

خواص بازدارندگی نانوکامپوزیت‌های نانوکریستال سلولز -

پلی وینیل الکل

- ❖ **مهدی روحانی***: استادیار علوم و صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران
- ❖ **بهزاد کرد**: استادیار علوم و صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران
- ❖ **نازنین مطیع**: دانشجوی دکتری علوم و صنایع چوب و کاغذ، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ **فرحناز بهزادی**: کارشناسی ارشد علوم و صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

چکیده

در این پژوهش خواص بازدارندگی نانوکامپوزیت‌های حاصل از نانوکریستال سلولز - پلی وینیل الکل بررسی شد. فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی درصدهای متفاوت نانوکریستال سلولز (۳، ۶، ۹ و ۱۲ درصد وزنی) با روش قالب‌ریزی حلال تهیه شد. تأثیر نانوکریستال سلولز بر خواص بازدارندگی نانوکامپوزیت‌ها مطالعه شد. بدین منظور، جذب رطوبت، نفوذپذیری به بخار آب، سرعت انتقال اکسیژن، و سرعت انتقال بخار مواد شیمیایی فیلم‌های نانوکامپوزیت اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که افزودن نانوکریستال سلولز با کاهش جذب رطوبت، نفوذپذیری به بخار آب، سرعت انتقال اکسیژن، و سرعت انتقال بخار مواد شیمیایی موجب بهبود خواص بازدارندگی نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. بهبود خواص بازدارندگی نانوکامپوزیت‌ها به درجه تبلور بالای نانوکریستال سلولز و واکنش شدید بین گروه‌های هیدروکسیلی نانوکریستال سلولز و زنجیره پلیمری پلی وینیل الکل نسبت داده شد که نشان‌دهنده پخش خوب و چسبندگی مطلوب نانوکریستال سلولز و ماتریس پلی وینیل الکل است. علاوه بر این، نانوکریستال سلولز مسیر پر پیچ و خمی برای عبور مولکول‌های نفوذکننده فراهم می‌کند. میزان بهبود خواص بازدارندگی در ماتریس‌های با درجه هیدرولیز بالا در مقایسه با ماتریس‌های با درجه هیدرولیز پایین، چشمگیرتر بود.

واژگان کلیدی: خواص بازدارندگی، سرعت انتقال اکسیژن، سرعت انتقال بخار مواد شیمیایی، نانوکریستال سلولز، نفوذپذیری به بخار آب.

مقدمه

طی سال‌های اخیر، نانوچندسازه‌های پلیمری پتانسیل خود را در کاربردهای متعددی نشان داده‌اند. از مهم‌ترین کاربردهای نانوچندسازه‌های پلیمری استفاده از این مواد در فیلم‌های بازدارنده است که پرکننده‌های نانومتری خواص مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌ها را بهبود می‌بخشند. فیلم‌هایی که خواص بازدارندگی و مکانیکی آن‌ها بدین صورت بهبود یافته کاربردهای وسیعی در صنایع غذایی، صنایع بسته‌بندی، زیست‌پزشکی، و وقتی نفوذپذیری پایین در برابر اکسیژن، مواد شیمیایی، مواد معطر، مواد سمی، روغن‌ها، و آب نیاز است، دارند [۱، ۲]. اغلب فیلم‌های بازدارنده برای جلوگیری از نفوذ مواد قطبی مانند آب طراحی می‌شوند؛ با وجود این، کاربردهای خاصی وجود دارد که در آن‌ها بازدارندگی در برابر مواد آب‌گریز مانند حلال‌های آلی، روغن‌ها، مواد شیمیایی، مواد معطر، و غیره مد نظر است. همچنین، فیلم‌های بازدارنده برای بسته‌بندی مواد شیمیایی خطرناک اغلب ماهیت آب‌دوست دارند [۳]. پلی وینیل الکل (PVA) با ماهیت آب‌دوست و قطبی برای چنین کاربردهایی گزینه‌ای مناسب به نظر می‌رسد. پلی وینیل الکل رایج‌ترین پلیمر سنتزی محلول در آب است که از پلیمر شدن مونومر وینیل استات به پلی وینیل استات و سپس هیدرولیز آن به پلی وینیل الکل تولید می‌شود [۴، ۵]. این پلیمر خواص بازدارندگی خوبی در برابر مواد نفتی، حلال‌های آلی، روغن‌ها، مواد معطر و آروماتیک، باکتری، دی‌اکسید کربن، و گازهای کوچک مولکولی نظیر اکسیژن و نیتروژن دارد. مقاومت آن در برابر مواد شیمیایی بالاست که در نتیجه آن را برای کاربردهای بسته‌بندی مناسب می‌کند [۶]. این پلیمر از معدود پلیمرهای نیمه‌بلوری محلول در آب است که به‌سبب دارا بودن سطوح غنی از گروه‌های

هیدروکسیل و توانایی برقراری پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی، خواص بازدارندگی و مکانیکی خوبی دارد [۷، ۸]. قابلیت تبدیل به فیلم این زیست‌پلیمر تخریب‌پذیر مطلوب است و از لحاظ سازگاری با بدن انسان هیچ اثر سمی ندارد. فیلم‌های این پلیمر شفاف، با پایداری حرارتی و شیمیایی مطلوب، و مقاومت مکانیکی بالاست که هیچ خطر و آلودگی را متوجه محیط زیست نمی‌کند. این پلیمر تحت شرایط هوایی و بی‌هوایی قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری دارد [۹] و کاربردهای گسترده‌ای در صنایع نساجی، کاغذسازی، غذایی، تولید چسب، مواد آرایشی و بهداشتی، و صنایع بسته‌بندی دارد [۱۰-۱۲].

امکان ساخت فیلم‌های این پلیمر که با نانوکریستال سلولز تقویت می‌شود کاربردهای جدیدی را در صنایع غذایی و صنایع بسته‌بندی فراهم می‌کند. نانوکریستال سلولز به دلیل فراوانی در طبیعت و در نتیجه قیمت ارزان، تجدیدپذیری، چگالی کم، دارا بودن سطح ویژه زیاد، ضریب لاغری بالا (۲۰-۶۰)، مدول یانگ ۱۵۰ GPa، و مقاومت کششی زیاد ۱۰ GPa، به‌عنوان تقویت‌کننده ماتریس پلیمری، بسیار مورد توجه بوده است [۱۳]. پژوهش‌های متعددی در زمینه ساخت نانوکامپوزیت‌های حاصل از ماتریس PVA و نانوالیاف سلولز حاصل از ساقه سویا [۱۴]، خمیر سولفیت چوب [۱۵]، خمیر کرافت [۱۶]، میکروکریستالین سلولز [۱۷]، لیتتر پنبه [۱۸]، الیاف کنف [۲۰]، و ساقه ذرت [۲۱] صورت گرفته است. برای استفاده مناسب از یک فیلم به‌عنوان ماده بسته‌بندی لازم است نفوذپذیری آن به گازها و بخار آب اندازه‌گیری شود. معمولاً فرایند انتقال جرم در سامانه‌های جامد مانند ماتریس پلیمر، فقط وابسته به حرکت مولکول‌ها در جهت گرادیان غلظت نیست و عوامل دیگری مانند واکنش بین ماده پرکننده و

درصد وزنی، در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت با همزنی مکانیکی شست‌وشو شد. هیدرولیز اسیدی در محلول اسید سولفوریک ۶۵ درصد وزنی، تحت همزنی مکانیکی به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. نسبت اختلاط محلول اسید با الیاف در مخلوط حاصل ۱۱ درصد وزنی الیاف بود.

برای جداسازی باقی‌مانده اسید از سانتریفیوژ و شست‌وشو با آب مقطر استفاده شد. شست‌وشو با آب مقطر و متعاقب آن سانتریفیوژ چندین مرتبه (پنج بار) تکرار شد تا pH=۴ حاصل شود. برای حصول pH خنثی، سوسپانسیون حاصل در آب مقطر دیالیز شد. برای یکنواخت کردن سوسپانسیون از همزن مکانیکی با دور بالای ۲۴۰۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. سپس، برای خردتر کردن ذرات از تیمار التراسونیک به وسیله سونیکاتور برانسون استفاده شد. برای جداسازی کلوخه‌های بزرگ‌تر باقی‌مانده، سوسپانسیون از فیلتر شیشه‌ای شماره ۴ عبور داده شد. برای جلوگیری از رشد باکتری چند قطره کلروفوم به سوسپانسیون اضافه و در یخچال نگهداری شد. مقدار نانوکریستال موجود در سوسپانسیون با روش توزین قبل و بعد از خشک کردن، تعیین شد.

روش‌ها

فرآورش نانوکامپوزیت‌ها

با توجه به نسبت وزنی نانوکریستال سلولز و ماتریس PVA، مقدار معین از کاپلیمرها (حدود ۵ گرم) در ۸۰ گرم آب مقطر در ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت تحت همزنی مکانیکی قرار گرفت. پس از حل شدن کامل کاپلیمرها محلول‌های حاصل تا رسیدن به دمای اتاق تحت شرایط همزنی باقی ماندند. برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها با نسبت‌های متفاوت نانوکریستال سلولز، محلول‌های پلیمر حاصل

ماتریس پلیمر و نیروهای مقاوم در برابر انتقال جرم نیز در این فرایند اثرگذارند [۲۲].

به سبب توانایی آمیزش خوب PVA و نانوکریستال سلولز با سطوح غنی از گروه‌های هیدروکسیل، پیش‌بینی می‌شود که پیوندهای هیدروژنی قوی بین ویسکرهای سلولز و ماتریس PVA پدید آید. انتظار می‌رود پیوندهای هیدروژنی حاصل موجب تقویت سطوح مشترک شوند و مسیر نفوذ مولکول‌های آب و گازها طولانی‌تر شود و تأثیری مثبت بر خواص بازدارندگی نانوکامپوزیت داشته باشند. هدف این پژوهش مطالعه خواص بازدارندگی فیلم‌های پلی وینیل الکل تقویت‌شده با نانوکریستال سلولز حاصل از الیاف پنبه است. بر این اساس، فیلم‌های پلی وینیل الکل تقویت‌شده با مقادیر متفاوت نانوکریستال سلولز ساخته شد و میزان جذب رطوبت و نفوذپذیری به بخار آب، اکسیژن، و مواد شیمیایی آن‌ها بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد

از دو نوع گرید متفاوت پلی وینیل الکل با وزن مولکولی و درجه هیدرولیز متفاوت به عنوان ماتریس پلیمری استفاده شد. دو نوع گرید پلی وینیل الکل تمام‌هیدرولیزشده با وزن مولکولی ۱۴۶۰۰۰ تا $186000 \text{ g.mol}^{-1}$ و درجه هیدرولیز ۹۹ درصد و هیدرولیزشده جزئی با وزن مولکولی ۱۲۴۰۰۰ تا $186000 \text{ g.mol}^{-1}$ و درجه هیدرولیز ۸۹ درصد، از شرکت آلدریچ خریداری شد.

نانوکریستال‌های سلولز

نانوکریستال سلولز مطابق روش‌های گزارش شده در منابع ۱۸ و ۲۳ تهیه شد. لیتر پنبه پس از آسیاب، برای اطمینان از نداشتن ناخالصی با محلول 2 NaOH

$$\text{جذب رطوبت} = \frac{W_h - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

W_0 وزن اولیه نمونه و W_h وزن نمونه در رطوبت نسبی ۹۸ درصد است. این آزمون برای هریک از نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد.

نفوذپذیری در برابر بخار آب

نفوذپذیری به بخار آب، مطابق با استاندارد ASTM E96 [۲۶] و روش گزارش شده در منابع [۱۷، ۲۱، ۲۷، ۲۸، ۲۹] اندازه‌گیری شد. برای این منظور، ابتدا سرعت انتقال بخار آب WVTR^۱ اندازه‌گیری و سپس میزان نفوذپذیری به بخار آب WVP^۲ از طریق آن محاسبه شد. سرعت انتقال بخار آب WVTR عبارت است از: جریان یکنواخت بخار آب در واحد زمان، در واحد سطح جسم، معمولاً دو سطح موازی جسم، تحت شرایط معین دما و رطوبت در هرکدام از سطوح. اگر سرعت انتقال بخار آب برای ضخامت واحد جسم محاسبه شود، میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب WVP حاصل می‌شود. برای اندازه‌گیری سرعت انتقال بخار آب، نمونه با دقت بر روی دهانه ظرف محتوی ماده نم‌گیر نصب و آب‌بندی می‌شود و مجموعه در شرایط اتمسفر کنترل شده قرار می‌گیرد؛ به طوری که تنها مسیر عبور بخار آب از طریق نمونه آزمون باشد. توزین متناوب ظرف میزان جابه‌جایی رطوبت (میزان عبور رطوبت از نمونه) را نشان خواهد داد. بدین سبب، ابتدا فیلم‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی صفر درصد، که به وسیله پنتاکسید فسفر ایجاد شده بود، مشروط‌سازی شدند. برای ایجاد رطوبت نسبی صفر درصد درون ظرف، ۵ گرم پنتاکسید فسفر در داخل ظرف‌ها قرار داده شد.

با مقادیر معینی از سوسپانسیون نانوکریستال سلولز مخلوط شدند و تحت تیمار فراصوتی قرار گرفتند. مخلوط حاصل در داخل قالب‌های تفلونی ریخته شد و در داخل اتو با دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. نانوکامپوزیت‌ها پس از ۷۲ ساعت از قالب خارج شدند و دارای ضخامت میانگین ۲۰۰-۳۰۰ μm بودند. نسبت اختلاط در نانوکامپوزیت‌های نهایی ۰، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ درصد وزنی بود.

FEG-SEM

میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی نانوکریستال‌های سلولز به وسیله میکروسکوپ الکترونی FEG-SEM مدل ZEISS-ULTRA55 با ولتاژ شتاب ۱۵kv تهیه شدند. ویسکرهای سلولز از یک قطره سوسپانسیون رقیق شده بر روی یک میکروگرید 200 mesh, Electron Microscopy Sciences, Hatfield, PA, (USA) رسوب‌دهی شدند.

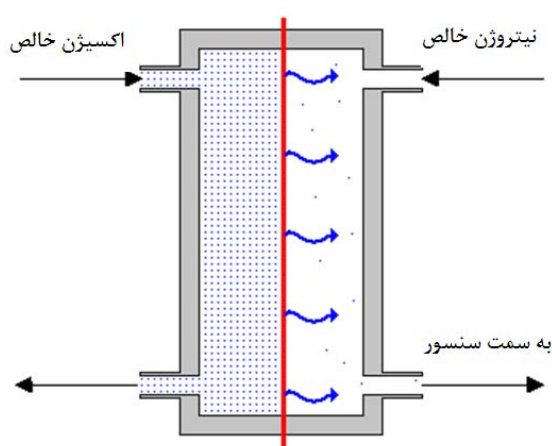
اندازه‌گیری مقدار جذب رطوبت

مقدار جذب رطوبت فیلم‌ها مطابق روش گزارش شده در منابع ۲۴ و ۲۵ اندازه‌گیری شد. فیلم پلی وینیل الکل به آب مایع بسیار حساس است و در تماس‌های بلندمدت می‌تواند در آن حل شود؛ از این رو، روش مشروط‌سازی در محیط با رطوبت نسبی بالا به روش غوطه‌وری در آب ترجیح داده شد. برای این منظور، نمونه‌های مستطیل شکل از فیلم‌ها با ابعاد ۴۰×۱۰mm بریده شدند و در دسیکاتور حاوی پنتاکسید فسفر (با رطوبت نسبی صفر درصد) قرار گرفتند تا به وزن ثابت برسند. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به دسیکاتور حاوی محلول سیرشده سولفات مس (رطوبت نسبی ۹۸ درصد) منتقل و در دمای ۲۵-۲۰°C ننگه‌داری شدند. وزن نمونه‌ها در زمان‌های متفاوت تا رسیدن به وزن ثابت اندازه‌گیری شد و مقدار جذب رطوبت به کمک معادله ۱ محاسبه شد:

1. water vapor transmission rate
2. water vapor permeability

نفوذپذیری در برابر اکسیژن

نفوذپذیری به اکسیژن، مطابق با استاندارد ASTM D3985 [۳۰] و روش گزارش‌شده در منبع ۱۷ اندازه‌گیری شد. میزان نفوذپذیری به اکسیژن با ضرب کردن مقدار سرعت انتقال اکسیژن (OTR)^۱ در حالت جریان یکنواخت، در میانگین ضخامت فیلم و تقسیم آن بر اختلاف فشار بین دو سطح محاسبه شد. سرعت انتقال اکسیژن (OTR) مقدار گاز اکسیژنی است که در زمان معین از ضخامت فیلم عبور می‌کند. قبل از آزمون، فیلم‌ها درون دسیکاتور حاوی محلول سیرشده نیترات منیزیم در دمای C ۲۵° (رطوبت نسبی ۵۵ درصد) مشروط‌سازی شدند. نمونه آزمونی مطابق شکل به نحوی نصب می‌شود که دو طرف اتاقک آزمون را از هم جدا می‌کند. یکی از سطوح فیلم در تماس با اتمسفر نیتروژن و سطح دیگر آن در تماس با اکسیژن است. یک حس گر بارسنج^۲، که در سمت اتمسفر نیتروژن نصب شده، میزان گاز اکسیژن عبوری موجود در اتمسفر نیتروژن را اندازه‌گیری می‌کند. هنگامی که غلظت اکسیژن در سمت اتمسفر نیتروژن به یک حد ثابت رسید آزمایش کامل می‌شود.



شکل ۱. تصویر شماتیک اندازه‌گیری سرعت انتقال اکسیژن

سپس، قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در قسمت دهانه ظرف نصب شد. مجموعه ظرف و فیلم همراه با محتویات آن توزین شد و درون دسیکاتور حاوی محلول سیرشده سولفات مس قرار گرفت. محلول سیرشده سولفات مس در دمای C ۲۵°، رطوبت نسبی ۹۸ درصد ایجاد می‌کند. دسیکاتور درون انکوباتور C ۲۵±۱° قرار گرفت و به مدت چهار روز هرچند ساعت یک مرتبه وزن ظروف اندازه‌گیری شد. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از افزایش وزن ظرف‌ها معین شد. منحنی افزایش وزن ظرف‌ها با گذشت زمان رسم و پس از محاسبه برگشت خطی، شیب خط حاصل محاسبه شد. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ظرف به سطح کل فیلم، که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، سرعت انتقال بخار آب به دست آمد. سپس، به کمک معادله ۳، با ضرب کردن سرعت انتقال بخار آب در ضخامت فیلم و تقسیم نتیجه بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی دسیکاتور و رطوبت نسبی درون ظرف، نفوذپذیری به بخار آب محاسبه شد.

(۲)

$$\text{شیب منحنی افزایش وزن} = \frac{\text{سرعت انتقال بخار آب (WVTR)}}{\text{مساحت فیلم}}$$

$$\text{WVP} = \frac{\text{WVTR}}{P(R_2 - R_1)} \times X \quad (۳)$$

در این معادله، X ضخامت فیلم (m)، P فشار بخار آب خالص در C ۲۵°، R₁ رطوبت نسبی در داخل دسیکاتور (۹۸ درصد)، و R₂ رطوبت نسبی در داخل ظرف (۰ درصد) است. سه تکرار برای هر نمونه انجام شد.

1. Oxygen gas Transmission Rate

2. Coulometric sensor

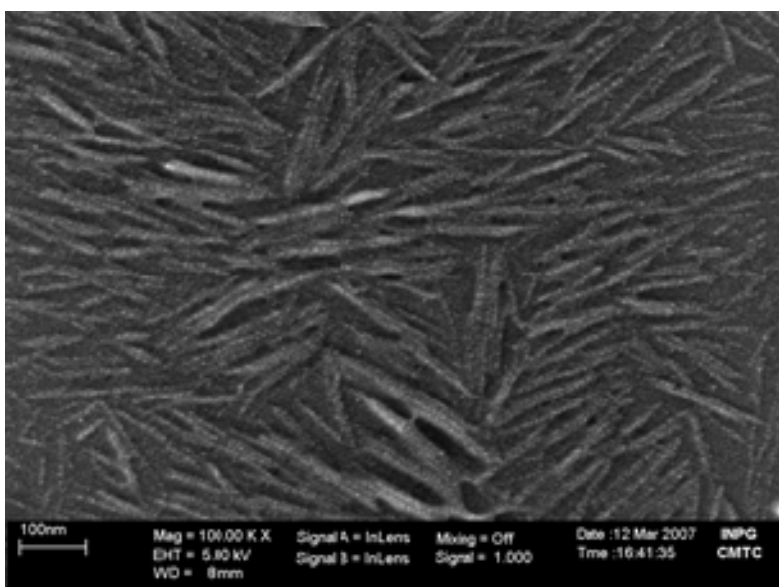
نفوذپذیری در برابر مواد شیمیایی

سرعت انتقال بخار مواد شیمیایی، CVTR^۱، مطابق با استاندارد ASTM F 1407-12 [۳۱] اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی سرعت انتقال بخار مواد شیمیایی از گاز ۱،۲،۱ تری‌کلرواتیلن (TCE) استفاده شد که در گروه مواد آزمایشگاهی خطرناک قرار می‌گیرد. ابتدا ۵ گرم تری‌کلرواتیلن درون ظرف آزمایش ریخته شد. سپس، فیلم‌های مورد آزمون بر روی دهانه ظرف آزمایش نصب و آب‌بندی شد و مجموعه بلافاصله توزین شد. مجموعه ظرف و فیلم همراه با محتویات آن به‌صورت وارونه زیر هود آزمایشگاه نگهداری شد، و در فواصل زمانی معین، زمان و وزن آن ثبت شد. مقدار ماده انتقال‌یافته از غشا با محاسبه کاهش وزن ظرف‌ها به‌دست آمد و منحنی آن با گذشت زمان رسم شد. وقتی جریان عبور به حالت یکنواخت برسد، منحنی به‌صورت خطی درمی‌آید. شیب این خط نشان‌دهنده جریان ماده انتقال‌یافته از فیلم است.

نتایج و بحث

شناسایی نانوکریستال‌های سلولز

شکل ۲ میکروگراف میکروسکوپ الکترونی نانوکریستال‌های حاصل از لینتر پنبه را نشان می‌دهد. میانگین قطر و طول ویسکرها با استفاده از نرم‌افزار دیجیتال تجزیه و تحلیل تصویر Axone محاسبه شد. حداقل ۵۰۰ اندازه‌گیری برای هر دو شاخص قطر و طول انجام گرفت. میانگین قطر و طول ویسکرها $3/9 \pm 14/6$ nm و $48/2 \pm 171/6$ nm بود. خطای گزارش‌شده انحراف از معیار اندازه‌گیری‌هاست. میانگین ضریب لاغری ویسکرها (L/D) طول و D قطر است. حدود ۱۱-۱۲ محاسبه صورت گرفت که نزدیک به مقادیر گزارش‌شده برای ویسکرها حاصل از لینتر پنبه در سایر پژوهش‌هاست [۲۳].



شکل ۲. میکروگراف میکروسکوپ الکترونی نانوکریستال سلولز حاصل از لینتر پنبه

جذب رطوبت

از آنجا که مقدار جذب رطوبت تأثیر مستقیم بر خواص مکانیکی، بازدارندگی، پایداری ابعاد، و کیفیت ظاهری فیلم‌های چندسازه حاصل از پلی وینیل الکل دارد، درک صحیح رفتار این فرآورده‌ها در تماس با اتمسفر مرطوب اهمیت فراوانی دارد. جدول ۱ نتایج آزمون مشروط‌سازی نمونه‌ها در رطوبت نسبی ۹۸ درصد (محلول سیرشده سولفات مس در 25°C) را طی ساعت‌های متوالی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد نانوکریستال سلولز از میزان جذب رطوبت نانوجندسازه‌ها کاسته می‌شود؛ همچنین، نمونه‌های حاصل از PVA2 به‌وضوح جذب رطوبت کمتری در مقایسه با نمونه‌های حاصل از PVA1 از

تمام‌هیدرولیز شده نشان می‌دهند. ورود نانوکریستال سلولز به درون زنجیره‌های پلیمری ماتریس PVA و بروز پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسی نانوکریستال سلولز و زنجیره‌های پلیمری PVA، از تعداد گروه‌های هیدروکسی در دسترس PVA می‌کاهد. در نتیجه، با افزایش درصد نانوکریستال سلولز میزان جذب آب ماده مرکب کاهش می‌یابد. نتایج حاصل با نتایج گزارش شده در منابع هم‌خوانی دارد [۱۷، ۲۴]. نمونه‌های حاصل از PVA2 (هیدرولیز شده جزئی) گروه‌های استیل باقی‌مانده بیشتری (در نتیجه گروه هیدروکسیل کمتر) در مقایسه با نمونه‌های حاصل از PVA1 (تمام‌هیدرولیز شده) دارند. از این رو، میزان جذب رطوبت آن‌ها کمتر از جذب رطوبت نمونه‌های حاصل از PVA1 است.

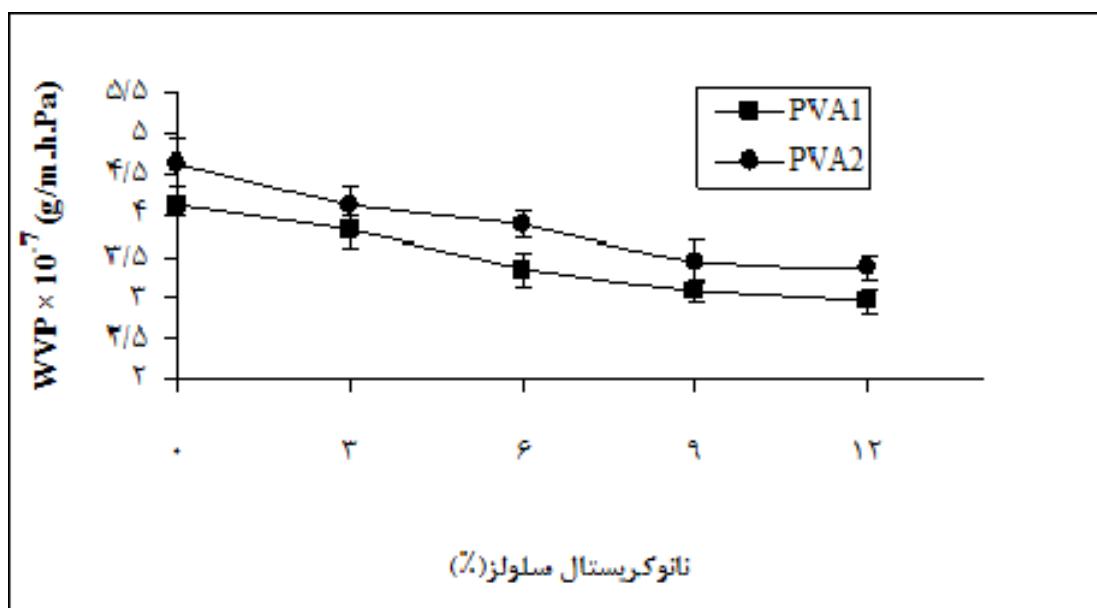
جدول ۱. میزان جذب رطوبت نانوجندسازه‌ها در رطوبت نسبی ۹۸ درصد

جذب رطوبت %										
۲PVA					۱PVA					زمان مشروط‌سازی (ساعت)
۱۲	۹	۶	۳	۰	۱۲	۹	۶	۳	۰	
۰/۷	۰/۸	۰/۸	۱/۰	۱/۱	۱/۴	۱/۵	۱/۶	۱/۶	۱/۸	۲
۱/۱	۱/۱	۱/۳	۱/۸	۲/۱	۱/۹	۱/۹	۲/۱	۲/۳	۲/۷	۴
۱/۹	۱/۹	۲/۱	۲/۵	۲/۸	۲/۶	۲/۶	۲/۹	۲/۹	۳/۳	۶
۳/۰	۳/۳	۳/۳	۳/۵	۳/۹	۳/۴	۳/۷	۳/۶	۳/۸	۴/۲	۸
۴/۳	۴/۵	۴/۵	۴/۹	۵/۳	۵/۰	۵/۳	۵/۴	۵/۶	۶/۳	۱۰
۶/۱	۶/۴	۶/۵	۶/۸	۷/۲	۷/۱	۷/۶	۷/۶	۷/۹	۸/۴	۱۲
۹/۲	۹/۳	۹/۶	۹/۹	۱۰/۱	۹/۷	۱۰/۲	۱۰/۳	۱۰/۴	۱۰/۸	۱۴
۱۰/۴	۱۰/۵	۱۰/۷	۱۰/۹	۱۱/۲	۱۰/۸	۱۱/۱	۱۱/۴	۱۱/۶	۱۱/۹	۱۶
۱۱/۲	۱۱/۵	۱۱/۵	۱۱/۸	۱۲/۱	۱۲/۰	۱۲/۱	۱۲/۲	۱۲/۴	۱۲/۸	۱۸
۱۲/۹	۱۳/۱	۱۳/۴	۱۳/۵	۱۳/۹	۱۳/۵	۱۳/۸	۱۴/۰	۱۴/۵	۱۴/۹	۲۰
۱۴/۹	۱۵/۱	۱۵/۵	۱۵/۶	۱۵/۸	۱۵/۳	۱۵/۵	۱۵/۸	۱۵/۸	۱۶/۲	۲۲
۱۵/۸	۱۶/۰	۱۶/۱	۱۶/۳	۱۶/۷	۱۸/۰	۱۸/۳	۱۸/۵	۱۸/۵	۱۸/۷	۲۴

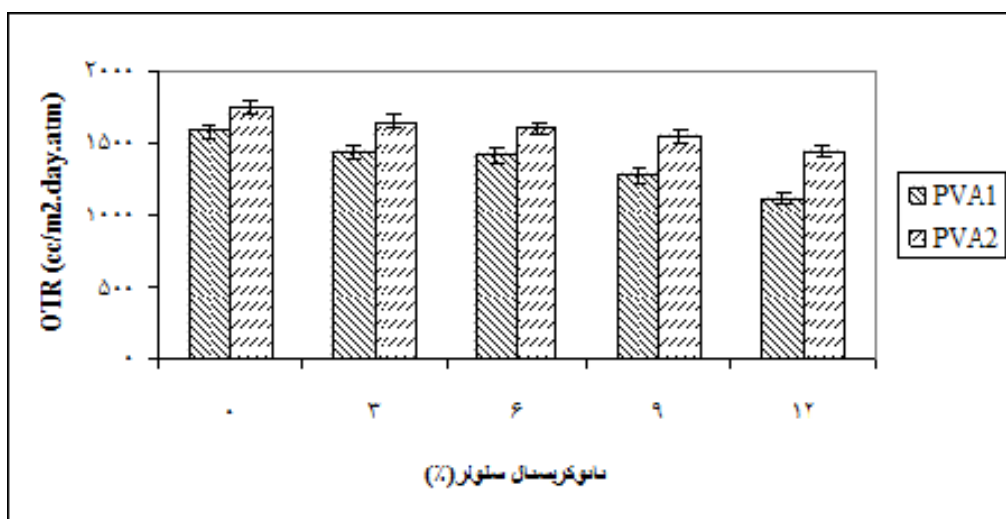
نفوذپذیری در برابر بخار آب

از ملزومات مهم فیلم‌هایی که برای بسته‌بندی استفاده می‌شوند نفوذپذیری پایین در برابر بخار آب است. از این رو، برای استفاده مناسب از یک فیلم برای کاربردهای بسته‌بندی لازم است که رفتار آن در برابر نفوذ بخار آب ارزیابی شود. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوکریستال سلولز نفوذپذیری فیلم حاصل در برابر آب کاهش می‌یابد. هرچند که روند تغییرات نفوذپذیری در هر دو نوع ماتریس PVA مشابه است، نمونه‌های حاصل PVA۱ نفوذپذیری کمتری را نشان می‌دهند. نفوذپذیری در برابر بخار آب به عوامل متعددی از قبیل یکپارچگی فیلم، ماهیت آب‌دوستی و آب‌گریزی آن، نسبت نواحی بلوری به نواحی آمورف، و تحرک‌پذیری زنجیر پلیمری وابسته است [۱۷]. از ویژگی‌های مهم نانوکریستال سلولز درجه تبلور بالای آن است که در نتیجه حذف بخش‌های آمورف طی فرایند هیدرولیز حاصل شده است. نانوکریستال سلولز با درجه تبلور بالا به‌عنوان مانعی در برابر نفوذ مولکول‌های آب

عمل می‌کند و ویژگی‌های بازدارندگی فیلم را بهبود می‌بخشد. از طرف دیگر، نانوکریستال سلولز مسیر انتشار مولکول‌های آب را طولانی‌تر و راه عبور آن‌ها را پر پیچ و خم می‌کند. علاوه بر این، از آنجا که هم نانوکریستال سلولز و هم زنجیره‌های پلیمری PVA سطوح غنی از گروه‌های هیدروکسیلی دارند، با برقراری پیوند هیدروژنی، مولکول‌های آب را جذب می‌کنند و از سرعت انتشار آن می‌کاهند [۲۱]. نتایج مشابه در سایر پژوهش‌ها گزارش شده است [۱۷، ۱۹، ۲۱]. همچنین مشاهده می‌شود که فیلم‌های حاصل از ماتریس تمام‌هیدرولیز شده (PVA۱) در مقایسه با نمونه‌های حاصل از ماتریس‌های با درجه هیدرولیز پایین‌تر (PVA۲)، نفوذپذیری کمتری بروز می‌دهند که این مسئله ناشی از حضور گروه‌های هیدروکسیلی بیشتر در سطح زنجیره پلیمری این ماتریس‌هاست. گروه‌های هیدروکسیلی بیشتر به معنی درجه تبلور بالاتر، تحرک‌پذیری زنجیر پلیمری کمتر، و برهمکنش پرکننده/ماتریس شدیدتر است که نفوذپذیری فیلم به بخار آب را کاهش می‌دهد.



شکل ۳. اثر نانوکریستال سلولز بر نفوذپذیری به بخار آب نانوجندسازه‌ها



شکل ۴. اثر نانوکریستال سلولز بر نفوذپذیری به اکسیژن نانوجندسازها

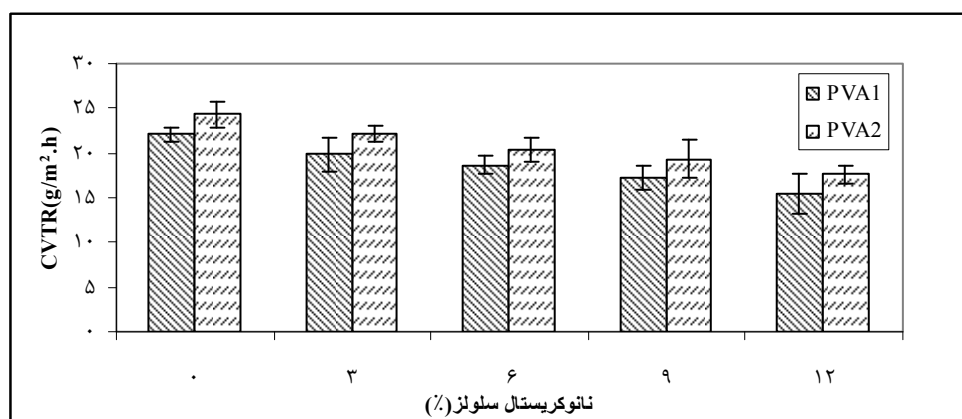
نفوذپذیری در برابر اکسیژن

پلیمرهای آب‌دوست معمولاً خواص بازدارندگی خوبی در برابر اکسیژن دارند. تأثیر نانوکریستال سلولز بر OTR نانوجندسازها در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوکریستال سلولز نفوذپذیری به اکسیژن در هر دو نوع ماتریس کاهش می‌یابد. با وجود این، نمونه‌های حاصل از PVA1 در مقایسه با انواع حاصل از PVA2 نفوذپذیری کمتری از خود نشان می‌دهند. نفوذپذیری در برابر اکسیژن به عواملی از قبیل انعطاف‌پذیری زنجیر پلیمری، فاز و حالت فیزیکی پلیمر، و آرایش مولکولی آن وابسته است. ماتریس‌های با زنجیر پلیمری انعطاف‌پذیر و آزادی حرکت بالا خواص بازدارندگی ضعیفی در برابر اکسیژن دارند. نانوکریستال سلولز نقش مؤثری در کاهش نفوذپذیری به اکسیژن پلی وینیل الکل دارد. افزایش برهمکنش‌های بین ماتریس و پرکننده منجر به محدود شدن دامنه حرکتی زنجیره‌های پلیمری و کاهش انعطاف‌پذیری آن‌ها و تشکیل فیلمی با ساختار منسجم و فشرده و در نتیجه، کاهش نفوذپذیری آن به اکسیژن می‌شود. نتایج حاصل با نتایج گزارش شده

سایر پژوهش‌ها هم‌خوانی نزدیک دارد [۱۷]. محدود شدن دامنه حرکتی زنجیره‌های پلیمری به تشکیل شبکه سه‌بعدی صلب از نانوکریستال سلولز داخل ماتریس نسبت داده می‌شود [۱۸]. تفاوت OTR دو نوع ماتریس ناشی از حضور گروه‌های هیدروکسیلی بیشتر در ماتریس با درجه هیدرولیز بالا (PVA1) در مقایسه با ماتریس با درجه هیدرولیز پایین (PVA2) است که به برهمکنش‌های بیشتر بین ماتریس و پرکننده در فیلم‌های حاصل از ماتریس با درجه هیدرولیز بالا منجر می‌شود.

نفوذپذیری در برابر مواد شیمیایی

سرعت انتقال بخار مواد شیمیایی مطابق با استاندارد ASTM F 1407-12 و با استفاده از گاز ۱،۱،۲ تری کلرواتیلن (TCE) انجام شد. جریان انتقال TCE ابتدا به صورت نایکنواخت بود، ولی پس از فواصل زمانی معین، جریان انتقال افزایش یافت و به صورت یکنواخت و پایدار ظاهر شد. شیب منحنی در این حالت نشان‌دهنده جریان ماده انتقال یافته از فیلم است. اثر نانوکریستال سلولز بر نفوذپذیری به مواد شیمیایی در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵. اثر نانوکریستال سلولز بر نفوذپذیری به مواد شیمیایی

بخار آب، اکسیژن، و مواد شیمیایی آن‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش درصد نانوکریستال سلولز خواص بازدارندگی فیلم‌های پلی وینیل الکل بهبود می‌یابد و نفوذپذیری آن‌ها در برابر بخار آب، اکسیژن، و تری‌کلرواتیلن کاهش می‌یابد. نتایج حاصل با نتایج گزارش شده در سایر پژوهش‌ها [۱۷، ۱۹، ۲۱، ۲۴] مطابقت زیاد دارد. همچنین مشاهده شد که فیلم‌های حاصل از ماتریس‌های با درجه هیدرولیز بالا در مقایسه با انواع حاصل از ماتریس‌های با درجه هیدرولیز پایین خواص بازدارندگی بهتری دارند. علت این مسئله به حضور گروه‌های هیدروکسیلی بیشتر و واکنش بهتر ماتریس / پرکننده در فیلم‌های حاصل از ماتریس‌های با درجه هیدرولیز بالا نسبت داده شد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوکریستال سلولز نفوذپذیری فیلم به تری‌کلرواتیلن کاهش می‌یابد. روند کاهش در هر دو نوع ماتریس مشاهده می‌شود، با این حال، فیلم‌های حاصل از PVA1 نفوذپذیری کمتری نشان می‌دهند. پلی وینیل الکل، به خودی خود، مقاومت خوبی در برابر حلال‌های غیر قطبی نظیر TCE دارد. حضور نانوکریستال سلولز با درجه تبلور بالا، همانند فرایند نفوذ مولکول‌های آب، مسیر عبور مولکول‌های تری‌کلرواتیلن را طولانی‌تر می‌کند. تشکیل شبکه سه‌بعدی از نانوکریستال سلولز درون ماتریس این اثر را شدیدتر می‌کند. ماتریس‌های با درجه هیدرولیز بالا به علت آب‌دوستی بیشتر و همچنین واکنش شدیدتر ماتریس / پرکننده، نفوذپذیری کمتری در برابر مولکول‌های غیر قطبی تری‌کلرواتیلن بروز می‌دهند. نتایج مشابه در سایر پژوهش‌ها گزارش شده است [۱۹].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر نانوکریستال سلولز حاصل از الیاف پنبه بر خواص بازدارندگی فیلم‌های پلی وینیل الکل بررسی شد. بر این اساس، فیلم‌های پلی وینیل الکل تقویت‌شده با مقادیر متفاوت نانوکریستال سلولز ساخته شد و میزان جذب رطوبت و نفوذپذیری به

References

- [1]. Fakhouri, F., Tanada-Palmu, P., and Grosso, C. (2004). Characterization of composite biofilms of wheat gluten and cellulose acetate phthalate. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21: 261-264.
- [2]. Flaconeche, B., Martin, J., and Klopffer, M. (2001). Transport properties of gases in poly mers: Experimental Methods. *Oil & Gas Science and Technology*. 56: (3)245-259.
- [3]. Kumeta, K., Nagashim a, I., Matsui, S., a nd Mizoguchi, K. (2003). Crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol) with poly (acrylic acid) by heat treatment: Effect of neutralization of PAA. *Journal of Applied Polymer Science*, 90:2420-2427.
- [4]. Ramaraj, B. (2007). Crosslinked poly (vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies. *Journal of Applied Poly mer Science*, 103(2): 909–916
- [5]. Bastioli, C. (2005). *Handbook of Biodegradable Polymers*, Rapra Technology Limited Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK.
- [6]. Zhang, H., Wang, Q., and Li, L. (2009). Dehydration of water- plasticized poly(vinyl alcohol) systems: Particular behavior of isothermal mass transfer. *Polymer International*, 58(1):97-104
- [7]. Isenberg, B. C., and Wong, J. Y. (2006). Building structure into engineered tissues, *Materials Today*, 9 (12): 54–60.
- [8]. Okaya, T., Suzuki, A., and Kikuchi, K. (1999). Im portance of grafting in the emulsion polymerization of MMA using PVA as a protective colloid. Effect of initiators. *Colloids and Surfaces A*, 153 (1–3): 123–125.
- [9]. Matsumura, S., Tom izawa, N., Toki, A., Nishikawa, K., and Toshim a, K. (1999). Novel Poly(vinyl alcohol) degrading enzy me and the degradation m echanism. *Macromolecules*, 32: 7753– 7761.
- [10]. Peresin, M. S., Habibi, Y., Vesterinen, A., Rojas, O. J., Pawlak, J. J., and Seppälä, J. V. (2010). Effect of moisture on electrospun nanofiber co mposites of poly (vinyl alcohol) and cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules*, 11(9): 2471–2477.
- [11]. Taghizadeh, M. T., and Sabouri, N. (2013). Bi odegradation behaviors and water adsorption of poly(vinyl alcohol)/starch/carboxymethyl cellulose/clay nanocomposites. *Universal Journal of Chemistry*, 1(2): 21-29.
- [12]. Frone, A. N., Panaitescu, D. M., Spataru, D. D., Radovici, C., Trusca, R., and Som oghi, R. (2011). Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. *BioResources*, 6(1): 487–512.
- [13]. Gacitua, W.E., Ballerini, A.A., and Zhang J. (2005). *Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a Review*, *Science and Technology*, 7: 59-178.
- [14]. Wang, B., and Sain, M. (2007). Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. *Polymer International*, 56(4) 538–546.
- [15]. Zimmermann, T., Pohler, E., and Geiger, T. (2004). Cellulose fibrils for poly mer reinforcement. *Advanced Engineering Materials*, 6(9): 754–761.
- [16]. Lu, J., Wang, T., and Drzal, L. T. (2008). Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Composites A*, 39(5):738–746.
- [17]. Laxmeshwar, S. S., Madhu Kum ar, D. J., Viveka, S., and Nagaraja, G. K. (2012). Preparation and properties of biodegradable film composites using modified cellulose fiber-reinforced with PVA. *ISRN Polymer Science*, 2012: 1-8

- [18]. Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N. M., Ebrahim, G., Karimi, A. N., and Dufresne, A. (2008). Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44(8):2489–2498.
- [19]. Paralikar, S. A., Simonsen, J., and Lombardi, J. (2008). Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2): 248–258.
- [20]. Shi, J., Shi, S. Q., Barnes, H. M., and Pittman, C. U. (2011). A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *BioResources*, 6(1):879–890.
- [21]. Silvério, H. A. Neto, W. P. F., and Pasquini, D. (2013). Effect of incorporating cellulose nanocrystals from corncob on the tensile, thermal and barrier properties of poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*.
- [22]. Masaro, L., and Zhu, X.X. (1999). Physical Models of Diffusion for Polymer Solutions, Gels and Solids. *Progress in Polymer Science*, 24:731-775.
- [23]. De Souza Lima, M.M., Wong, J.T., Paillet, M., Borsali, R., and Pecora, R. (2003). Translational and rotational dynamics of rodlike cellulose whiskers. *Langmuir*, 19(1): 24-29.
- [24]. Angles, M.N., and Dufresne A. (2000). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules*, 33:8344-8353.
- [25]. Gassan, J., and Bledzki, A. K. (1997). Effect of moisture content on the properties of silanized jute-epoxy composites. *Polymer Composites*, 18(2):179–184.
- [26]. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material, (1995). Annual Book of ASTM Standard, 05.11, E96-95.
- [27]. Noushirvani, N., Ghanbarzadeh, B., and Entezami, A. A. (2011). Comparison of tensile, permeability and color properties of starch-based bionanocomposites containing two types of fillers: sodium montmorillonite and cellulose nanocrystal. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24 (5):391-402.
- [28]. Morelli, F. C., and Ruvolo Filho, A. (2010). Nanocomposites of polypropylene and organophilic clay: x-ray diffraction, absorption infrared spectroscopy with fourier transform and water vapor permeation. *Polimeros Ciencia Tecnologia*, 20(2):121–125.
- [29]. Abolghasemi Fakhri, L., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J., and Entezami, A. A. (2011). The effects of montmorillonite and cellulose nanocrystals on physical properties of carboxy methyl cellulose/polyvinyl alcohol blend films. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24 (6):455-466
- [30]. Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor. (2010). Annual Book of ASTM Standard, 15.10, D3985
- [31]. Standard Test Method for Resistance of Chemical Protective Clothing Materials to Liquid Permeation-Permeation Cup Method. (2012). Annual Book of ASTM Standard, 11.03, F1407-12