



دانشگاه گواران، دانشکده مهندسی

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و پنجم، شماره اول، ۱۳۹۷

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

فوم نانوبیوکامپوزیت نشاسته ترموپلاستیک / نانوالیاف سلولز: بررسی خصوصیات مکانیکی و گرمایی

*عباس قنبری^۱، تقی طبرسا^۲، علیرضا شاکری^۳، علیرضا عشوری^۴ و مهدی مشکور^۵

^۱دانشجوی دکتری، گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، آستاد، گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ^۲دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه تهران، ^۳دانشیار، گروه مهندسی شیمی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، ^۴استادیار، گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۱/۰۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۶/۲۱

چکیده

سابقه و هدف: در سال‌های اخیر حجم تولید فوم‌های پلی استایرن بسیار زیاد شده است. بیشتر این فوم‌ها در صنایع غذایی و بسته‌بندی استفاده می‌شوند. افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی نیاز به توسعه مواد زیست تخریب‌پذیر را ایجاد کرده است. نشاسته زیست پلیمری قابل دسترس، قابل تجدید، ارزان، زیست تخریب‌پذیر و قابل ترموپلاست شدن است. این عوامل دلایل علاقه‌مندی زیاد به استفاده از نشاسته به‌عنوان جایگزین پلیمرهای سنتزی (مثل پلی استایرن) می‌باشد. اما فوم نشاسته دارای خصوصیات گرمایی و مکانیکی ضعیفی است. یکی از راه‌های مهم بهبود خواص فوم نشاسته استفاده از نانوالیاف سلولز به‌عنوان تقویت‌کننده در ساختار فوم است. چالش اصلی برسر راه فوم کردن نشاسته تقویت شده با نانوالیاف سلولز، وجود آب فراوان در ژل (nanofibrillated cellulose) NFC است. این میزان آب سبب ایجاد حفرات درشت در هنگام تشکیل فوم می‌شود که خصوصیات فوم را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این مطالعه نانوالیاف سلولز در اکسترودر با نشاسته ترموپلاستیک (Thermoplastic starch، TPS) مخلوط می‌شود تا پخش مناسبی از NFC در ماده زمینه پلیمری به‌دست آید. سپس فوم TPS/NFC تشکیل شده و اثر NFC بر خواص گرمایی و مکانیکی فوم حاصل بررسی می‌گردد.

مواد و روش‌ها: به‌منظور ساخت نانوبیوکامپوزیت نشاسته ترموپلاستیک/نانو الیاف سلولز گرانول نشاسته ذرت به صورت پودر، گلیسرول و ژل NFC و آزودی کربن‌امید تهیه‌شد. گلیسرول به میزان ۳۰ درصد وزنی به‌عنوان ماده نرم‌کننده برای تولید TPS استفاده شد. نانو الیاف سلولز به میزان ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی برای تقویت نشاسته استفاده شد. پودر آزودی کربن‌امید به عنوان عامل فوم‌زا به میزان ۰/۲ درصد وزنی مورد استفاده قرار گرفت. مواد مورد نیاز برای هر تیمار در یک اکسترودر دو ماردونه همسو گرد مخلوط شدند و گرانول‌های TPS/ NFC دارای ماده فوم‌زا تهیه شدند. در مرحله بعد گرانول‌های به‌دست آمده از اکسترودر به پرس گرم با دمایی بالاتر از دمای عملکرد ماده فوم‌زا منتقل شدند و فوم نانوبیوکامپوزیت TPS/NFC ساخته شد. به‌منظور بررسی ساختار مورفولوژیکی نمونه‌ها عکس‌های FE-SEM تهیه شد. آزمون‌های گرما وزن‌سنجی (TGA)، کالری متری پویا تفاضلی (DSC) و آنالیز دینامیکی - مکانیکی - گرمایی (DMTA) برای بررسی خصوصیات گرمایی و مکانیکی نمونه‌ها انجام شد.

*مسئول مکاتبه: Ghanbari_1361@yahoo.com

یافته‌ها: عکس‌های FE-SEM نشان داد فوم نانوبیوکامپوزیت TPS/NFC حفرات بیشتر و کوچک‌تری در مقایسه با فوم TPS دارد و این موضوع به علت اثر هسته‌زایی NFC است. نتایج TGA نشان داد با افزایش NFC ثبات گرمایی نانوبیوکامپوزیت‌های فوم TPS/NFC بیشتر شد. نتایج DSC نشان داد با افزایش NFC دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها افزایش یافت. نتایج DMTA نشان داد مدول ذخیره نمونه‌ها بعد از اضافه کردن NFC افزایش یافت. دلیل این امر ایجاد فوم میکروسلولی و نیز تقویت دیواره سلولی فوم توسط نانوالیاف سلولز می‌باشد. همچنین نتایج نشان داد مدول اتلاف و فاکتور اتلاف با افزایش NFC افزایش یافت.

نتیجه‌گیری: نتایج تحقیق نشان داد NFC خواص گرمایی و مکانیکی فوم TPS/NFC را بهبود بخشید. اضافه کردن NFC به TPS سبب می‌شود در هنگام فوم شدن سلول‌های کوچک‌تر و همگن‌تری تولید شود.

واژه‌های کلیدی: "نانوبیوکامپوزیت"، "فوم"، "نشاسته ترموپلاستیک"، "نانو الیاف سلولز"، "خواص مکانیکی و گرمایی"

مقدمه

پلی‌لاکتیک‌اسید، پلی‌وینیل‌الکل و غیره در بسیاری از کاربردهای بسته‌بندی و صنایع غذایی، توجه بیشتری را به خود معطوف نموده است.

عمده‌ترین کاربرد نشاسته استفاده از آن به‌عنوان جایگزینی مناسب برای پلی‌استایرن می‌باشد (۱۰ و ۱۱ و ۶). هاتناگارا^۱ و هانا (۱۹۹۵) در مطالعه‌ای فوم نشاسته را با ترکیبی از پلی‌استایرن تهیه کردند و نشان دادند سلول‌های تشکیل شده در فوم حاصل، همگن و یک‌دست بود اما نسبت به فوم پلی‌استایرن سلول‌های درشت‌تری ایجاد شد (۲). نشاسته در بین بیوپلیمرها، مقاوم‌ترین فیلم را تولید می‌کند و خواص مکانیکی آن در مقایسه با سایر فیلم‌های پلی‌ساکاریدی و همچنین فیلم‌های پروتئینی نسبتاً بهتر است (۵). اما دلیل این‌که نشاسته به‌عنوان یک جایگزین مطمئن برای پلیمرهای سنتزی مورد مصرف به‌خصوص در صنایع غذایی و بسته‌بندی مطرح می‌شود، قابلیت ترموپلاست شدن آن است. یعنی می‌تواند در تجهیزات صنعتی که پلیمرهای سنتزی بر پایه نفت قابل استفاده هستند، فرآیند شود (۱۱). اما بیوفوم‌ها به اندازه فوم‌های پلیمری بر پایه نفت، مقاومت ندارند و نیز جذب آب بالایی دارند.

تکنولوژی فوم دارای مزایای زیادی از جمله کاهش مصرف ماده، کاهش قیمت تمام‌شده محصول، کاهش وزن محصول و بهبود جذب ضربه، می‌باشد (۱۶ و ۱۵). فوم‌های پلیمری بر پایه مواد نفتی کاربرد گسترده‌ای در صنایع غذایی یعنی مصارف روزمره جوامع انسانی دارند (۳). عمده پلیمر سنتزی بر پایه نفت مورد مصرف در تهیه فوم‌ها، پلی‌استایرن می‌باشد (۲۲). اما به دلیل عدم تجزیه‌پذیری و انباشت زباله‌های ناشی از مصرف این فوم‌ها نگرانی‌هایی درباره حفاظت از محیط‌زیست به وجود آمده است. برای حل این مشکل اخیراً به‌منظور توسعه مواد سبز و دوستدار محیط‌زیست، در تولید کامپوزیت‌های فوم‌شده، پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر و قابل بازیافت استفاده می‌شوند (۸). بیوفوم‌های حاصل از بیوپلیمرها، زیست تخریب‌پذیر بوده و قابلیت کمپوست شدن دارند (۱۷). این دو خصیصه برای بیوفوم‌ها امتیاز بزرگی است زیرا مسئله انباشت زباله‌ها و کم بودن فضای دفن آن‌ها را کمرنگ می‌کنند. نشاسته در بین زیست پلیمرهایی از قبیل سلولز، سویا،

زمینه نمودند. آن‌ها از روش میکروویو به منظور تهیه فوم استفاده کردند و نشان دادند الیاف باعث بهبود مقاومت به ضربه فوم‌ها گردید (۱۳). چالش اصلی بر سر راه فوم کردن نشاسته با تقویت‌کننده نانو سلولز مسئله وجود آب به همراه نانو سلولز است. میزان آب زیاد هنگام فوم‌سازی مسائلی را به همراه دارد. چنانچه آب زیاد باشد فوم‌هایی با سلول‌های زبر و درشت ایجاد می‌شوند و در نهایت خواص مکانیکی فوم حاصله بسیار ضعیف خواهد بود و چنانچه میزان آب سوسپانسیون نانو الیاف سلولز کم باشد پراکنش نانوالیاف به دلیل تمایل به تجمع نانو الیاف مشکل خواهد شد (۲۲).

هدف از این پژوهش استفاده از نانو الیاف سلولز به منظور بهبود خصوصیات فوم نشاسته است به طوری که نانو الیاف سلولز بدون تجمع در ماتریس پلیمری نشاسته پخش شوند و در دیواره سلول‌های فوم قرارگیرند. همچنین سعی شد به منظور اختلاط نانو الیاف سلولز با ماده زمینه پلیمری نشاسته، از روش اکستروژن استفاده شود که یکی از عمومی‌ترین روش‌های صنعتی فرآیند کردن پلیمرها می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد: گرانول نشاسته ذرت به صورت پودر از شرکت گلوکوزان قزوین تهیه شد. نانو الیاف سلولز از شرکت نانو نوین پلیمر تهیه گردید. (ژل با غلظت ۲/۷ درصد). گلیسرول از شرکت‌های داخلی واردکننده مواد شیمیایی خریداری شد. آزودی کرینامید به عنوان عامل فوم‌زا محصول شرکت کوم یانگ (Kum Yang) کره جنوبی بود. مشخصات عامل فوم‌زا در جدول (۱) آمده است. همچنین لازم به ذکر است برای کاهش دمای عملکرد آزودی کرینامید از اکسید روی (شرکت تتراکم) استفاده شد.

خصوصیات فوم‌های پلیمری نه تنها به خصوصیات بستر یا ماده زمینه بستگی دارد بلکه به دانسیته سلول، اندازه حفره سلول و توزیع اندازه حفره سلول نیز بستگی دارد (۲۵). باز یا بسته بودن حفرات نیز بر خصوصیات فوم‌ها بسیار اثر گذارند. یک راه برای بهبود خصوصیات فوم، تقویت دیواره آن است. سواگان و همکاران (۲۰۰۸) به منظور تقویت دیواره فوم تهیه شده در روش انجماد/ خشک کردن از نانو الیاف سلولز استفاده نمودند (۲۱). راه دیگر در برطرف کردن معایب فوم‌های زیستی، کوچک کردن سایز سلول و افزایش دانسیته سلول است. به منظور افزایش تعداد سلول‌های کوچک و افزایش دانسیته سلولی تحقیقات به سمت استفاده از نانو ذرات به عنوان عوامل هسته‌زا روی آورده‌اند (۲۵). معمول‌ترین عوامل هسته‌زا تالک، کربنات کلسیم و نانولوله‌های کربنی می‌باشند (۱۲). نابار و همکاران (۲۰۰۶) در تحقیقی به بررسی خواص فیزیکوشیمیایی و ضد آب فوم‌های نشاسته تهیه شده در اکسترودر که با پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر ترکیب و آمیخته شده‌اند، پرداختند و نشان دادند با افزایش نشاسته، زیست تخریب‌پذیری نمونه‌ها افزایش یافت (۱۹). دلخوا و همکاران (۲۰۱۴) طی پژوهشی فوم نانوبیوکامپوزیت پلی لاکتیک اسید- نانو فیبر سلولز را تهیه کردند. آن‌ها نشان دادند مقاومت فوم‌ها با افزایش نانو فیبر سلولز، افزایش یافت (۴). بنزیت و همکاران (۲۰۱۲) با هدف بررسی خصوصیات فیزیکی و مکانیکی فوم نشاسته تقویت شده با الیاف طبیعی، پژوهشی را به انجام رساندند. آنها دریافتند میزان فوم شدن نشاسته با افزایش میزان الیاف، افزایش یافت و جذب آب نمونه‌های فوم با افزایش میزان الیاف به دلیل کاهش دانسیته، کاهش یافت (۱). لویز- جیل و همکاران (۲۰۱۵) با هدف بررسی خصوصیات سلولی و مکانیکی فوم‌های بر پایه نشاسته که توسط الیاف طبیعی تقویت شده‌اند اقدام به انجام تحقیقی در این

جدول ۱- مشخصات آزودی‌کربن‌امید.

Table 1. Characteristics of Azodicarbonamide.

رنگ Color	اندازه ذرات (میکرون) Particle Size	میزان تولید گاز (ml/g) Volume of Produced Gas	نوع گاز Type of Gas	دمای فعال‌سازی (°C) Activating Temp	نام تجاری Commercial Name
زرد yellow	6.1-7	280-300	N ₂	201-205	AC7000DB

جدول ۲- تیمارهای در نظر گرفته شده برای ساخت فوم نانوبیو کامپوزیت‌ها.

Table 2. The treatments to produce of nanobiocomposites foam.

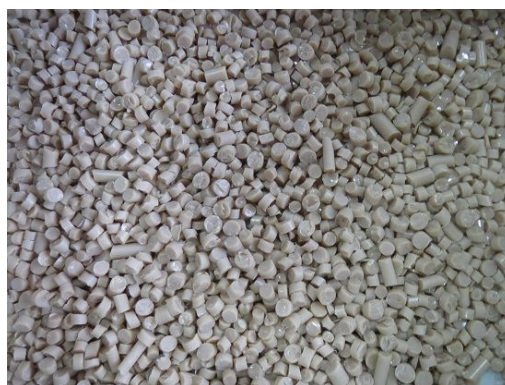
اکسید روی (درصد) Zinc Oxide	آزودی‌کربن‌امید (درصد) Azodicarbonamid	گلیسرول (درصد) Glycerol	نانو الیاف سلولز (درصد) NFC	نشاسته (درصد) Starch	کد تیمار Treatment code
1	2	30	0	67	F TPS
1	2	30	0.5	66.5	F TPS/NFC 0.5
1	2	30	1	66	F TPS/NFC 1
1	2	30	1.5	65.5	F TPS/NFC 1.5

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران بود. TPS و TPS/NFC دارای ماده فومزا به صورت نوار لوله‌ای پیوسته از اکسترودر خارج شد و سپس در دستگاه خردکن به قطعات کوچک (گرانول) تبدیل شد (شکل ۱).

گرانول‌ها در آون با دمای 105 ± 3 °C خشک شده و ذخیره شدند. برای تهیه فوم نشاسته ترموپلاستیک، گرانول‌های TPS و TPS/NFC حاوی مواد فومزا در قالبی فلزی به ابعاد $100 \times 100 \times 1$ mm قرار داده شد و به پرس گرم منتقل شد. دمای پرس 190 °C درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد که این دما بالای دمای عملکرد ماده فومزا بوده و سبب تشکیل فوم در TPS و TPS/NFC می‌شود. فشار پرس 1 MPa و زمان 10 دقیقه تعیین گردید. فوم‌های تولید شده بعد از خارج شدن از پرس گرم بلافاصله در پرس سرد خنک شدند. پرس سرد فاقد فشار بود. سپس فیلم‌های تولید شده از قالب خارج و ذخیره شدند.

آماده‌سازی مواد: پودر گرانول‌های نشاسته به مدت 24 ساعت در آون با دمای 105 ± 3 °C قرار گرفت تا رطوبت آن به طور کامل خارج گرد (۲۰).

تهیه نشاسته ترمو پلاستیک: به منظور تهیه فوم‌های TPS و TPS/NFC پودر نشاسته، ماده فومزا (آزودی‌کربن‌امید و اکسید روی)، گلیسرول و نانو الیاف سلولز با نسبت وزنی مشخص، (مطابق جدول ۲) با یکدیگر مخلوط شدند و به مدت 24 ساعت نگهداری شدند. سپس برای انجام فرآیند ترموپلاستیک شدن نشاسته و پخش نانو الیاف سلولز در ماده زمینه نشاسته، مخلوط مواد به اکسترودر منتقل شد (۲۰). دمای مناطق گرمایی اکسترودر به ترتیب 80 ، 100 ، 110 ، 115 ، 120 و 125 در نظر گرفته شد. دمای اعمال شده در اکسترودر کمتر از دمای عملکرد ماده فومزا انتخاب شد. در این فرآیند تعداد دور الکتروموتور 80 rpm در نظر گرفته شد. اکسترودر مورد استفاده از نوع دو مارپیچ همسوگرد با نام تجاری ZSK25 واقع در



شکل ۱- گرانول‌های نشاسته ترموپلاستیک/ نانو الیاف سلولز حاوی ماده فوم‌زا.

Figure 1. TPS/NFC granules consisting foaming agent.

(Elmer) با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در محدوده دمایی 250°C تا 100°C - درجه سانتی‌گراد در اتمسفر نیتروژن انجام شد.

تجزیه دینامیکی - مکانیکی - گرمایی (DMTA): به منظور بررسی خصوصیات مکانیکی فوم نانویوکامپوزیت‌ها، شامل تعیین مدول ذخیره، مدول اتلاف و ضریب اتلاف و چقرمگی، آنالیز دینامیکی - مکانیکی - گرمایی انجام شد. در این آزمون از دستگاه DMTA مدل (DMA 800, TA Perkin-Elmer) استفاده شد. نمونه‌ها در فرکانس 1Hz، سرعت گرمادهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در محدوده دمایی 150°C تا 100°C - و در مد کشش مورد آزمون قرار گرفتند.

نتایج و بحث

میکروسکوپ پوش الکترونی - گسیل میدان (FE-SEM): به منظور بررسی مورفولوژی سطحی و ریزساختار فوم نشاسته ترموپلاستیک و فوم کامپوزیت نشاسته ترموپلاستیک/ نانوالیاف سلولز از عکس‌های FE-SEM شکل (۲) استفاده شد.

شکل (۲-ا) فوم نشاسته ترموپلاستیک را نشان می‌دهد. حفرات ایجاد شده در این فوم باز و بزرگ است. میانگین قطر حفرات فوم نشاسته ترموپلاستیک $300-100$ میکرومتر اندازه‌گیری شد. همان‌طور که

اندازه‌گیری خواص

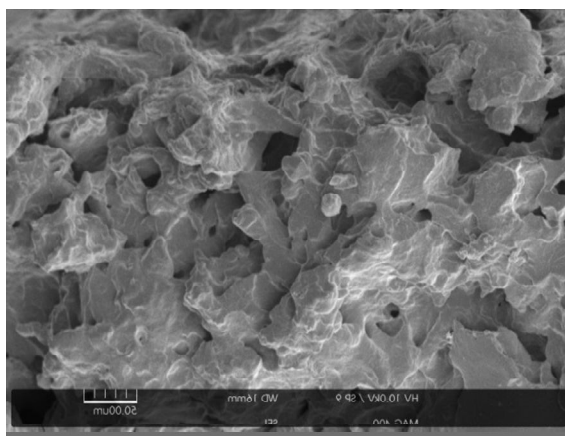
میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدان (FE-SEM): به منظور بررسی ساختار فوم و حضور نانو الیاف سلولز در فوم کامپوزیت‌های نشاسته ترموپلاستیک/ نانو الیاف سلولز از تصاویر میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. برای تهیه تصاویر میکروسکوپی از دستگاه FE-SEM مدل (TESCAN MIRA 3 LMU, INM 9) جمهوری چک) واقع در شدت آریا الکترون اپتیک، استفاده شد. نمونه‌ها قبل از عکس‌برداری، خشک و با طلا پوشش داده شدند.

تجزیه گرما وزن‌سنجی (TGA): ثبات گرمایی فوم نانویوکامپوزیت‌ها توسط آزمون تجزیه گرما وزن‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون توسط دستگاه TGA مدل (Pyris 1, Perkin-) با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در محدوده دمایی محیط تا 600°C تحت اتمسفر گاز نیتروژن انجام شد.

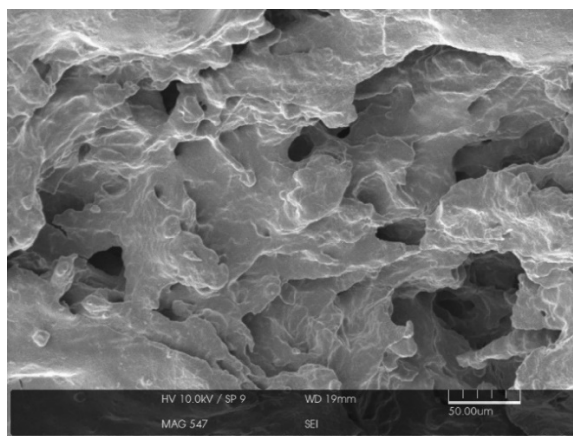
کالریمتری ریشی تفاضلی (DSC): به منظور بررسی دمای ذوب (T_m) و آنتالپی ذوب (ΔH_m) و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) آزمون کالری متری روبشی تفاضلی روی فوم نانویوکامپوزیت‌ها انجام شد. آزمون مذکور توسط دستگاه DSC مدل (Pyris 1, Perkin-) مذکور

میکرومتر اندازه‌گیری شد. در شکل (۲-e) حفرات فوم در فوم نشاسته ترموپلاستیک/نانوالیاف سلولز مشاهده می‌شود. در این شکل حضور نانو الیاف در دیواره فوم تأیید می‌شود. البته به دلیل اندازه کوچک قطر نانو الیاف سلولزی و نیز پوشیده شدن آنها توسط ماده زمینه نشاسته، مشاهده آنها طبیعتاً به راحتی انجام نمی‌شود. در این شکل حضور نانو الیاف در دیواره سلولی فوم به علت اندک تجمع نانو الیاف تأیید می‌شود.

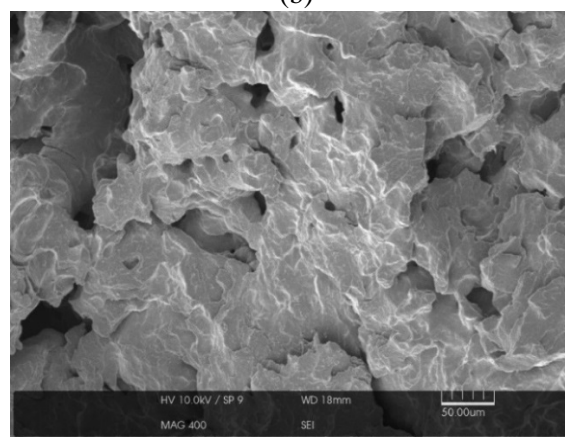
دیده می‌شود توزیع سایز حفرات ناهمگن است. شکل‌های (۲-b، ۲-c، ۲-d) مربوط به فوم نانو کامپوزیت نشاسته ترموپلاستیک-نانو الیاف سلولزی می‌باشد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود حفرات در این فوم‌ها توزیع یکنواخت‌تری نسبت به فوم نشاسته ترموپلاستیک داشته و سایز حفرات نیز کوچک‌تر می‌باشند. البته حفرات بزرگ‌تر نیز دیده می‌شوند که می‌تواند به علت اثر هسته‌زایی هتروژن نشاسته باشد. قطر حفرات در فوم نشاسته ترموپلاستیک/نانوالیاف سلولز در محدوده ۱۰-۱۰۰



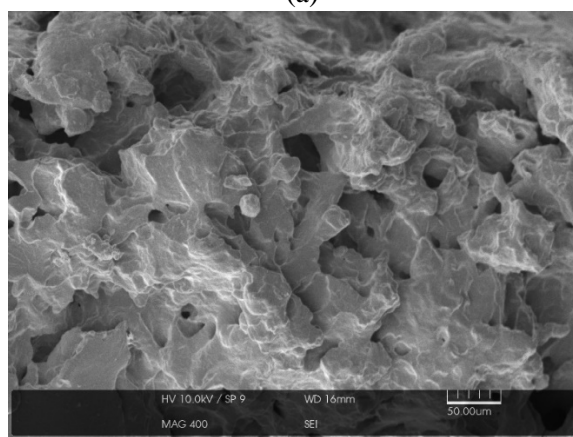
(b)



(a)



(c)



(d)



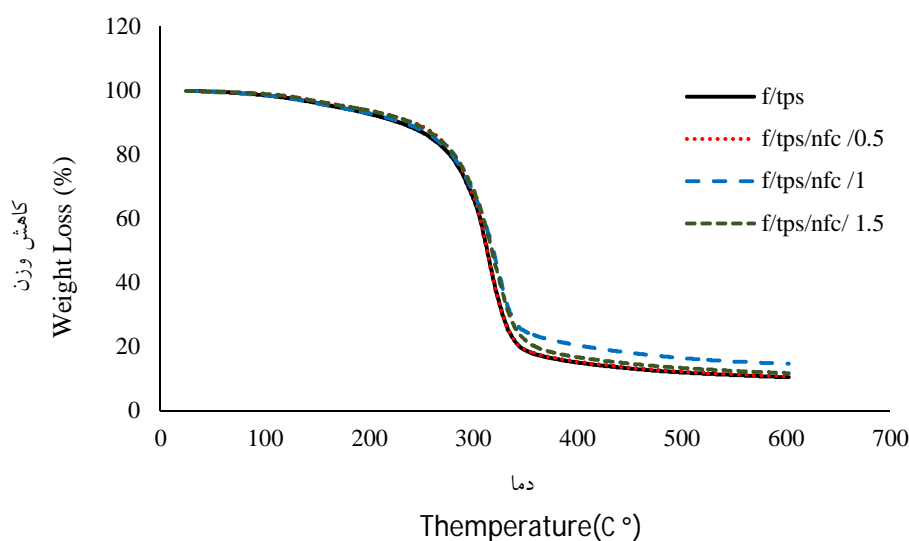
(e)

شکل ۲- عکس‌های میکروسکوپ الکترونی: فوم نشاسته ترموپلاستیک (a). فوم نانویوکامپوزیت نشاسته/ نانوالیاف سلولز ۰/۵ درصد (b). فوم نانویوکامپوزیت نشاسته/ نانوالیاف سلولز ۱ درصد (c). فوم نانویوکامپوزیت نشاسته/ نانوالیاف سلولز ۱/۵ درصد (d). حفره فوم در نانویوکامپوزیت نشاسته ترموپلاستیک/ نانوالیاف سلولز (e).

Figure 2. Images of FE-SEM: TPS Foam (a). TPS/NFC 0.5 % Nanobiocomposite Foam (b). TPS/NFC 1% Nanobiocomposite Foam (c). TPS/NFC 1.5 % Nanobiocomposite Foam (d). Cell pore in Nanobiocomposite Foam (e).

نمونه‌ها آب بسیار کمی وجود دارد و از آنجا که بلورینگی نمونه‌ها بسیار به هم نزدیک است، افت وزن نمونه‌ها بسیار به هم شبیه است. در محدوده دمایی $200-280^{\circ}\text{C}$ کمترین میزان اتلاف وزن مربوط به فوم نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد می‌باشد. در این محدوده دمایی تخریب نشاسته و نانو سلولز اتفاق می‌افتد (۲۴). مارتینز و همکاران (۲۰۰۹) دمای تخریب نشاسته و نانو سلولز را محدوده $340-360^{\circ}\text{C}$ اعلام نمودند (۱۴).

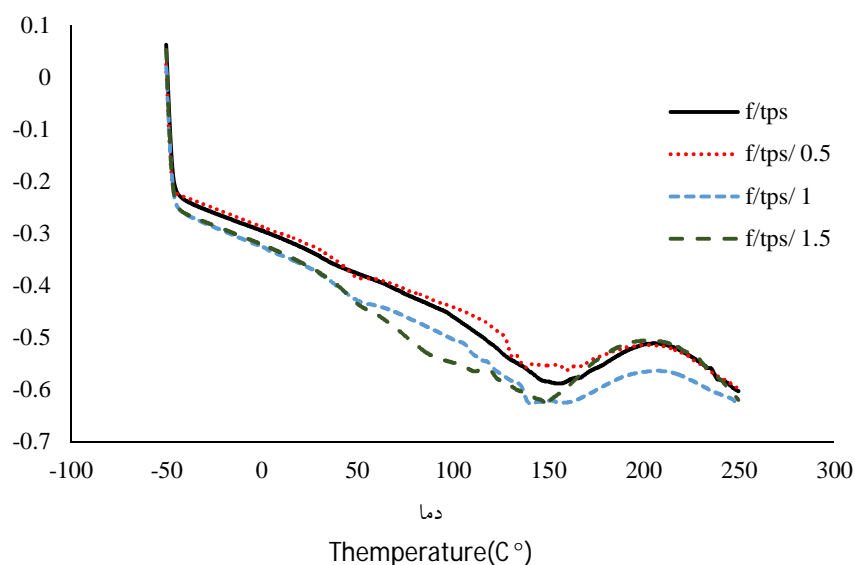
گرم‌اوزن‌سنجی (TGA): ترموگرام TGA فوم نشاسته ترموپلاستیک و فوم نانویوکامپوزیت‌های نشاسته ترموپلاستیک/ نانو الیاف سلولز در شکل (۳) آورده شده است. از توجه به شکل (۳) مشخص می‌شود از دمای محیط (25°C) تا دمای 100°C ، افت وزن اندکی در نمونه‌ها به وجود آمده است. نمونه‌ها قبل از آزمون در آن با دمای $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ خشک شده‌اند. دمای 100°C دمای تبخیر آب محسوب می‌شود این موضوع بیانگر این است که در



شکل ۳- آنالیز گرما وزن‌سنجی فوم نشاسته ترموپلاستیک و نانو بیوکامپوزیت نشاسته/ نانو الیاف سلولز.
Figure 3. Thermogravimetry Analysis of TPS and TPS / NFC Nanobiocomposite Foam.

دمای انتقال شیشه‌ای شد (۱۶). در کامپوزیت‌های ترموپلاستیک با ادامه دادن به گرمادهی به نقطه ذوب می‌رسیم. در نقطه ذوب حجم آزاد قدری افزایش پیدا کرده و زنجیرهای پلیمر جابه‌جا می‌شوند و ماده جاری می‌شود (۱۸). در نانو بیوکامپوزیت‌های نشاسته ترموپلاستیک/نانو الیاف سلولز، نانوالیاف سلولز پیوندهای زیادی با نشاسته و گلیسرول برقرار کرده، در نتیجه کامپوزیت در هنگام گرم شدن تمایل چندانی به ذوب و جاری شدن از خود نشان نمی‌دهد. همانطور که در شکل (۴) و جدول (۳) دیده می‌شود دمای ذوب همه نمونه‌های فوم در محدوده دمایی °C ۱۵۰-۱۶۰ است و افزایش نانو الیاف سلولز تأثیر واضحی بر دمای ذوب نمونه‌های فوم نداشت. می و همکاران (۲۰۱۴) نیز در نتایج خود بیان کردند تغییر نقطه ذوب با افزایش میزان نانو بلور سلولز به نشاسته معنی‌دار نبود (۱۶)

کالریمتری پوششی تفاضلی (DSC): نتایج آزمون DSC برای فوم نشاسته ترموپلاستیک و فوم نانوکامپوزیت‌های نشاسته ترموپلاستیک/ نانو الیاف سلولز در جدول (۳) و شکل (۴) آورده شده است. نقطه ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای دو خصوصیت مهم محصولات بر پایه نشاسته هستند (۷). همانطور که در شکل (۴) دیده می‌شود دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش میزان نانو الیاف سلولز افزایش یافته است. با افزایش میزان نانوالیاف سلولز وزن مولکولی پلیمر در منطقه بی‌شکل افزایش می‌یابد، همچنین افزایش میزان نانو الیاف سلولز باعث افزایش نظم سلولی می‌شود. این عوامل باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شوند (۵). قنبرزاده و همکاران (۲۰۱۰) بیان کردند افزایش کربوکسی متیل سلولز به ماتریکس فوم نشاسته باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود (۶). می و همکاران (۲۰۱۴) نشان دادند افزایش نانو بلور سلولز به فوم پلی کاپرو لاکتون باعث افزایش



شکل ۴- DSC فوم نشاسته ترموپلاستیک و نانوبیوکامپوزیت نشاسته ترموپلاستیک/ نانو الیاف سلولز.
Figure 4. Thermogravimetry Analysis of TPS and TPS /NFC Nanobiocomposite Foam.

جدول ۳- نتایج حاصل از کالریتری پویشی تفاضلی فوم TPS و TPS/NFC

Table 3. The treatments to produce of nanobiocomposites

دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	آنتالپی ΔH_m (J/g)	دمای ذوب (°C)	نمونه
32.67	-	150-160	TPS
42.28	-	150-160	TPS/NFC 0.5
42.78	-	150-160	TPS/NFC 1
46.74	-	150-160	TPS/NFC 1.5

ΔH_m : آنتالپی ذوب

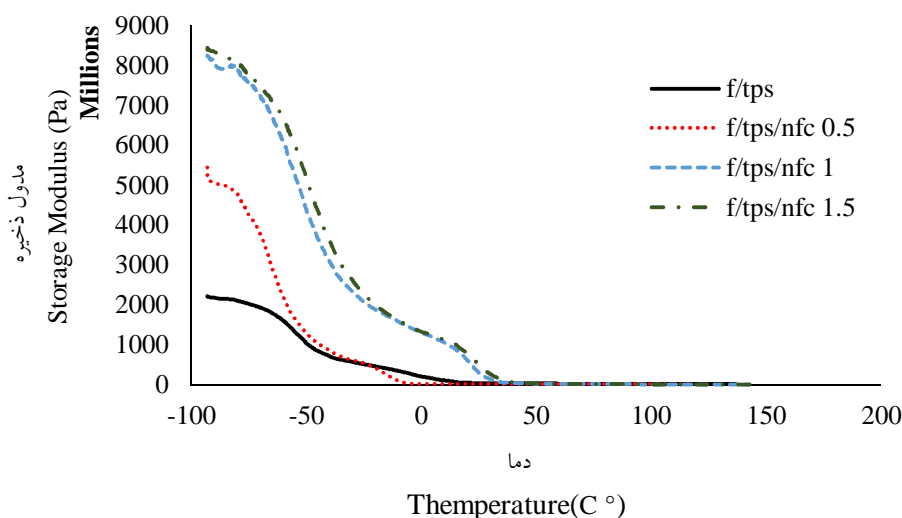
برمی‌گردد. با افزایش میزان نانو الیاف سلولز هسته‌زایی در سطح برهمکنش نانو الیاف سلولز و نشاسته افزایش می‌یابد و حفرات زیاد و با اندازه کوچک تشکیل می‌شود. همچنین افزودن نانو الیاف سلولز به نشاسته ترموپلاستیک باعث می‌شود سلول‌های ایجاد شده در فوم نانوکامپوزیت نسبت به فوم نشاسته ترموپلاستیک بیشتر از نوع بسته باشند. سلول‌های بسته از مقاومت بیشتری نسبت به سلول‌های باز برخوردارند. با افزایش میزان نانوالیاف سلولز، میزان تخلخل و نیز ضخامت دیواره سلول‌های حاصل افزایش یافت و سلول‌ها به دلیل برهمکنش بسیار خوب بین نانو الیاف سلولز و نشاسته در دیواره به سرعت بلورینه شده و سفتی دیواره‌ها افزایش یافته،

آنالیز دینامیکی - مکانیکی - گرمایی (DMTA): در شکل‌های (۵، ۶ و ۷) می‌توان نمودارهای مربوط به مدول ذخیره، مدول اتلاف و تانژانت دلتا را برای فوم نشاسته ترموپلاستیک و نانوبیوکامپوزیت‌های فوم نشاسته ترموپلاستیک/ نانوالیاف سلولز مشاهده کرد. از توجه به نمودارهای مدول ذخیره فوم‌های نشاسته ترموپلاستیک/ نانوالیاف سلولزی شکل (۵) دیده می‌شود مدول ذخیره بعد از افزودن نانو الیاف سلولز به بستر نشاسته ترموپلاستیک افزایش یافت. همان‌طور که در شکل (۵) دیده می‌شود، مدول ذخیره در همه نمونه‌ها با افزایش دما کاهش یافته‌است. اما با افزایش میزان نانو الیاف سلولز سرعت کاهش مدول ذخیره کاهش می‌یابد. دلیل آن به ساختار حفره‌ای فوم

در نمودار مربوط به مدول اتلاف شکل (۶) هر چه ارتفاع پیک بالاتر باشد، نشان دهنده این است که اتلاف انرژی ماده بیشتر است. همان‌طور که در شکل (۶) دیده می‌شود با افزایش میزان نانو الیاف سلولز ارتفاع پیک مدول اتلاف بالاتر می‌رود. همچنین در نمودارهای مربوط به تانژانت دلتا شکل (۷) نیز ارتفاع پیک بالاتر نشان دهنده میرایش انرژی بیشتر است. در این نمودارها همان‌طور که دیده می‌شود پیک‌های انتقال شیشه‌ای با افزودن نانو الیاف سلولز به دماهای بالاتر جابجا می‌شود. افزایش دانسیته سلولی و در کنار آن افزایش ضخامت دیواره سلولی و نیز به موازات این دو عامل کاهش قطر سلول باعث می‌شود پیک مربوط به انتقال شیشه‌ای فوم‌ها به دمای بالاتر جابجا می‌شود. می و همکاران (۲۰۱۴) به نتایج مشابه دست یافتند (۱۶). جابجایی به دماهای بالاتر به علت کاهش حرکت زنجیره‌های پلیمر نشاسته در اثر افزایش نانو الیاف سلولز اتفاق می‌افتد (۹). ارتفاع پیک تانژانت دلتای فوم نشاسته ترموپلاستیک نسبت به فوم ۰/۵ درصد بیشتر است و با افزایش نانو الیاف سلولز کاهش یافت.

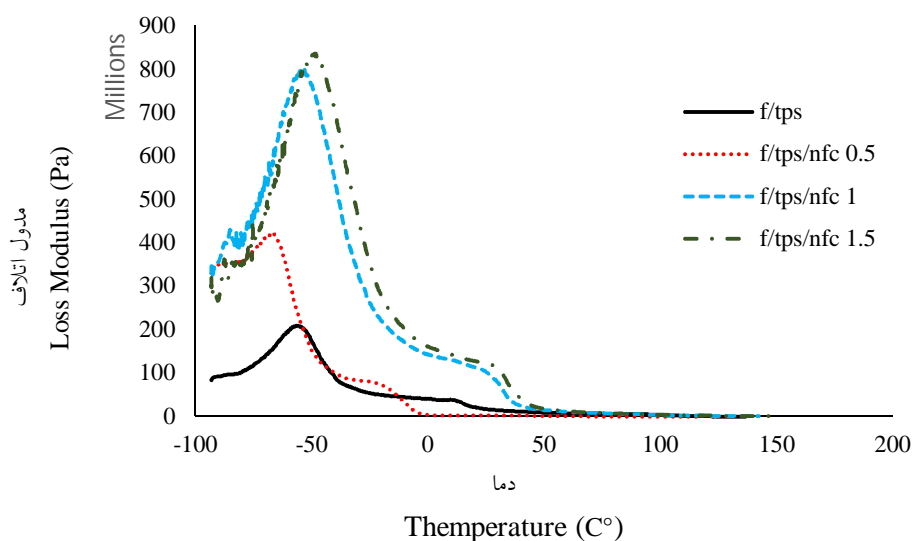
سلول‌ها رشد چندانی نمی‌کنند و قطر سلول‌ها کاهش می‌یابد. لومی - رامیرز و همکاران (۲۰۱۴) به نتایج مشابهی دست یافتند (۱۱). می و همکاران (۲۰۱۴) نیز در نتایج خود اعلام نمودند افزودن نانوکریستال سلولز به ماده زمینه پلی کاپرولاکتون باعث افزایش مدول ذخیره فوم حاصل شد (۱۶).

در نمودارهای مدول اتلاف و تانژانت دلتا، پیک‌های آرمیدگی β دیده می‌شوند. دمای انتقال β مربوط به فاز غنی از نرم‌کننده می‌باشد. یعنی ظهور این پیک در مدول اتلاف یا تانژانت دلتا مربوط به حرکت گروه‌های جانبی گلیسرول در اثر دما می‌باشد. دومین آرمیدگی که در دماهای بالاتر اتفاق می‌افتد مربوط به آرمیدگی α است و به فاز غنی از نشاسته برمی‌گردد (۲۳). در واقع آرمیدگی α همان دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) است. این دما خصوصیات نشاسته را نشان می‌دهد. هر چه حرکت زنجیره‌های اصلی نشاسته سخت‌تر باشد و یا عواملی که این موضوع را تشدید می‌کنند بیشتر باشند، دمای انتقال شیشه‌ای بالاتر خواهد رفت (۲۳). در دمای Tg، مدول اتلاف و تانژانت دلتا به حداکثر مقدار خود می‌رسند (شکل‌های ۶ و ۷).



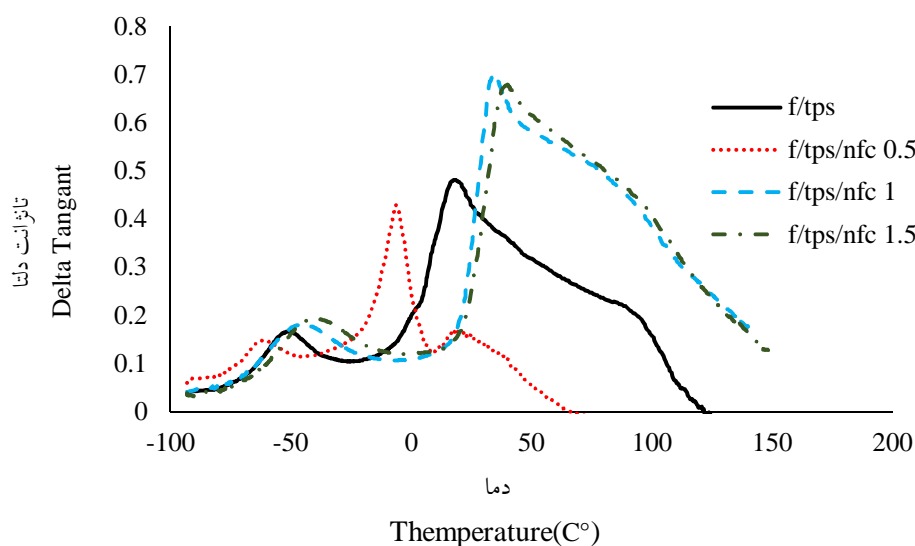
شکل ۵- مدول ذخیره نمونه‌های فوم نشاسته ترموپلاستیک و نانویوکامپوزیت نشاسته / نانو الیاف سلولز.

Figure 5. Storage modulus of TPS and TPS /NFC Nanobiocomposite Foam.



شکل ۶- مدول اتلاف نمونه‌های فوم نشاسته ترموپلاستیک و نانوبیوکامپوزیت نشاسته/ نانوالیاف سلولز.

Figure 6. Loss modulus of TPS and TPS /NFC Nanobiocomposite Foam.



شکل ۷- تانژانت دلنا نمونه‌های فوم نشاسته ترموپلاستیک و نانوبیوکامپوزیت نشاسته/ نانوالیاف سلولز.

Figure 7. Delta tangent of TPS and TPS /NFC Nanobiocomposite Foam.

سلولز دست یافت. حضور نانوالیاف سلولز سبب ایجاد فوم نشاسته با سلول‌های بسته، کوچک‌تر و با تعداد بیشتر می‌شود که نانوالیاف سلولز در دیواره آنها قرار گرفته‌اند، این امر باعث بهبود خصوصیات فوم حاصل می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد با استفاده از نانوالیاف سلولز به‌عنوان تقویت‌کننده فوم نشاسته ترموپلاستیک می‌توان خصوصیات فیزیکی و مکانیکی فوم حاصل را بهبود بخشید. با افزایش میزان نانوالیاف سلولز می‌توان به خواص گرمایی و مکانیکی بهتری در فوم نانوبیوکامپوزیت نشاسته ترموپلاستیک/ نانوالیاف

منابع

- 1-Benezet, J.C., Davidovic, A.S., Bergeret, A., Ferry, L., and Crespy, A. 2012. Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibers. *J. of Industrial crops and products*. 37: 435-440.
- 2-Bhatnagar, S., Hanna, M. 1995. Properties of extruded starch-based plastic foam. *J. of industrial crops and products*. 4: 71-77.
- 3-Chen, M., Chen, B., and Evans, J. 2005. Novel thermoplastic starch-clay nanocomposite foams. *J. of Nanotechnology*. 16: 2334-2337.
- 4-Dlouha, J., Suryanegara, I., and Yano, H. 2014. Cellulose nanofiber-poly (lactic acid) microcellular foams exhibiting high tensile toughness. *J. of Reactive and Functional Polymers*. 85: 201-207.
- 5-Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., and Zahedi, Y. 2009. Biodegradable edible biopolymers. Amir Kabir University of Technology tehran polytechnic press. Chapter 5.
- 6-Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., and Entezami, Ali. 2010. Physical properties of edible modified starch /carboxymethyl cellulose films. *J. of Innovative food Science and Emerging Technologies*. 11: 697-702.
- 7-Guan, J., and Hanna, M. 2006. Selected morphological and functional properties of extruded acetylated starch-cellulose foams. *J. of Bioresource Technology*. 97: 1716-1726.
- 8-Hu, F., Lin, N., Chang, P., and Huang, J. 2015. Reinforcement and nucleation of acetylated cellulose nanocrystals in foamed polyester composites. *J. of Carbohydrate Polymers*. 129: 208-215.
- 9-Kaushik, A., Singh, M., and Verma, G. 2010. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *J. of carbohydrate polymers*. 82: 337-345.
- 10-Liu, D., Dong, Y., Bhattacharyy, D., and Sui, G. 2017. Novel sandwiched structures in starch/ cellulose nanowhiskers (CNWs) composite films. *J. of Composites Communications*. 4: 5-9.
- 11-Lomeli-Ramirez, G.M.S., Kestur, G., Maniquez-Gonzalez, R., Iwakiri, S., Bolzonde Muniz, G., and Sydenstricker Flores-sahagun, T. 2014. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: polymers. 102: 576-583.
- 12-Lopez, O., Zartitzky, N., Grossmann, M., and Garcia, M. 2013. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. *J of Food Engineering*. 116: 286-297.
- 13-Lopez-Gil, A., Silva- Bellucci, F., Velasco, D., Ardanuy, M., and Rodriguez-perez, M.A. 2015. Cellular structure and mechanical properties of starch- based foamed blocks reinforced with natural fibers and produced by microwave heating. *J. of industrial crops and products*. 66: 194-205.
- 14-Martins, I.M., Magina, S.P., Oliveira, L., Freire, L., Silvestre, A.J.D., Pascoalneto, C., and Gandini, A. 2009. New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose. *J of composites sciences and technology*. 69: 2163-2168.
- 15-Matuana, L., and Diaz, C. 2010. Study of cell nucleation in microcellular Poly (lactic acid) foamed with supercritical CO₂ through a continuous-extrusion process. *J. of Ind. Eng. Chem. Res.*, 49: 2186-2193.
- 16-Mi, H.Y., Jing, X., Peny, J., Salick, M.R., Peny, X.F., and Turng, L, Sh.M. 2014. Poly (ϵ -caprolactone) (PCL)/ cellulose nano-crystal (CVC) nanocomposites and foams. *J. of Cellulose*. 21, 4, 2727-2741.
- 17-Mihai, M., Huneault, M., Favis, B., and Li, H. 2007. Extrusion foaming of semi-crystalline PLA and PLA-Thermoplastic starch blends. *J. of Macromolecular Bioscience*. 7: 907-920.
- 18-Motahari, S., and Rezaeian, A. 2007. Physical and Mechanical Properties of Polymers. Tehran University. 158p.
- 19-Nabar, Y., and Narayan, R. 2006. Twin- Screw extrusion production and Characterization of starch foam products for use in cushioning and insulation applications. *J. of Polymer Engineering and Science*, Doi 10. 1002/pen.2.292.

- 20-Sabetzadeh, M., Bagheri, R., Masoomi, M., and Ranjbar, M. 2013. Preparation and investigation of properties of thermoplastic starch-low density polyethylen; Part 2: Water Absorption behavior. *J. of Chemistry and Chemistry engineering.* 32: 3,25-30.
- 21-Svagan, J.A.S., Hedengvist, M., and Berglund, L. 2008. Reduced water vapor sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *J. of Composites Science and Technology.* 69: 500-506.
- 22-Svagam, J.A., Jensen, P., Dvinskikh, S., Furo, I., and A. Berglund, L. 2010. Towards tailored hierarchical structures in cellulose nanocomposites biofoams prepared by freezing/freeze-dryind. *J. of Materials Chemistry.* 20: 6646-6654.
- 23-Taghizadeh, A., and Favis, B. 2013. Effect of high molecular weight plasticizer on the gelatinization of starch under static and shear conditions. *J. of Carbohydrate Polymers.* 92: 1799-1808.
- 24-Teixeira, E.M., Pasquini, D., Curvelo, A., Corradini, E., Belgacem, M.N., and Dufresne, A. 2009. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *J. of carbohydrate polymers.* 78: 422-431.
- 25-Wang, L., Zhou, H., Wang, X., and Mi, J. 2016. Evaluation of nanoparticle effect on bubble nucleation in polymer foaming. *J. of Physical Chemistry.* 120: 26841-26851.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 25 (1), 2018

http://jwfst.gau.ac.ir

Thermoplastic Starch/ Cellulose Nanofiber Nanobiocomposite Foam: Investigation on Thermal and Mechanical Properties

***A. Ghanbari¹, T. Tabarsa², A.R. Shakeri³, A.R. Ashori⁴ and M. Mashkour⁵**

¹Ph.D. Student, Dept., of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, ²Professor, Dept., of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, ³Associate Prof., Dept., of Chemical Technologies, Tehran University, Tehran, Iran, ⁴Associate Prof., Dept., of Chemical Technology, Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran, Iran, ⁵Assistant Prof., Dept., of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: 03/26/2017; Accepted: 09/12/2017

Abstract

Background and Aim: In recent years, has been increased production volume of polystyrene foams. These foams are applicable in food and packaging industries. Growing environmental concerns have created a need to develop biodegradable materials. Starch is a widely available, renewable, low cost, biodegradable and thermoplast (TPS). For this reason, starch generates a great interest at it is considered as promising alternative to synthetic polymers (as polystyrene). But poor mechanical property is a limited parameter to use this polymer. One of the important ways to reduce this limitation, is the improvement of the thermal and mechanical properties using of nanofiber cellulose as reinforcement of foam. But NFC gel is aqueous and it forms irreversible aggregates when dried. High moisture creates big cells in foaming and effect on foam properties. This subject limit using of NFC (nanofiber cellulose) to prepare polymeric composites. The aim of current research is using NFC (nanofibercellulose) to prepare NFC/TPS nanobiocomposite foam by extrusion mixing for better dispersion of NFC in matrix polymer and investigation on thermal and mechanical properties of foam.

Materials and Methods: Granules powder of corn starch, glycerol, NFC gel, and azodicarbonamide have been used to make NFC-TPS nanobiocomposite foam. Glycerol (30 wt %) as plasticizer. NFC (0.5, 1, 1.5 wt %) as reinforcing agent and azodicarbonamide (0.2 wt %) as blowing agent (BA) were used. Raw materials were mixed in a co-rotating two screw extruder. Then TPS/NFC/ BA granule was prepared. Then by using of these granules, nanobiocomposites foams were prepared under hot press (temperature higher than degradation temp of BA). The morphology of the samples studied by FE-SEM. The tests thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic-mechanical- thermal analysis (DMTA) were done on TPS/NFC nanobiocomposite foams for determination of the thermal and mechanical properties.

Findings: FE-SEM images showed, that TPS/ NFC nanobiocomposite foam has higher and smaller pores in comparison TPS foam. This is due to nucleation effect of NFC. TGA showed thermal stability of TPS/NFC nanobiocomposite foam with increasing of NFC. DSC showed transition glass temperature has been increased with increasing of NFC content. The DMTA showed storage modulus and loss modulus increased with increasing of NFC content but tan delta decreased. The reason of this result is formation microcellular foam and reinforcement of the cell wall of foam by NFC.

Conclusion: The results of research showed NFC improved thermal and mechanical properties of TPS/NFC foam. TPS/NFC foam had more unique and smaller in comparison of TPS foam.

Keywords: Nanobiocomposite, Foam, Thermoplastic starch (TPS), "Nanofibercellulose (NFC), Mechanical and Thermal Properties

*Corresponding author: Ghanbari-1361@yahoo.com