

Polymerization
Quarterly, 2014
Volume 4, Number 3
Pages 82-90
ISSN: 2252-0449

Polyvinyl Alcohol Biodegradable Nanocomposites, Reinforced with Nanocellulose

Mostafa Yahyavi

Faculty of Wood and Paper, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural
Resources, Gorgan, Iran

Received: 16 February 2013, Accepted: 29 September 2014

Abstract

Polymer nanocomposites are very important materials of recent times, because of their significantly enhanced mechanical properties and thermal stability versus neat polymers or conventional polymer composites. A nanocomposite describes a two-phase material where one of the phases has at least one dimension in nanometer range (1-100 nm). The use of natural fibers as reinforcements in polymers and composites has attracted much attention due to the environmental concerns. Nanocellulose is one of the most abundant renewable natural polymers, exhibiting a number of well-known advantages, such as low cost, worldwide availability, biodegradability, high stiffness and good mechanical properties. Particular attraction is its low density that leads to high specific mechanical properties. Polyvinyl alcohol is water soluble, semi-crystalline, fully biodegradable, non-toxic, and biocompatible. Therefore, nanocellulose can be used in reinforcement of polymer nanocomposites.

Key Words

nanocomposites,
nanocellulose,
polyvinyl alcohol,
biodegradable,
polymer

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mostafa.yahyavi@yahoo.com

نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه پلی‌وینیل الکل تقویت شده با نانوسلولوز

مصطفی یحیوی دیزج

گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده چوب و کاغذ

دریافت: ۱۳۹۲/۱۱/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۳/۷/۱۲

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمری به دلیل خواص مکانیکی عالی و پایداری گرمایی در مقایسه با پلیمر خالص یا کامپوزیت معمولی مواد مهمی به‌شمار می‌روند. نانوکامپوزیت از دو قسمت تشکیل می‌شود که حداقل یک بخش آن در یک بعد دارای ابعاد نانومتری (۱-۱۰۰ nm) است. به دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی استفاده از الیاف طبیعی برای تقویت پلیمرها و کامپوزیت‌ها بسیار مورد توجه است. نانوسلولوز از فراوان‌ترین پلیمرهای طبیعی تجدیدپذیر و دارای مزایای بی‌شمار شناخته شده‌ای از قبیل قیمت کم، دسترس‌پذیری در سراسر جهان، زیست‌تخریب‌پذیری، سفتی زیاد و خواص مکانیکی خوب است. همچنین، پلی‌وینیل الکل پلیمری محلول در آب، نیمه‌بلورین، کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر، غیرسمی و زیست‌سازگار است. بنابراین، می‌توان از نانوسلولوز برای تقویت نانوکامپوزیت‌های پلیمری به خوبی استفاده کرد. این نانوکامپوزیت‌ها نگرانی‌های زیست‌محیطی ایجاد نمی‌کنند، در طبیعت به راحتی از بین می‌روند و خواص مکانیکی و گرمایی خوبی نیز نشان می‌دهند.

بسیار ش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال چهارم، شماره ۳
صفحه ۹۰-۸۲-۱۳۹۳
ISSN: 2252-0449

چکیده



مصطفی یحیوی دیزج

واژگان کلیدی

نانوکامپوزیت،
نانوسلولوز،
پلی‌وینیل الکل،
زیست‌تخریب‌پذیر،
پلیمر

مقدمه

نانوکامپوزیت‌های پلیمری نسل جدیدی از کامپوزیت‌ها هستند که یکی از مواد تشکیل دهنده آنها دست‌کم در یک بعد در گستره نانومتری است (1-100 nm) و به طور معمول منجر به تولید کامپوزیت‌هایی با ویژگی‌های مکانیکی و گرمایی برتر می‌شود. با اختلاط پلی‌وینیل‌الکل به عنوان پلیمر ماتریس و تقویت‌کننده‌های نانومتری غیرآلی مانند سیلیکات‌های آلی انواع مختلفی از نانوکامپوزیت‌ها تولید می‌شود. از چندی پیش، همراه با رشد نگرانی‌های زیست‌محیطی و پدید آمدن استانداردهای جدید، علاقه‌مندی روزافزونی به گسترش سامانه‌های تمام زیست‌تخریب‌پذیر و دوست‌دار محیط زیست با عملکرد مطلوب به وجود آمده است. جایگزینی پرکننده‌های غیرآلی با تقویت‌کننده‌های سلولوزی منجر به تولید نانوکامپوزیت‌های کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر و تجدیدشونده می‌شود.

نخستین بار در حدود سال ۱۹۹۴، بررسی‌ها برای تهیه نانوکامپوزیت‌های سلولوزی با گروه پژوهشی Cermav-cnrs در شهر گرنوبل فرانسه آغاز شد. این گروه نانوکامپوزیت‌ها را با روش قالب‌گیری محلول مخلوط تقویت‌کننده‌های نانومتری و پلیمرهای ماتریس زیست‌تخریب‌پذیر تهیه کردند [۱]. با توجه به خواص متنوع نانوکامپوزیت‌های پلیمری، دلایل زیادی را می‌توان برای گسترش آنها نام برد، از جمله وزن کمتر قطعه نهایی در مقایسه با کامپوزیت‌های معمولی، استحکام مکانیکی بیشتر در مقدار بارگذاری کمتر، مقاومت زیاد در برابر نفوذ گازها و بخارها، سطح ظاهری بهتر، فرایندپذیری راحت‌تر و تحمل گرمایی بیشتر.

بسته به اینکه زمینه نانوکامپوزیت از چه ماده‌ای تشکیل شده باشد، آن را به سه دسته پلیمری، فلزی و سرامیکی تقسیم می‌کنند. نانوکامپوزیت‌ها به دو حالت ممکن است وجود داشته باشند. درحالت اول، ماتریس ماده‌ای با دمای ذوب کم همانند پلیمر، سرامیک یا فلزی زودذوب است که با فاز دومی از جنس مواد با دمای ذوب زیاد همانند سرامیک‌ها یا فلزات تقویت می‌شود. درحالت دوم، ماتریس ماده‌ای سرامیکی یا فلزی با دمای ذوب زیاد و فاز دوم ماده‌ای پلیمری، سرامیکی یا فلزی است.

به طور کلی، سه روش برای تولید نانوکامپوزیت‌های ماتریس پلیمری وجود دارد که شامل مخلوط‌سازی مستقیم، فراوری محلول و پلیمرشدن درجاست. نکته‌ای که در روش‌های تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری اهمیت دارد و آن را از یکدیگر متمایز می‌کند، توزیع مناسب ماده پرکننده است. با اصلاح سطحی می‌توان این توزیع را به شکل یکنواخت به‌گونه‌ای انجام داد که از کلوخه شدن اجزای نانومتری ماده پرکننده جلوگیری شده و توزیع مناسب

فاز تقویت‌کننده فراهم شود. در واقع نکته مهم در تمام این فرایندها، اصلاح فصل مشترک بین پلیمر و نانوذره است. استفاده از فرایندهای سطحی سبب توزیع یکنواخت فاز تقویت‌کننده در بستر پلیمری شده، افزایش مدول و استحکام نانوکامپوزیت را به دنبال دارد [۲].

روحانی و همکاران در سال ۱۳۸۸ با ساخت و ارزیابی ویژگی‌های گرمایی-مکانیکی-دینامیکی (DMTA) نانوکامپوزیت‌های بلور سلولوز-پلی‌وینیل‌الکل نشان داد، طبق داده‌های به دست آمده از گرماسنجی پویایی تفاضلی، در رطوبت‌های کم افزودن نانوبلورها اثر چندانی بر دمای انتقال شیشه‌ای ندارد. در حالی که در رطوبت‌های زیاد، موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود. افزایش این دما به تشکیل لایه آب در سطح مشترک پرکننده-پلیمر ماتریس نسبت داده شد که موجب کاهش اثر نرم‌کنندگی مولکول‌های آب روی پلیمر ماتریس می‌شود.

نوشیروانی در سال ۱۳۹۰ به بررسی ویژگی‌های فیزیکی زیست‌نانوکامپوزیت‌های نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل حاوی نانوبلور سلولوز و نانورس پرداخت. نتایج نشان داد، افزودن پلی‌وینیل‌الکل به نشاسته، باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی فیلم نشاسته می‌شود. افزودن ۱۰ درصد پلی‌وینیل‌الکل به فیلم نشاسته باعث کاهش مقدار جذب رطوبت و انحلال‌پذیری شد. همچنین، نانوکامپوزیت‌های نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل حاوی مقادیر مختلف نانوبلور سلولوز، بهبود در مقدار جذب رطوبت، انحلال‌پذیری و زاویه تماس را نشان دادند. افزودن نانوبلور سلولوز به نشاسته نیز باعث بهبود ویژگی‌های بازدارندگی فیلم نشاسته و افزودن آن به فیلم زیست‌کامپوزیت نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل باعث افزایش ویژگی‌های بازدارندگی فیلم‌ها می‌شود. افزودن نانوبلور سلولوز به نشاسته ویژگی‌های گرمایی فیلم‌های به دست آمده را تحت تاثیر قرار داده و باعث افزایش دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود.

Lee و همکاران در سال ۲۰۰۸ با بررسی کامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل تقویت شده با نانوسلولوز نشان داد، آبکافت اسید باعث کاهش درجه پلیمرشدن و وزن مولکولی میکروبلور سلولوز می‌شود. کاهش اندازه میکروبلور سلولوز با استفاده از آبکافت اسید به وسیله میکروسکوپ الکترونی پویایی قابل مشاهده است. مقاومت کششی و گرمایی کامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل با افزایش مقدار میکروبلور سلولوز بهبود می‌یابد. Lu و همکاران در همان سال با تهیه و بررسی خواص گرمایی و مکانیکی کامپوزیت میکرولیفچه سلولوز-پلی‌وینیل‌الکل نشان دادند، مدول ذخیره در

ناموازی است. پیوندهای هیدروژنی سلولوز II از سلولوز بیشتر است، در نتیجه از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است [۳]. مقدار سلولوز در بافت‌های مختلف متفاوت است. این مقدار در پنبه ۹۸ درصد و در الیاف رامی ۷۵ درصد بوده و در چوب به ۴۰ تا ۵۰ درصد می‌رسد (شکل ۱).

ساختار شیمیایی سلولوز

در مولکول سلولوز هر جزء گلوکوزیدی نسبت به جزء مجاور چرخش ۱۸۰ درجه‌ای دارد. با برقراری اتصال بین دو مولکول گلوکوز از OH متصل به کربن شماره ۴ یک مولکول و OH کربن شماره ۱ مولکول بعدی، یک مولکول آب جدا شده و پل اکسیژنی برقرار می‌شود. از سوی دیگر، در مولکول سلولوز امکان برقراری پیوندهای هیدروژنی نیز وجود دارد. پیوستن دو مولکول β -D-گلوکوز موجب تشکیل یک مولکول سلوبیوز می‌شود. دیواره سلول‌های گیاهی در حکم یک ماده نانوکامپوزیتی است که شامل ریزلیفیچه‌های سلولوزی محکم در ماده ماتریس پلیمرهای طبیعی شامل لیگنین و همی‌سلولوز است. مدول یانگ دیواره سلول به عواملی نظیر نسبت حجمی سلولوز، متوسط زاویه ریزلیفیچه و جهت بارگذاری بستگی دارد [۳].

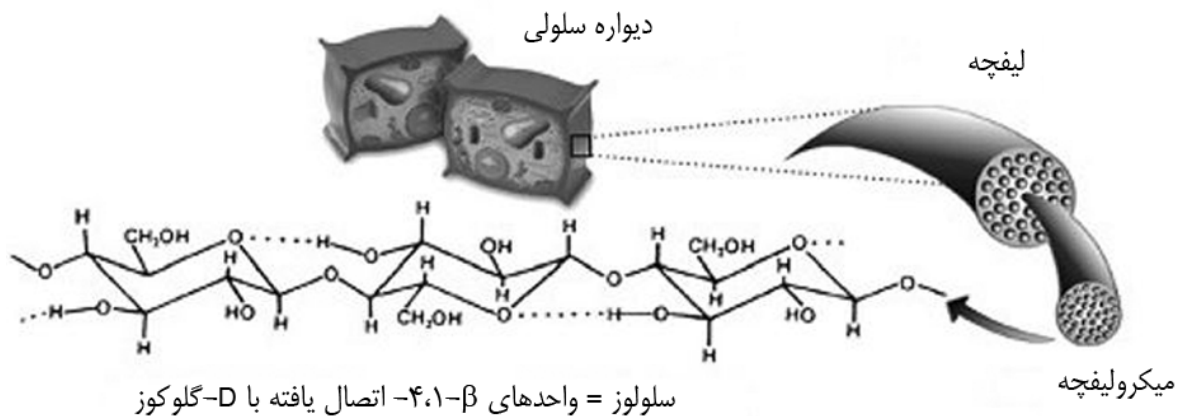
انواع نانوسلولوز

اولین بار اصطلاح میکرولیف (میکروالیاف) نانوسلولوز توسط Sendberg و Turbak، Synder در اواخر دهه ۱۹۷۰ به کار گرفته شد. این ترکیب ژل‌مانند، از خمیرچوب در دما و فشار زیاد ایجاد می‌شد. اصطلاح سلولوز میکرولیفیچه‌ای (MFC) برای اولین بار در اوایل دهه ۱۹۸۰ استفاده شد و در تعدادی از اختراعات ثبت شده روی این ترکیب نانوسلولوزی جدید با نام ریونیر (Rayonier)

حالت شیشه‌ای با افزایش میکرولیفیچه سلولوز افزایش می‌یابد. اما افزایش قابل توجه در مدول، در محدوده بیش از دمای انتقال شیشه‌ای قابل تشخیص بود. پایداری گرمایی فیلم‌های کامپوزیت پلی‌وینیل الکل اندکی با افزایش میکرولیفیچه سلولوز افزایش یافت. با ترکیب میکرولیفیچه سلولوز با پلی‌وینیل الکل، افزون بر خواص مکانیکی، مقاومت شیمیایی کامپوزیت حاصل نیز بهبود یافت.

سلولوز

سلولوز فراوان‌ترین زیست‌پلیمر روی کره زمین است. این زیست‌پلیمر مهم‌ترین ترکیب در ساختار دیواره سلول گیاهی است. سلولوز یک هوموپلی‌ساکارید تشکیل شده از واحدهای β -D-گلوکوپیرانوزی است که با پیوندهای گلوکوزیدی (۴→۱) به یکدیگر متصل شده‌اند. مولکول‌های سلولوز کاملاً خطی هستند و تمایل شدیدی به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی دارند. در نتیجه، دسته‌هایی از مولکول‌های سلولوز کنار یکدیگر جمع می‌شوند و ریزلیفیچه‌ها را تشکیل می‌دهند. در ریزلیفیچه‌ها نواحی بسیار منظم (بلوری) و نواحی نسبتاً نامنظم (بی‌شکل) متناوباً در مجاورت یکدیگر قرار دارند. از تجمع ریزلیفیچه‌ها، لیفیچه و از تجمع لیفیچه‌ها، لیف سلولوزی تشکیل می‌شود. بر اثر همین ساختار لیفی و پیوندهای هیدروژنی محکم، سلولوز از مقاومت کششی زیادی برخوردار است و در اغلب حلال‌ها نامحلول است (میره کی ۱۳۸۹). واحد سازنده سلولوز خام (سلولوز I) شامل چهار جزء گلوکوزیدی است. در ریزلیفیچه‌های سلولوز خام، همه زنجیرها در جهت یکسانی آرایش یافته‌اند و به بیان دیگر، زنجیرها با یکدیگر موازی هستند. سلولوز بازسازی شده (سلولوز II) دارای زنجیرهای



شکل ۱- سلولوز از دیواره سلولی گیاه تا پیوندهای گلیکوزیدی [۳].

ظاهری زیادی دارند (nm 10-100 پهنا و μm 10-0/5 طول). این ذرات تقریباً 100 درصد سلولوز دارند و نواحی بی‌شکل و بلوری در آنها دیده می‌شود.

سلولوز نانولیفچه‌ای (NFC)

ذرات سلولوز نانولیفچه‌ای، لیفچه‌های سلولوزی ظریف‌تری هستند. فرایند زیست‌سنتز سلولوز نانولیفچه‌ای یادآور لیفچه‌های اولیه چوب و گیاهان‌اند. آنها متشکل از 36 زنجیر سلولوزی در ساختار بلوری بوده و دارای سطح مقطع مربع‌شکل، ضریب ظاهری زیاد (nm 20-4 پهنا و nm 200-500 طول) هستند. این نوع ذرات تقریباً 100 درصد سلولوزی هستند و نواحی بی‌شکل و بلوری در آنها دیده می‌شود. تفاوت سلولوز نانولیفچه‌ای و سلولوز میکرولیفچه‌ای در فرایندهای جداسازی الیاف است. ذرات تولید شده سلولوز نانولیفچه‌ای از سلولوز میکرولیفچه‌ای کوچک‌تر است.

سلولوز نانوبلوری (CNC)

سلولوز نانوبلوری، ذراتی میله‌ای‌شکل و بلوری هستند که در اثر آبکافت اسیدی چوب، گیاهان چوبی، سلولوز میکروبلوری، سلولوز نانولیفچه‌ای و سلولوز میکرولیفچه‌ای به دست می‌آید. این ذرات بلوری ضریب ظاهری زیادی دارند (nm 3-5 در پهنا و nm 50-500 طول) و 100 درصد سلولوزی هستند. حدود 88-54 درصد ساختار آن بلوری است. ذرات سلولوز نانوبلوری شباهت زیادی به تاربلور

معرفی شد. در کارهای بعدی، Herrick پودر خشک این ژل را تهیه کرد [4].

ذرات سلولوز

سلولوز میکروبلوری (MCC)

سلولوز میکروبلوری در سطح تجاری قابل دسترس است و کاربردهایی در داروسازی و صنایع غذایی دارد. سلولوز میکروبلوری با آبکافت اسیدی الیاف چوب و ختنی‌سازی با قلیا آماده می‌شود. این ذرات متخلخل، قطر μm 10-15 و مقدار فراوانی سلولوز دارند. بلورینگی این ذرات زیاد است و متشکل از دسته‌های متعدد میکرولیفچه‌های سلولوزاند. دسته‌های میکرولیفچه‌ای سلولوز میکروبلوری، پیوندهای هیدروژنی مستحکمی دارند. معمولاً برای استفاده از سلولوز میکروبلوری در کامپوزیت‌ها، ذرات آن شکسته می‌شود تا کوچک‌تر شوند. اندازه این ذرات μm 1-10 و دارای شکل میله‌مانند هستند.

سلولوز میکرولیفچه‌ای (MFC)

سلولوز میکرولیفچه‌ای از راه عمل‌آوری مکانیکی شدید خمیر چوب یا الیاف گیاهی تولید می‌شود. این ماده به عنوان عامل غلظت دهنده در صنایع غذایی و آرایشی استفاده می‌شود. ذرات سلولوز میکرولیفچه‌ای شامل لیفچه‌های ابتدایی بوده که هر یک حاوی 36 زنجیر سلولوزی مرتب شده در ساختار بلوری هستند. آنها ضریب

جدول 1- انواع نانوسلولوز [6].

روش تولید	منابع	مشابه	نانوسلولوز
	لايه‌لايه شدگی خمیر چوب با فشار مکانیکی پیش یا پس از فراوری شیمیایی یا آنزیمی قطر: nm 5-60 و طول چند میکرومتر	چوب، چغندر قند، سیب زمینی، کنف و کتان	سلولوز میکرولیفچه‌ای
	آبکافت اسیدی از منابع بسیار قطر: nm 5-70 و طول nm 100-250 در سلولوز گیاهی و nm 100 تا چند میکرومتر در سلولوز جلبک و باکتری	چوب، پنبه، کتان، کاه گندم، پوست، درخت توت، سلولوز جلبک و باکتری‌ها	سلولوز نانوبلوری
	سنتز باکتریایی قطر: nm 20-100 و با شبکه‌های مختلف نانوالیاف	قندها و الکل‌های با وزن مولکولی کم	نانوسلولوز باکتریایی

جدول ۲- روش های تهیه نانوسلولوزها [۷].

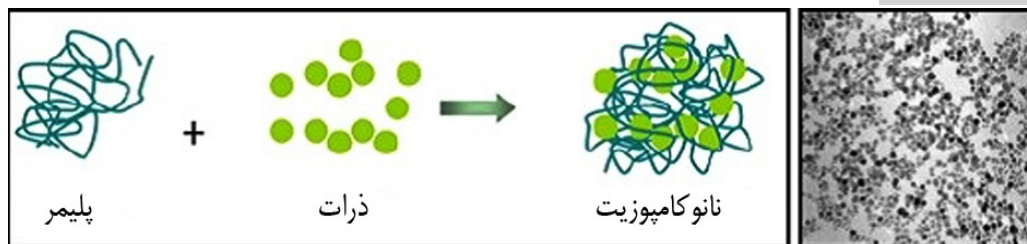
انواع	روش ها
تغییر و تبدیلات طی واکنش مکانیکی-شیمیایی و تشکیل درشت رادیکالها، پیشرفت واکنش و پایداری درشت رادیکالها تا باز ترکیب آنها غوطه‌وری مواد سلولوزی متورم شده با آب در نیتروژن مایع و فشردن و شکست مواد با هاون و پودر کردن	روش های مکانیکی- شیمیایی خرد کردن
نانوالیافی با طول ۲۳-۲۱ nm با عملکرد فراصوت دهی به همراه آبکافت اسیدی تجزیه الیاف سلولوزی تا مقیاس نانو جداسازی نانوالیاف سلولوزی در مخلوطی از گازها به علت هیدروژن زدایی، واپلیم شدن و تخریب زنجیر گلیکوزیدی	فراصوت دهی ریزموج تابش پرتو گاما
استفاده از اسیدهای معدنی مانند سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید و فسفریک اسید که موجب جداسازی میکرو-نانوالیاف با درجه بلورینگی زیاد با برطرف کردن نواحی بی شکل در مواد خام سلولوزی به کاربردن عمل قلیایی متفاوت (محلول قلیایی پراکسید، قلیایی پراکسید- هیدروکلریک اسید، محلول ۵٪ پتاسیم هیدروکسید و ۱۸٪ وزنی پتاسیم هیدروکسید) برای به دست آوردن الیاف سلولوزی با قطر متوسط ۳-۵ nm تورم الیاف سلولوزی در سامانه حلال (N ₂ N دی متیل استامید و لیتیم کلرید) تا جداسازی نانوالیاف سلولوزی در الیاف نازک حل شدن سلولوز با مایعات یونی آبدوست مانند: ۱- بوتیل -۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید و ۱- آلیل -۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید	آبکافت اسیدی آبکافت بازی عملکرد حلال آلی عملکرد مایعات یونی
عمل آنزیمی مواد سلولوزی و تخریب ساختار اولیه و اجزای سلولوزی مثل لیگنین در حضور میکروارگانیسیمها (قارچ و باکتری)	زیستی
ترکیبی از روش های شیمیایی، عمل آوری مکانیکی، همگن کردن و فشردن مواد خیس شده با آب در مجاورت نیتروژن مایع تا حصول الیاف سلولوزی	ترکیبی

دارند، زیرا در اثر آبکافت اسیدی نوک این ذرات شکلی سرباریک پیدا می کنند (جدول های ۱ و ۲) [۵].

پلی وینیل الکل

پلی وینیل الکل اولین بار توسط Hermann در سال ۱۹۳۲ ساخته شد و از واکنش تبادل استری به دست آمد. همچنین، پلی وینیل الکل یک پلیمر پلی هیدروکسی است که بیشترین حجم تولید رزین مصنوعی راه، از نوع محلول در آب در جهان دارد. پلی وینیل الکل به رنگ

عاج به دست می آید. ماده شروع کننده برای تولید پلی وینیل الکل، پلی وینیل استات است که به پلی وینیل الکل آبکافت می شود. خواص پایه پلی وینیل الکل بستگی به درجه پلیمر شدن و درصد آبکافت آنها دارد. خواص پلی وینیل الکل نظیر مقاومت در برابر آب، استحکام کششی، مقاومت در برابر پارگی و مقاومت در برابر حلال با افزایش درصد آبکافت افزایش می یابد. اما انعطاف پذیری، خواص چسبندگی و قابلیت پراکنش کاهش می یابد. ازدیاد وزن مولکولی (یا درجه پلیمر شدن) منجر به افزایش گرانیروی محلول،



شکل ۲- نانوکامپوزیت‌های ماتریس پلیمری حاوی نانوذرات [۱۰].

که در پلی‌وینیل‌الکل شرکت دارند، پیوندهای هیدروژنی قوی را در درون و بین مولکول‌های پلیمر ایجاد می‌کنند که انحلال‌پذیری آن را در آب کاهش می‌دهند. وجود گروه‌های استات در میان مولکول‌های پلی‌وینیل‌الکلی که آبکافت جزئی شده است، باعث کاسته شدن پیوندهای هیدروژنی در درون مولکول می‌شود. این موضوع باعث افزایش انحلال‌پذیری در دماهای کمتر می‌شود. با افزایش تعداد گروه‌های استات دمای محلول افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد که دمای بحرانی کمتر است و انحلال‌پذیری با افزایش دما کاهش می‌یابد. گرمادهی برای لحظاتی بلوری شدن را افزایش می‌دهد و به شدت انحلال‌پذیری و حساسیت به آب را کاهش می‌دهد. از پلی‌وینیل‌الکل می‌توان برای ساخت فیلم و پوشش‌هایی استفاده کرد که دارای استحکام کششی و انعطاف‌پذیری زیاد بوده و در برابر نفوذ اکسیژن، کربن دی‌اکسید و سایر بخارها مقاوم‌اند [۸،۹].

نانوکامپوزیت‌های ماتریس پلیمری حاوی نانوذرات

نانوذرات بیشترین کاربرد را به عنوان ماده تقویت کننده در نانوکامپوزیت‌ها دارند. اضافه کردن ذراتی همچون سیلیکا، ذرات فلزی و نانوسلولوز به ماتریس باعث افزایش و بهبود استحکام کششی و مدول کشسانی آن می‌شود. با کاهش اندازه ذرات موجود در نانوکامپوزیت‌های پلیمری در ابعاد نانومتری، خواص فیزیکی، مکانیکی، نوری و غیره در کامپوزیت‌ها بهبود می‌یابد. با جاسازی ذرات نانومتری شیشه‌ای در پلیمرها می‌توان نانوکامپوزیت‌هایی با شفافیت زیاد معروف به نانوکامپوزیت‌های نوری تولید کرد (شکل ۲) [۱۰].

بحث

نانوسلولوز به عنوان یک ماده تقویت کننده برای کامپوزیت‌ها روز به روز برای پژوهشگران علوم کامپوزیت جذاب‌تر می‌شود. استفاده از

استحکام کششی، قابلیت پراکنش، انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر پارگی می‌شود. درحالی‌که درصد آبکافت به راحتی می‌تواند در خلال واکنش آبکافت کنترل شود.

درجه پلیمر شدن پلی‌وینیل‌الکل به مقدار زیادی بستگی به شرایط پلیمر شدن پلی‌وینیل‌استات دارد. معمولاً درجه پلیمر شدن هنگام آبکافت پلی‌وینیل‌استات به پلی‌وینیل‌الکل کاهش می‌یابد. این مسئله ناشی از شکستن شاخه‌های فرعی بین پلی‌وینیل‌الکل و حلقه‌های استر است. خواص فیزیکی پلی‌وینیل‌الکل به روش تهیه آن بستگی دارد. خواص نهایی پلی‌وینیل‌الکل به نحوه پلیمر شدن پلی‌وینیل‌استات اولیه، آبکافت و نحوه خشک کردن و دانه‌بندی آن وابسته است. در واقع، پلی‌وینیل‌الکل را می‌توان کوپلیمری در نظر گرفت که از مونومرهای وینیل‌استات و وینیل‌الکل تشکیل شده است. جرم‌های مولکولی متفاوت پلی‌وینیل‌الکل و درصد آبکافت آن خواص گوناگونی را به این پلیمر می‌دهد. قابلیت بلوری شدن پلی‌وینیل‌الکل، تنها خاصیت بسیار مهم فیزیکی آن است که می‌تواند مقدار انحلال‌پذیری این ماده را در آب، استحکام کششی، مقاومت در برابر اکسیژن و خواص گرمانرم آن را کنترل کند. به همین دلیل، این خاصیت به عنوان یک نقطه مرکزی و اصلی مورد توجه پژوهشگران دانشگاهی و صنعتی قرار گرفته است.

درجه تبلور این پلیمر را می‌توان با پرتو ایکس اندازه‌گیری کرد که با چگالی و انحلال‌پذیری آن رابطه مستقیم دارد. پلی‌وینیل‌الکل درحلال‌های بسیار قطبی مثل آب، دی‌متیل‌سولفوکسید، استامید، گلیکول و دی‌متیل‌فرمامید حل می‌شود. مقدار انحلال‌پذیری در آب تابع درجه پلیمر شدن و مقدار آبکافت شدن پلی‌وینیل‌الکل است. یعنی وینیل‌الکل کاملاً آبکافت شده، تنها در آب داغ و آب جوش حل می‌شود. هرچند که پس از حل شدن می‌توان آن را در دمای معمولی نیز نگهداری کرد. پلیمرهایی که به طور جزئی آبکافت شده‌اند، در دمای معمولی به سادگی حل می‌شود. ولی، آن قسم از پلیمرهایی که بین ۷۸-۸۰ درصد آبکافت شده‌اند، فقط در آب با دمای 40°C - 10°C حل می‌شوند. در بیش از 40°C ، محلول کدر شده و در ادامه پلی‌وینیل‌الکل ته‌نشین می‌شود. گروه‌های هیدروکسیل

سلولوز و نانوکامپوزیت تقویت شده با آن ضروری است [۱۲،۱۳]. مدول کشسانی نانوالیاف سلولوز $167/5 \text{ GPa}$ است و افزودن آن به پلیمر باعث بهبود قابل توجهی در ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها (ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی نسبت به گازها و حتی افزایش زیست‌تخریب‌پذیری نانوکامپوزیت‌ها) نسبت به پلیمر خالص یا میکرو و درشت کامپوزیت‌ها می‌شود [۱۴].

نتیجه‌گیری

نانوسلولوز درشت‌مولکولی زیستی با دارا بودن ویژگی‌های خوبی چون تجدیدشوندگی، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری، روی کره زمین به‌عنوان فراوان‌ترین زیست‌پلیمر موجود شناخته شده است. در مقایسه با بسیاری از انواع نانوذرات قابل مقایسه، نانوسلولوز آسان‌تر و ارزان‌تر به دست می‌آید و بسیار فراوان است. نانوسلولوز دارای ضریب لاغری قابل توجه و استحکام ویژه بسیار زیادی است. همچنین، زیست‌سازگاری آن ثابت شده است. بنابراین، استفاده از نانوسلولوز، به دلیل مزایای بی‌شمار شناخته شده از قبیل ارزانی، دسترس‌پذیری در سراسر جهان، زیست‌تخریب‌پذیری، سفتی زیاد و خواص مکانیکی خوب برای تقویت ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته و گزارش‌های متعددی پیرامون آن منتشر شده است. همچنین، پلی‌وینیل‌الکل پلیمری محلول در آب، نیمه‌بلورین، کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر، غیرسمی و زیست‌سازگار است. از این رو، این کامپوزیت‌ها نگرانی‌های زیست‌محیطی نداشته و در طبیعت به راحتی از بین می‌رود و خواص مکانیکی خوبی را نیز از خود نشان می‌دهند.

مراجع

1. روحانی مهدی، ابراهیمی قنبر، کریمی علی‌نقی، دوفرن آلن و بلقاسم محمد ناصر، ساخت و ارزیابی ویژگی‌های مکانیکی - دینامیکی و گرمایی نانوجندسازه‌های بلورسلولوز-PVA، نشریه جنگل و فرآورده‌های چوب، ۶۲، ۲۵۹-۲۴۵، ۱۳۸۸.
2. Yang F., Ou Y., and Yu Z.H. Polyamide/silica Nanocomposites Prepared by In situ Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 355-361, 1998.

نانورشته‌های سلولوزی به عنوان تقویت کننده در سامانه‌های پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر، رشته جدیدی در فناوری نانو محسوب می‌شود. به دلیل خواص بسیار مطلوب نانوسلولوز در تقویت نانوکامپوزیت‌ها، ویژگی‌های مطلوب آن در زیر آمده است:

الیاف سلولوز دسته‌هایی از میکرولیفچه‌ها (لیفچه‌های ابتدایی) بوده که در آن مولکول‌های سلولوز به شکل طولی با پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل آنها به هم وصل شده‌اند. میکرولیفچه‌ها شامل نواحی تک‌بلوری سلولوزاند که به نواحی بی‌شکل متصل شده‌اند. هر لیفچه $10-5 \text{ nm}$ قطر و طولی در حدود چندصد نانومتر تا چند میکرومتر دارد. به دلیل دارا بودن آرایش بلوری، رشته‌های سلولوز مدول زیادی داشته و به عنوان مواد تقویت کننده استفاده می‌شوند [۴]. نانورشته‌های سلولوز به دلیل تجدیدپذیری، ویژگی‌های مکانیکی مطلوب، ناحیه سطح مخصوص زیاد، سبکی وزن، مقاومت زیاد، چگالی کم، مقاومت مخصوص و سختی و همچنین ویژگی کاهش شدت صوت و ماهیت غیرساینده، زبری سطح، (وانگ و همکاران، ۲۰۰۶) بسیار مورد توجه پژوهشگران است.

نانوبلور سلولوز ارزان و سازگار با طبیعت بوده و ضریب لاغری (نسبت طول به عرض) آن زیاد است [۱۱]. بسته به ماده‌ای که از این نانوبلور به دست می‌آید، این نسبت از ۳۰ تا ۱۵۰ متغیر است. مقاومت گرمایی و شیمیایی زیادی دارد و در حلال‌های کمی انحلال‌پذیر است. در زنجیر سلولوز دو انتهای کاهنده و غیرکاهنده وجود دارد. اطراف زنجیر سلولوز پر از اتم‌های هیدروژن و گروه‌های هیدروکسیل است که همین امر موجب فعالیت شیمیایی سطحی زیاد می‌شود. از آنجا که خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها بسیار به درجه بلورینگی پرکننده‌های سلولوزی بستگی دارد، جداسازی لیگنین، همی سلولوز و بخش‌های بی‌شکل بدون تغییر ساختار بلوری، برای حفظ مقاومت‌های نانوبلور

3. شیخ‌نظری سمیه، بررسی ساخت بیوکامپوزیت سلولوز باکتری/سیلیکا، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده جنگلداری و فناوری چوب، ص ۶۸، ۱۳۹۰.
4. Turbek A.F., Snyder F.W., and Sandberg K.R., Microfibrillated Cellulose, A New Cellulose Product: Properties, Uses and Commercial Potential, *Appl. Polym. Symp.*, **37**, 815-827, 2010.

5. Moon R., Martini A., Nairn J., Simonsen J., and Youngblood J., Cellulose Nanomaterials Review: Structure, *Prop. Nanocompos. Chem.*, **40**, 3941-3994, 2010.
6. Klemm D., Krame F., Moritz S., Lindstrom T., Ankerfors M., Gray D., and Dorris A., A New Family of Nature-Based Materials, *Angew. Chemie*, **50**, 5438-5466, 2011.
7. Frone N.A., Panaitescu D.M., and Donescu D., Some Aspects Concerning the Isolation of Cellulose Micro-and Nano-Fibers, *UPB Scientific Bull.*, **73**, 133-152, 2011.
8. یحییوی مصطفی، خزاعیان ابوالقاسم و مشکور مهدی، بررسی خواص نانوکامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل-نانوسلولوز، همایش ملی علوم و فناوری نانو، ۱۳۹۲.
9. Persin M.S., Habibi Y., Zoppe J.O., Pawlak J.J., and Rojas O.J., Nanofiber Composites of Polyvinyl Alcohol and Cellulose Nanocrystals: Manufacture and Characterization, *Bio-macromolecules*, **11**, 674-681, 2010.
10. Singh R.P., Zhang M., and Chan D., Toughening of a Brittle Thermosetting Polymer: Effects of Reinforcement Particle Size and Volume Fraction, *J. Mater. Sci.*, **37**, 781-788, 2002.
11. Wang S., Cheng Q., Rials T., and Lee S., Cellulose Microfibril/Nanofibril and Its Nanocomposites, *The 8th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium*, 301- 308, 2006.
12. یوسفی حسین و مهدی مشکور، نانوبلور سلولوز منبعی تجدید شونده و ارزان برای تولید نانو کامپوزیت، ماهنامه فناوری نانو، ۱۳۱، ۳۴۵-۳۵۰، ۱۳۸۷.
13. حاتمی ابوالفضل، باریکانی مهدی و سیدمحقق سیدمحمد، نانوبلورهای سلولوز، بررسی ساختار، خواص و کاربرد، ماهنامه فناوری نانو، ۱۷۰، ۲۴-۲۹، ۱۳۹۰.
14. نوشیروانی نوشین، بررسی ویژگی‌های فیزیکی بیونانوکامپوزیت‌های نشاسته-پلی‌وینیل‌الکل حاوی نانوکریستال سلولوز و نانورس، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی، ۱۳۸۹.