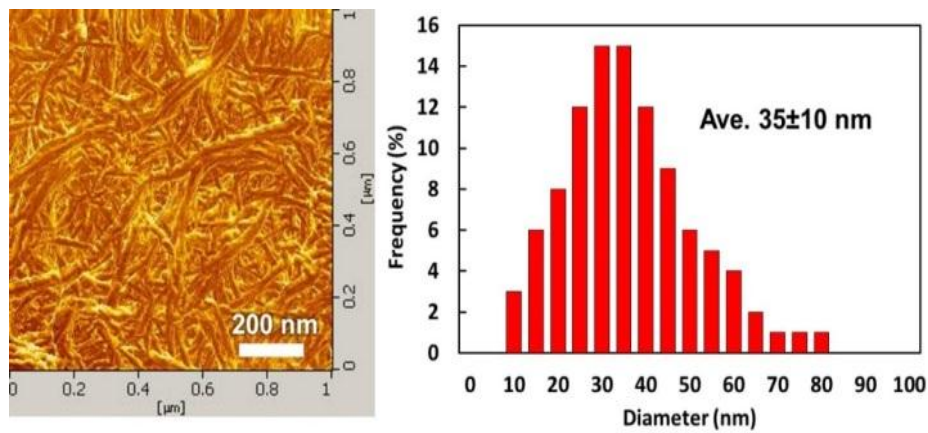
Table 2. Mechanical properties of the LDPE and LDPE+CNF nanocomposites.

کرنش تا نقطه شکست strain-to-break (%)	مدول الاستیک Tensile modulus (MPa)	تنش Tensile strength (MPa)	مواد Materials	ردیف No
161.80±4.6 ^a	3.31±2.9 ^a	5.36±0.6 ^a	LDPE	1
36.63±1.0 ^b	20.67±3.4 ^b	7.57±1.3 ^b	LDPE+CNF3	2
31.96±1.1 ^c	27.95±1.8 ^c	8.93±1.7 ^c	LDPE+CNF5	3
28.79±1.9 ^d	31.43±1.0 ^d	9.05±1.6 ^d	LDPE+CNF10	4

* مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح $P < 0.01$ در هر ستون با یکدیگر اختلاف معنی دار دارند.

به صورت فیبر بوده، منتهی به دلیل داشتن ساختار شبکه‌ای و در ساختار شبکه‌ای و درهم رفته، اندازه گیری طول آن‌ها میسر نبود. این ویژگی بیش تر در مورد نانو سلولزهایی ایجاد می شود که با فرآیند مکانیکی تولید می گردند (۲۳ و ۳۰).

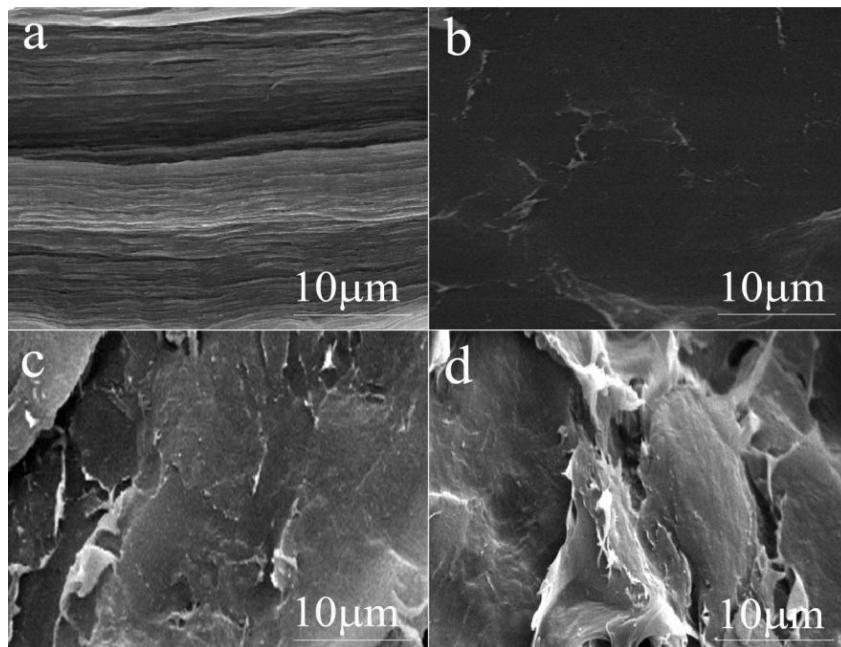
ریخت شناسی نانو الیاف سلولزی و سطح شکست فیلم‌ها: شکل ۲ ریزنگاره‌های AFM نانو الیاف سلولزی را نشان می دهد. متوسط قطر نانو الیاف 10 ± 35 نانومتر به دست آمد. این تصاویر نشان می دهند که مرفولوژی نانو ساختارهای مورد استفاده



شکل ۲- ریزنگاره AFM نانوالیاف سلولزی و نمودار توزیع قطری آن‌ها.
 Figure 2. AFM images of the CNF and their diameter distributions.

نانو الیاف سلولزی ناهمواری سطح شکست نمونه‌ها بیشتر گردید به لحاظ کیفی می‌توان گفت حتی تا سطح ۱۰ درصد نانو الیاف سلولزی نیز امتزاج‌پذیری و پراکنش مطلوب و یکنواختی را با ماتریس نشان دادند.

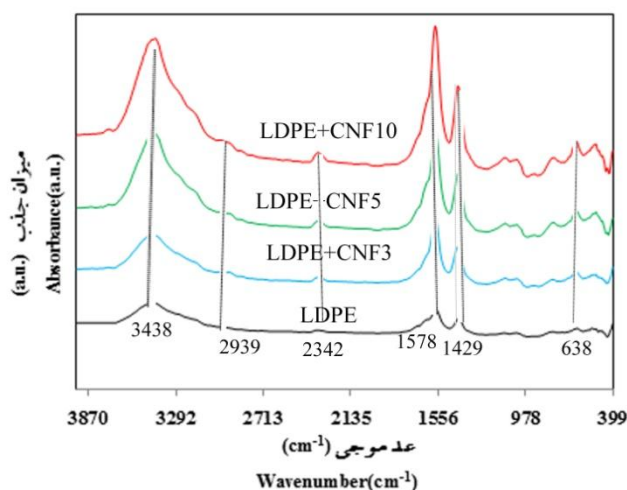
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح شکست فیلم‌های LDPE خالص و نانو چندسازه‌ها پس از آزمون کشش نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل الف مشاهده می‌شود، سطح شکست LDPE خالص صاف است منتهی با افزودن



شکل ۳- تصاویر SEM از سطح شکست LDPE خالص (a)، LDPE+CNF3 (b)، LDPE+CNF5 (c)، LDPE+CNF10 (d).
 Figure 3. SEM images of fractured surface of neat LDPE (a), LDPE+CNF3 (b), LDPE+CNF5 (c), LDPE+CNF10 (d).

اعداد موجی بالاتری نسبت به LDPE خالص ظاهر شده‌اند. نانو الیاف سلولزی موجب افزایش اعداد موجی پیک مربوط به باندهای هیدروژنی از 3834 cm^{-1} به 3854 cm^{-1} و پیک مربوط به پیوند C-H از 2939 cm^{-1} در LDPE به 2980 cm^{-1} در فیلم نانو چندسازه‌ها شده است. همچنین، تغییر محل پیک‌های مربوط به پیوندهای (C=O) از 1578 cm^{-1} در طیف LDPE به ترتیب به 1567 cm^{-1} در چندسازه‌ها را نیز می‌توان به‌عنوان تأیید وجود برهم‌کنش بین زنجیرهای LDPE و نانو الیاف سلولزی در نظر گرفت (۲۸).

طیف‌سنجی فرسرخ: اسپکتروسکوپی فرسرخ ابزاری مناسب در مطالعه تغییرات ساختاری نانو چندسازه‌ها است. طیف FTIR فیلم‌های LDPE خالص و نانو چندسازه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک جذب شده برای LDPE در 3438 cm^{-1} و 2939 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های هیدروکسیل OH و گروه‌های CH می‌باشد. پیک‌های جذب شده در محدوده 1578 cm^{-1} تا 1800 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل و پیک‌های جذب شده در ناحیه 1429 cm^{-1} و 638 cm^{-1} به ترتیب مربوط به CH_2 و CH است (۲۸، ۳۱ و ۳۲). همان‌طور که مشاهده می‌شود در شکل ۳، پیک‌های مشخصه فیلم نانو چندسازه‌ها در



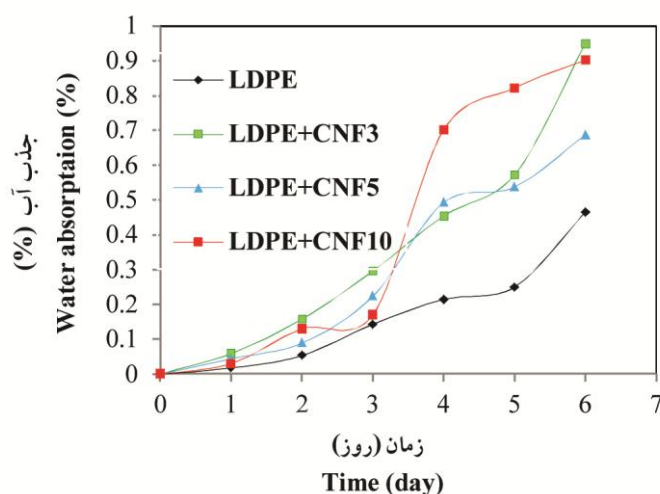
شکل ۴- آنالیز FTIR، LDPE خالص و نانو چندسازه‌ها LDPE+CNF.
Figure 4. FTIR spectra of neat LDPE and LDPE+CNF nanocomposite.

با مقدار گزارش شده از سوی احمدی و همکاران (۲۰۱۸) و ودیالو و همکاران (۲۰۱۹) برای LDPE خالص همخوانی دارد. (۱۰ و ۳۳). همان‌طور مشاهده می‌شود، با افزودن نانو الیاف سلولزی به ماتریس پلیمری، به‌میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش نشان داد. باید توجه داشت میزان جذب آب تحت تأثیر طبیعت آب‌دوست یا آب‌گریز ماتریس پلیمری، فرآیند

تأثیر محتوای نانو الیاف سلولزی روی جذب آب: با توجه به سطح ویژه زیاد نانوالیاف سلولزی و ماهیت آب‌گریز آنها لازم است میزان جذب آب نانو چندسازه‌های ساخته شده بررسی شود. شکل ۵ میزان جذب رطوبت نانو چندسازه‌ها را به صورت تابع زمان، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، LDPE خالص دارای جذب آب حدود ۰/۴۶ درصد است که

در نانو چندسازه‌های تهیه‌شده در این مطالعه می‌تواند ناشی از وجود جفت‌کننده باشد، سبب ایجاد واکنش‌های شیمیائی بین نانو الیاف سلولزی و ماتریس پلیمری‌شده و به‌وسیله پیوندها با گروه‌های هیدروکسیل آب‌دوست نانو الیاف سلولزی و تشکیل گروه‌های استری، علاوه بر غیرفعال کردن گروه‌های هیدروکسیل قابل‌دسترس، طبیعت آب‌دوست نانو الیاف را به آب‌گریزی تبدیل می‌کند (۱۱ و ۳۴). دلیل دوم کاهش میزان جذب آب را می‌توان به توزیع مناسب و سازگاری بالا با بستر پلیمری و قرار گرفتن در خلل و فرج پلیمر نسبت داد که در عین بهبود خواص مکانیکی توانسته میزان جذب آب نانو چندسازه‌ها در حد اولیه نگه دارد.

ساخت، نوع و مقدار و نحوه توزیع افزودنی‌های مورد استفاده در ساختار پلیمر است. دلیل افزایش جذب آب نمونه‌های نانو چندسازه را می‌توان خاصیت آب‌دوستی بیش‌تر نانو الیاف سلولزی و دارا بودن ساختار شبکه‌ای آن که نیروی موئینگی ایجاد می‌کند نسبت داد. علاوه بر این، نتایج نشان داد با افزایش محتوای نانوالیاف سلولزی تا سطح ۱۰ درصد وزنی درصد جذب آب تغییرات اندکی داشته است. با توجه به این‌که نانو الیاف سلولزی سوپر جاذب هستند اما حفظ این ویژگی منوط به حفظ سایز نانو در کاربرد، حفظ ساختار شبکه‌ای و آزاد بودن گروه‌های هیدروکسیل است. یکی از دلایل تغییرات اندک در میزان جذب آب با افزایش مقدار نانو الیاف سلولزی



شکل ۵- تأثیر محتوای نانو الیاف سلولزی روی رفتار جذب آب LDPE خالص و نانو چندسازه‌ها LDPE+CNF.

Figure 5. The effect of cellulose nanofiber content on the water absorption of neat LDPE and LDPE+CNF nanocomposites.

حاوی نانو الیاف سلولزی با ویژگی‌های مناسب گردید. به‌طوری‌که ویژگی‌های نانو چندسازه به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای تحت تأثیر میزان نانو الیاف سلولزی مورد استفاده بود. همچنین به‌دلیل عملکرد مناسب جفت‌کننده سازگاری مناسبی بین ماتریس پلیمری و نانو الیاف سلولزی ایجاد شد. به‌طوری‌که نشانه این

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد، فرآیند مورد استفاده شامل خشک‌کردن انجمادی ژل نانو الیاف سلولزی حاوی جفت‌کننده و ترکیب نانو الیاف سلولزی خشک به‌دست آمده با پلیمر در مخلوط‌کن و متعاقب آن پرس گرم سبب تولید فیلم نانو چندسازه LDPE

نانو چندسازه به میزان ۵۲ درصد نسبت به فیلم‌های شاهد افزایش یابد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از «سازمان استاندارد ایران استان کردستان» به دلیل پشتیبانی مالی از این پژوهش تقدیر و تشکر می‌گردد.

پدیده در بهبود خواص مکانیکی مشاهده گردید. افزودن نانو الیاف سلولزی باعث افزایش استحکام کششی و مدول الاستیسیته نانو چندسازه‌ها شد. بهترین نتایج برای استحکام کششی و مدول الاستیسیته در سطح ۱۰ درصد وزنی نانو الیاف سلولزی مشاهده گردید. افزودن نانوالیاف سلولزی به LDPE سبب شد که میزان جذب آب در فیلم‌های

منابع

1. Abdul Majid, R., Ismail, H., and Mat Taib, R. 2010. Properties of low density polyethylene/ thermoplastic sago starch reinforced kenaf fibre composites. *Iranian Polymer J.* 19: 7. 501-510.
2. Ahmadi, M., Behzada, T., Bagheria, R., and Heidarian, P. 2018. Effect of cellulose nanofibers and acetylated cellulose nanofibers on the properties of low-density polyethylene/thermoplastic starch blends. *International Polymer.* 67: 8. 993-1002.
3. Alidadi-Shamsabadi, M., Behzad, T., Bagheri, R., and Nari-Nasrabadi, B. 2015. Preparation and Characterization of Low Density Polyethylene /Thermoplastic Starch Composites Reinforced by Cellulose Nanofibers. *Polymer Composites.* 36: 12. 2309-2316.
4. Arbelaz, A., Fernandez, B., Cantero, G., liano pote, R., Valea, A., and Mondragon, I. 2005. Mechanical properties of short flax fiber bundle/ polypropylene composites. Influence of matrix/ fiber modification, fiber content, water uptake and recycling. *J. of composites science and technology* 65: 1582-159.
5. Diallo, A.K., Jahier, C., Drolet, R., Tolnai, B., and Montplaisir, D. 2019. Cellulose filaments reinforced low-density polyethylene. *Polymer Composites.* 10: 16-23.
6. Dufresne, A., Dupeyre, D., and Paillet, M. 2002. Lignocellulosic flour-reinforce poly (hydroxybutyrate-co-valerate) composites. *J. of Applied Polymer Science.* 87: 3.1302-1315.
7. Dufresne, A., and Belgacem, M.N. 2013. Cellulose reinforced composites: from micro to nanoscale, overview, *polymeros. Science and Technology.* 23: 3. 277-286.
8. Elanmugilan, M., Sreekumar, P.A., Singha, N.K., Al-Harhi, M.A., and De, S.K. 2013. Natural weather, soil burial and sea water ageing of low-density polyethylene: effect of starch/linear low density polyethylene masterbatch. *J. of Applied Polymer Science,* 129: 1. 449-452.
9. Gacitua, W.E., Ballerini, A.A., and Zhang, J. 2005. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. *Science and Technology.* 7: 3. 159-178.
10. Gontard, N., Guilbert, S., and Cuq, J.L. 1992. Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *J. of Food Science.* 57:1. 190-195.
11. Gousse, C., Chanzy, H., Cerrada, M.L., and Fleury, E. 2004. Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer.* 45: 1569-1575.
12. Graya, N., Hamzaha, Y., Kabooranib, A., and Abdulkhani, A. 2018. Influence of cellulose nanocrystal on strength and properties of low density polyethylene and thermoplastic starch composites. *Industrial Crops and Products.* 115: 2018. 298-305.
13. Gupta, A., Kumar, V., and Sharma, M. 2010. Formulation and characterization of biodegradable packaging film derived from potato starch and LDPE grafted with maleic anhydride LDPE Composition. *J. of Applied Environment.* 18: 4. 484-493.

14. Henry, S.M., Sayed, M.E.H., Pirie, C.M., Hoffman, A.S., and Stayton, P.S. 2006. pH-responsive poly (styrene-alt maleicanhydride) alkylamide copolymers for intracellular drug delivery. *Biomacromolecules*. 7: 8. 2407-2414.
15. Kampeerappun, P., Aht-ong, D., and Pentrakoon, D. 2007. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*. 67: 2. 155-163.
16. Kazimi, M.R. 2014. Characterization of Functionalized Low Density Polyethylene/Polyaniline Nano Fiber Composite. *J. of Medical and Bioengineering*. 3: 4. 309-316.
17. Liu, X., Yu, L., Xie, F., Petinakis, E., Sangwan, P., Shen, S., and Dean, K. 2013. New evidences of accelerating degradation of polyethylene by starch. *J. of Applied Polymer Science*. 130: 4. 2282-2290.
18. Maia, T.H.S., Larocca, N.M., Beatrice, C.A.G., Menezes, A.J., Siqueira, G.F., Pessan, L.A., Dufresne, A., and Franc, M.P., and Lucas, A.A. 2017. Polyethylene cellulose nanofibrils nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 173: 50-56.
19. Matsumura, H., Sugiyama, J., and Glasser, W.G. 2000. Cellulosic nanocomposites thermally deformable cellulose hexanoates from heterogeneous reaction. *J. of Applied Polymer Science*. 78: 2242-2253.
20. Oksman, K., Mathew, A.P., Bondeson, D., and Kvien, I. 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 66: 15. 2766-2784.
21. Panaitescu, D.M., Notingher, P.V., Ghiurea, M., Ciuprina, F., Paven, H., Iorga, M., and Florea, D. 2007. Properties of composite materials from polyethylene and cellulose microfibrils. *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*. 9: 8. 2524-2528.
22. Pandey, J.K., and Singh, R.P. 2005. Green nanocomposites from renewable resources: effect of plasticizer on the structure and material properties of clay filled starch. *Starch*. 57: 1. 8-15.
23. Petersson, L., and Oksman, K. 2006. Biopolymer based nanocomposites: comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composites Science and Technology*, 66: 13. 2187-2196.
24. Mhumak, C., and Pechyen, C. 2017. Recycled polyethylene and waste cellulose composite: a strategic approach on sustainable plastic packaging application. *J. of Waste Recycling*. 2: 2:8. 1-7.
25. Poletto, M. 2016. Effect of styrene maleic anhydride on physical and mechanical properties of recycled polystyrene wood flour composites. *Maderas. Ciencia y Tecnología*. 18: 4. 533-542.
26. Ramezani Kakroodi, A., Cheng, Sh., Sain, M., and Asiri, A. 2014. Mechanical, thermal, and morphological properties of nanocomposites based on poly (vinyl alcohol) and cellulose nanofiber from aloe vera rind. *J. of Nanomaterials*. 2014: 3. 1-7.
27. Salehpour, Sh., Jonoob, M., Hamzeh, Y., and Khanali, M. 2018. Physical mechanical and photodegradation properties of poly (butylene succinate) / cellulose nanocomposite. *Forest and Wood Products*. 70: 2. 161-171.
28. Salehpour, Sh., Rafieian, F., Jonoob, M., and Oksman, K. 2018. Effects of molding temperature, pressure and time on poly(vinyl alcohol) nanocomposites properties produced by freeze drying technique. *Industrial Crops and Products*. 121: 2018. 1-9.
29. Sapkota, J., Natterodt, J.C., Shirole, A., Foster, E.J., and Weder, C. 2017. Fabrication and properties of polyethylene/cellulose nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*. 302: 1. 1-6.
30. Sarifuddin, N., Ismail, H., and Ahmad, Z. 2013. The effect of kenaf core fiber loading on properties of low density polyethylene/thermoplastic sago starch /kenaf core fiber composites. *J. of Physical Science*. 24: 2. 97-115.
31. Wang, B., and Sain, M. 2007. The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based nanocomposite. *BioResources*. 2: 3. 371-388.

32. Yousefi, H., Azad, S., Mashkour, M., and Khazaeian, A. 2018. Cellulose nanofiber board, Carbohydrate polymers. 187: 133-139.
33. Yousefi, H., Azari, V., and Khazaeian, A. 2018. Direct mechanical production of wood nanofibers from raw wood micro particles with no chemical treatment. Industrial crops and products. 115: 26-31.
34. Yucheng, P., Gallegos, S.A., Gardner, D.J., Han Y., and Cai, Z. 2014. Maleic anhydride polypropylene modified cellulose nanofibril polypropylene nanocomposites with enhanced impact strength. Polymer Composites. 10: 1-12.



Fabrication and evaluation of the properties of nanocomposite film produced from LDPE containing cellulose nanofiber

***Sh. Salehpour¹ and H. Yousefi²**

¹Ph.D. Graduate, Dept. of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran,

²Associate Prof., Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: 10.09.2019; Accepted: 04.21.2020

Abstract

Background and Objectives: Nowadays the nanoscale fillers and cellulose nanofiber (CNF) have been extensively developed in food industry, particularly food packaging systems. The incorporation of nanoscale fillers in the packaging material can play a useful role in improving the mechanical, barrier and thermal properties of the packaging material. Cellulose nanofiber have received much attention as reinforcement in polymer nanocomposites due to their renewability, low cost, biodegradability, high aspect ratio and having good mechanical properties. The main aim of this study was to fabricate and to evaluate the properties of nanocomposite films made from CNF and low-density poly (ethylene) (LDPE). Here, styrene maleic anhydride (SMA) was added as a coupling agent.

Materials and Methods: The nanocomposites with different cellulose nanofibers (0, 3, 5, 10 wt%) were prepared by freeze drying of CNF gel and melt compounding of dried CNF with LDPE in an internal mixer and then the composites were manufactured by compression molding method. Water absorption, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and mechanical test (modulus of elasticity, strain-to-break and tensile strength) and atomic force microscopy (AFM) of the prepared nanocomposites were evaluated. Also the dispersion of nanoparticles in polymeric matrix was evaluated by scanning electron microscopy (SEM).

Results: AFM micrograph confirmed the nanoscale size of CNF, averagely obtained 35 ± 10 nm. The morphology of fracture surface evaluated by scanning electron microscopy confirmed the uniform dispersion of CNF. The results of mechanical tests indicated that the presence of CNF in the polymer matrix increased the tensile strength and modulus of elasticity of nanocomposite compared to those of pure LDPE. The nanocomposite with 10 w% CNF had the highest tensile strength and modulus of elasticity. The results indicated that the strain-to-break of LDPE decreased with the introduction of CNF into-polymer matrix. The effect of CNF in the water absorption of the film was investigated. The water absorption was increased from 0.46% to 0.90% as the CNF percentage increased from 0 to 10 wt%.

Conclusion: The results achieved from these investigations were indicating appropriate effects of nanofibers cellulose for the strong interaction with LDPE polymer which caused high mechanical properties (at 10 wt% of cellulose nanofibers) in nanocomposites. The modulus of elasticity of nanocomposite films was significantly increased. Weight percentage of CNF is the most effective parameter on specific tensile strength and modulus of elasticity properties of nanocomposite samples. The presence of CNF in the nanocomposites increased the water absorption.

Keywords: Cellulose nanofiber, Freeze dryer, Low-density poly (ethylene), Mechanical properties, Styrene maleic anhydride

*Corresponding author: shoboosalehpour@ut.ac.ir