

Studying the Properties of Polyvinyl Alcohol/ Cellulose Nanofiber/Hydroxyapatite Hybrid Nanocomposite

Mostafa Yahyavi, Aboulghasem Khazaeian*, and Mahdi Mashkour

Department of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural
Resources, P.O. Box: 49189-43464, Gorgan, Iran

Received: 12 February 2014, accepted: 17 January 2015

ABSTRACT

Nanocomposite materials have recently attracted much attention because of their desirable and unique physical and mechanical properties. Today, many studies have focused on the preparation of high performance new nanocomposites made of biobased and biodegradable materials as both the matrix and reinforcement phases. Because of biocompatibility, biofunctionality, and biological safety in the body, hydroxyapatite-polyvinyl alcohol composites are vastly used in medical applications, specially in the bone tissue regeneration. The properties of a new generation of nanocomposites consisting of hydroxyapatite nanoparticles and cellulose nanofibers, dispersed in polyvinyl alcohol matrix, were investigated. The percentage by weight of each component in the final formulation and the time of ultrasonication were studied as factors affecting the physical and mechanical properties. Tensile strength, elastic modulus and resistance to water dissolution were evaluated. The results showed that by increasing the percentage by weight of PVA and cellulose nanofibers and ultrasonication time, the tensile strength and elastic modulus increased and the resistance to water dissolution and weight loss decreased. On the other hand, with increasing the amount of hydroxyapatite nanoparticles in the final formulation, the elastic modulus and resistance to water solubility increased, while the tensile strength decreased significantly. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs were used to find exact correlations between the observed physical and mechanical properties and the structural morphology.

Keywords:

hybrid nanocomposite,
hydroxyapatite,
polyvinyl alcohol,
cellulose nanofibers,
tensile properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khazaeian@gau.ac.ir

بررسی خواص نانوکامپوزیت هیبرید پلی وینیل الکل - نانوالیاف سلولوز - هیدروکسی آپاتیت

مصطفی یحیوی دیزج، ابوالقاسم خزاعیان*، مهدی مشکور

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

صندوق پستی ۴۳۴۶۴-۴۹۱۸۹

دریافت: ۹۲/۱۱/۲۳، پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۷

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هشتم، شماره ۲،
صفحه ۹۹-۹۱، ۱۳۹۴
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

نانوکامپوزیت‌ها به دلیل داشتن خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب و منحصر به فرد توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند. امروزه، مطالعات گسترده‌ای روی ساخت نانوکامپوزیت‌های نوین و کارآمد با استفاده از مواد زیست‌پایه و زیست‌تخریب‌پذیر به عنوان فاز ماتریس و تقویت کننده در حال انجام است. کامپوزیت‌های هیدروکسی آپاتیت-پلی وینیل الکل به دلیل زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی برای استفاده در بدن، به طور گسترده در کاربردهای پزشکی و به ویژه بازسازی استخوان استفاده می‌شوند. بنابراین هدف از این پژوهش، ساخت نانوکامپوزیت هیبرید پلی وینیل الکل - نانوالیاف سلولوز - هیدروکسی آپاتیت و بررسی خواص آن است. درصد وزنی هر یک از اجزای سازنده در فرمول بندی نهایی و نیز زمان فراصوت‌دهی به عنوان عوامل متغیر اثرگذار بر خواص فیزیکی و مکانیکی بررسی شد. استحکام کششی و مدول کشسانی نمونه‌ها به عنوان خواص مکانیکی و مقاومت به انحلال در آب (درصد کاهش وزن) به عنوان خواص فیزیکی ارزیابی شدند. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش درصد وزنی پلی وینیل الکل و نانوالیاف سلولوز و نیز زمان فراصوت‌دهی، استحکام کششی و مدول کشسانی نمونه‌ها افزایش یافته و در مقابل مقاومت به انحلال در آب (کاهش وزن) کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، با افزایش مقدار هیدروکسی آپاتیت در فرمول بندی نهایی، مدول کشسانی و نیز مقاومت به انحلال در آب افزایش و استحکام کششی کاهش می‌یابد. از ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی پوششی برای درک جزئیات بیشتر از روابط میان خواص فیزیکی و مکانیکی مشاهده شده و شکل‌شناسی ساختاری استفاده شد.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت هیبرید،
هیدروکسی آپاتیت،
پلی وینیل الکل،
نانوالیاف سلولوز،
خواص کششی

مقدمه

عوامل مختلفی همچون تصادفات، کهولت سن، رژیم غذایی نامناسب، بیماری‌های مختلف نظیر پوکی استخوان یا سرطان مغز استخوان و نیز چاقی مفرط و عدم تحرک بدنی موجبات آسیب‌رسیدن به استخوان‌ها و بافت‌های استخوانی و در نتیجه مختل شدن عملکرد آنها می‌شود. در عین حال، شرایطی همچون بیماری و کهولت سن توانایی بدن را برای التیام استخوان‌های آسیب‌دیده به شدت کاهش می‌دهد. بنابراین، امروزه به دنبال مواد مناسب برای ترمیم بافت‌های آسیب‌دیده استخوانی و تقویت استخوان‌های مصنوعی هستند. از آنجا که استخوان، کامپوزیتی از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت است، بنابراین می‌توان با استفاده از این ذرات کامپوزیت‌هایی را طراحی کرد که بتواند جایگزین استخوان بدن یا باعث ترمیم بخش آسیب‌دیده شود. در کامپوزیت‌های پلی وینیل الکل-نانوهیدروکسی آپاتیت برخلاف مواد کاشتنی همچون فلزات و سرامیک‌ها، سامانه پلیمری دارای مشخصات منحصر به فردی همچون سهولت در تولید، چگالی کم و انعطاف‌پذیری زیاد است.

در بسیاری از کاربردهای مهندسی بافت، ماده کاشتنی باید پس از تشکیل کامل بافت استخوانی جدید به طور کامل خارج شود. در عین حال، برای عدم نیاز به یک جراحی ثانویه، استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر از قبیل پلی وینیل الکل نسبت به سایر انواع پلیمرها از ارجحیت زیادی برخوردار است. این پلیمرها به تدریج تجزیه شده و جذب مایعات بدن می‌شوند. PVA پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر و محلول در آب است که از پلی وینیل استات آبکافت می‌شود و خواص مکانیکی مطلوبی نشان می‌دهد [۱]. همچنین، وارد کردن ذرات معدنی هیدروکسی آپاتیت به داخل بستر پلیمری موجب هدایت و رشد استخوان می‌شود [۲،۳].

نانوکامپوزیت‌ها گروه جدیدی از موادی هستند که حداقل یک جزء از اجزای اصلی تشکیل دهنده آنها دست کم در یک بعد، ابعادی در گستره ۱-۱۰۰ nm داشته باشد. به طور معمول، نانوکامپوزیت‌ها ویژگی‌هایی متفاوت و برتر از نظر خواص مکانیکی و فیزیکی نسبت به کامپوزیت‌های متعارف دارند. با استفاده از پلی وینیل الکل به عنوان پلیمر ماتریس و تقویت‌کننده‌های نانومتری غیرآلی مانند سیلیکات‌های آلی انواع مختلفی از نانوکامپوزیت‌ها تولید شده است [۴]. نانوذرات بیشترین کاربرد را به عنوان ماده تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها دارند. اضافه کردن ذراتی همچون نانوالیاف سلولوز و نیز برخی ذرات آلی و غیرآلی دیگر به ماتریس، باعث افزایش و بهبود استحکام کششی و مدول کشسانی کامپوزیت نهایی می‌شود. با کاهش اندازه ذرات موجود در نانوکامپوزیت‌های پلیمری تا حد

ابعاد نانومتر، خواص فیزیکی و مکانیکی تغییر می‌کند. با افزودن نانوذرات شیشه‌ای به پلیمرها می‌توان انواعی با شفافیت زیاد معروف به نانوکامپوزیت‌های نوری تولید کرد [۵].

سلولوز درشت‌مولکولی زیستی با ویژگی تجدیدشوندگی، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری بوده که به عنوان فراوان‌ترین زیست‌پلیمر موجود روی کره زمین نیز شناخته شده است. در مقایسه با بسیاری از انواع نانوذرات با کاربرد مشابه، نانوسلولوز آسان‌تر و از منابع ارزان‌قیمت‌تری به دست می‌آید که فراوانی زیادی دارد [۶،۷]. با توجه به امتیازات مزبور، استفاده از نانوسلولوز برای تقویت ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد توجه پژوهشگران بوده و گزارش‌های متعددی درباره آن منتشر شده است. ذرات سلولوز نانوالیافی شده (NFC) الیاف سلولوزی ظریف‌تری هستند. شکل‌شناسی NFC یادآور الیاف اولیه چوب و گیاهان بوده که متشکل از ۳۶ زنجیر سلولوزی با ساختار بلوری‌اند و با سطح مقطع مربع‌شکل و ضریب ظاهری زیاد (۲۰-۴۰ nm پهنای و ۲۰۰-۵۰۰ nm طول)، تقریباً ۱۰۰٪ سلولوزی هستند [۸،۹].

نانوالیاف سلولوز به دلیل داشتن مزایای بی‌شمار از قبیل دسترسی آسان، قیمت مناسب، ماهیت طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیری پژوهشگران را برآن داشته تا مطالعات زیادی درباره استفاده از آن در تولید نانوکامپوزیت‌ها انجام دهند [۱۰]. جوادپور و همکاران [۱۱] ضمن بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-پلی وینیل الکل تهیه شده به روش درجا اعلام کردند، برهم‌کنش‌های مولکولی بین گروه‌های ساختاری پلیمر و نانوذرات هیدروکسی آپاتیت در روش درجا منجر به بهبود خواص مکانیکی (استحکام کششی و کرنش در شکست بیشتر) در نمونه‌ها می‌شود.

Lu و همکاران [۱۲] با تهیه و بررسی خواص DMTA کامپوزیت میکروالیاف سلولوز-پلی وینیل الکل نشان دادند، مدول ذخیره در حالت شیشه‌ای با افزایش سهم میکروالیاف سلولوز (MFC) افزایش می‌یابد. اما افزایش قابل توجه مدول، در محدوده بیشتری از دمای انتقال شیشه‌ای به دست آمد. Meng و همکاران [۱۳] با بررسی ساختار و خواص فیلم‌های نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-سلولوز نشان دادند، نانوذرات هیدروکسی آپاتیت با قطر متوسط ۳۰ nm به طور یکنواخت در ماتریس سلولوزی پراکنده شده و به خوبی در آن تثبیت شدند. سازگاری مناسب بین هیدروکسی آپاتیت و ماتریس سلولوز و نیز اختلاط مطلوب و بهینه آنها با یکدیگر موجب بهبود پایداری گرمایی و استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت مزبور شد.

Udin و همکاران [۱۴] با بررسی خواص دینامیکی-مکانیکی نانوکامپوزیت جهت‌دار نانویسکر سلولوز-پلی وینیل الکل مشاهده

الکترونی پویشی (SEM) مدل S-4160 ساخت شرکت Hitachi ژاپن استفاده شد.

روش‌ها

ابتدا پلی وینیل الکل با ترازوی رقمی با دقت 0.001 g توزین شد و مقادیر مدنظر (۲، ۳ و ۴ g) درون 100 mL آب مقطر در ظرفی مجهز به همزن مغناطیسی با سرعت متوسط و دمای 60°C حل شد. فرایند انحلال در شرایط مزبور به مدت 60 min ادامه یافت تا محلولی شفاف و کاملاً یکنواخت به دست آمد. برای اطمینان از حذف هر نوع ناخالصی احتمالی، محلول حاصل با دستگاه مرکزگریز پرسرعت (10000 rpm) به مدت 15 min خالص سازی شد. برای ساخت نانوکامپوزیت هیبرید، از محلول های آماده شده با غلظت های ۲، ۳ و ۴٪ پلی وینیل الکل استفاده شد. سپس، مقدار وزنی نانوالیاف سلولوز (۱، ۳ و ۵٪) و هیدروکسی آپاتیت (۱۵، ۲۰ و ۲۵٪) براساس وزن خشک پلیمر محاسبه و با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت کم به مدت 30 min مخلوط شدند. در نهایت، برای پراکنده سازی هر چه بهتر نانوذرات و یکنواختی بیشتر، تعلیق تهیه شده به مدت 7 ، 10 و 13 min درون حمام فراصوت قرار داده شد (جدول ۱). بلافاصله پس از فراصوت دهی، تعلیق درون قالب های شیشه ای از پیش آماده شده قالب ریزی شد. قالب ها به مدت 24 h درون گرم خانه خلأ با دمای 40°C قرار داده شدند تا ضمن حذف فاز مایع، فیلم های نانوکامپوزیت مدنظر ساخته شوند. پس از 24 h ظروف شیشه ای از داخل گرم خانه خارج و فیلم های مدنظر جدا شدند. از ترکیب عوامل متغیر و سطوح براساس جدول ۱ از هر نمونه دو تکرار ساخته شد. نمونه های ساخته شده برای انجام آزمون های مدنظر طبق استاندارد برش داده شدند و استحکام و مدول کششی (E) آنها معین شد. همچنین، در این بررسی از آزمون فاکتوریل شکسته استفاده شد. تجزیه و تحلیل داده ها با نرم افزار آماری Minitab نسخه ۱۶ در سطح اطمینان 95% ($P\text{-value} \geq 0.05$) انجام شد.

آزمون های فیزیکی و مکانیکی

استحکام کششی نمونه های ساخته شده براساس دستورکار بیان شده در استاندارد ASTM D 882 با دستگاه Hounsfield اندازه گیری شد. آزمون ها، قطعه های مستطیل شکل با ابعاد 10×60 mm و فاصله بین دو فک 40 mm بود. برای اندازه گیری خواص مکانیکی فیلم ها تعداد ۶ نمونه (از هر تکرار سه نمونه) برای هر نمونه با سلول بار 500 N و سرعت 5 mm/min کشیده شدند. پس از انجام آزمون روی تمام نمونه ها و اندازه گیری ابعاد نمونه در نقطه شکست، مقادیر استحکام

کردند، مدول ذخیره نانوکامپوزیت حاصل با افزایش مقدار نانویسکرسلولوز افزایش می یابد. این نتیجه به تعامل خوب بین PVA و نانویسکرسلولوز از راه ایجاد پیوند هیدروژنی و انتقال مؤثر تنش از ماتریس به جزء تقویت کننده سلولوزی نسبت داده شد. Gozalez و همکاران [۱۵] ابتدا با آبکافت اسیدی میکروبلور سلولوز تهیه کردند. پس از بررسی خواص آن، از ۰، ۱، ۳، ۵ و ۷٪ میکروبلور سلولوز در نانوکامپوزیت برپایه پلی وینیل الکل استفاده کردند. نتایج نشان داد، با افزایش میکروبلور سلولوز پایداری گرمایی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت تولید شده افزایش می یابد.

در پژوهش های انجام شده پیشین، در بیشتر نانوکامپوزیت های تولید شده از هیدروکسی آپاتیت به عنوان پرکننده یا نانوسلولوز و مشتقات آن برای تقویت خواص نانوکامپوزیت های ماتریس پلیمری استفاده شده که بیشتر نقش و خواص هیدروکسی آپاتیت و نانوسلولوز در تولید کامپوزیت ها به طور جداگانه بررسی شده است. اما هدف از این پژوهش، استفاده از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به عنوان پرکننده در تولید هیبرید نانوکامپوزیت ها برای استفاده از آن در مصارف پزشکی از جمله ترمیم استخوان است. از آنجا که این نانوکامپوزیت ها استحکام کششی بسیار کمی دارند، بنابراین از نانوالیاف سلولوز به عنوان تقویت کننده استفاده شد. در واقع پژوهش حاضر، تکمیل کننده کارهای انجام شده پیشین است که البته در هیچ پژوهشی از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و نانوسلولوز به طور ترکیبی استفاده نشده بود که در کار حاضر این مهم انجام شده است.

تجربی

مواد

نانوالیاف سلولوز چوب سوزنی برگ با محدوده قطر 10 nm تا 90 nm از شرکت نانونوین پلیمر ایران، هیدروکسی آپاتیت با فرمول $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ با اندازه ابعاد کمتر از 200 nm و نیز پلی وینیل الکل (PVA) با متوسط وزن مولکولی 186000 – 146000 و درجه آبکافت 99% از شرکت Sigma-Aldrich آمریکا تهیه شد. از سوپراسیاب صفحه ای موجود در شرکت نانونوین پلیمر برای تولید نانوالیاف سلولوز، همزن مغناطیسی، دستگاه مرکزگریز ساخت شرکت Sigma آلمان، حمام فراصوت ساخت شرکت Euronda انگلستان و گرم خانه خلأ ساخت شرکت Binder آلمان استفاده شد. همچنین، برای اندازه گیری خواص مکانیکی از دستگاه آزمون کششی مدل Hounsfield ساخت انگلستان و برای بررسی شکل شناسی از میکروسکوپ

جدول ۱- درصدهای مختلف عوامل متغیر و ترکیب نانوکامپوزیت هیبرید.

نمونه	مقدار پلیمر (%)	زمان فراصوت دهی (min)	هیدروکسی آپاتیت (%)	نانوالیاف سلولوز (%)
T1	۳	۱۰	۲۰	۳
T2	۴	۱۳	۱۵	۱
T3	۲	۱۳	۱۵	۵
T4	۲	۱۳	۲۵	۱
T5	۴	۱۳	۱۵	۱
T6	۳	۱۰	۲۰	۳
T7	۴	۷	۱۵	۵
T8	۴	۱۳	۲۵	۵
T9	۳	۱۰	۲۰	۳
T10	۳	۱۰	۲۰	۳
T11	۴	۷	۱۵	۵
T12	۴	۷	۲۵	۱
T13	۲	۷	۱۵	۱
T14	۲	۱۳	۱۵	۵
T15	۲	۷	۱۵	۱
T16	۴	۷	۲۵	۱
T17	۲	۱۳	۲۵	۱
T18	۴	۱۳	۲۵	۵
T19	۲	۷	۲۵	۵
T20	۲	۷	۲۵	۵

اندازه گیری ضخامت فیلم‌ها

فیلم‌های به دست آمده پس از خشک شدن از قالب شیشه‌ای جدا شده و ضخامت آنها با ریزسنج با حساسیت 0.01 mm در پنج نقطه تصادفی از فیلم اندازه گیری شد.

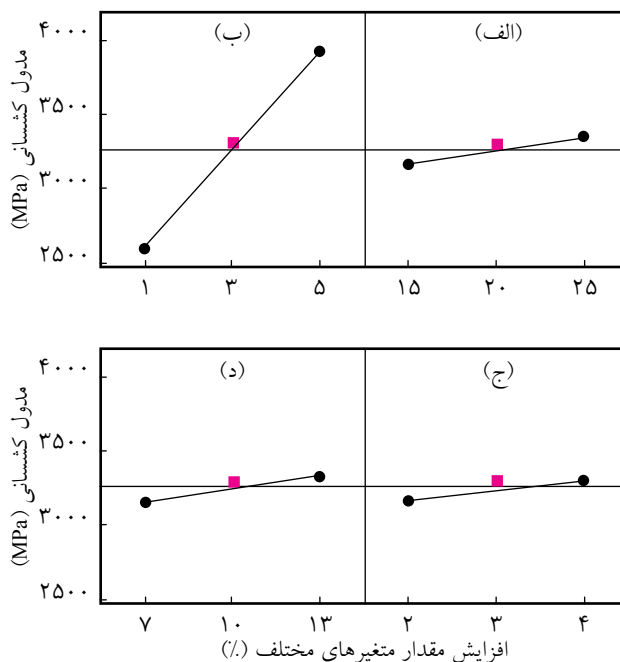
تصاویر SEM

برای بررسی و شکل شناسی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده از میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. نمونه‌ها با نیتروژن مایع منجمد شده و سپس شکسته شدند. سطح شکسته نمونه‌ها برای رسانایی بهتر با لایه نازکی از طلا پوشانده شد. سپس، ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی با بهره‌گیری از ولتاژ 20 kV تهیه شدند.

نتایج و بحث

خواص مکانیکی

مدول کشسانی، از مهم‌ترین خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها به شمار می‌رود. از دلایل اصلی افزودن نانوسلولوز به پلاستیک‌ها، تقویت و افزایش مدول کششی آنهاست. با در نظر گرفتن مدول زیاد نانوسلولوز (حدود 150 GPa) انتظار می‌رود، با افزودن نانوسلولوز به ترکیب نانوکامپوزیت، مدول حاصل به مقدار قابل توجهی افزایش یابد [۷].



شکل ۱- اثر عوامل متغیر بر مدول کشسانی: (الف) هیدروکسی آپاتیت، (ب) نانوالیاف سلولوز، (ج) غلظت پلیمر و (د) زمان فراصوت دهی.

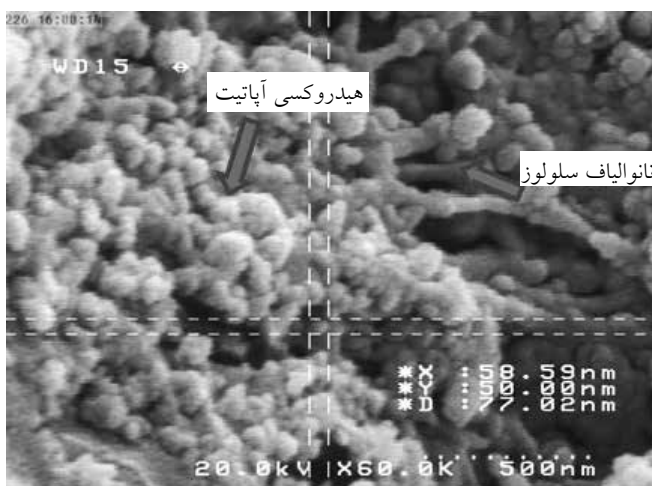
کششی و مدول کششی به ترتیب با استفاده از معادله محاسبه شد. برای بررسی خواص فیزیکی (مقدار ماده حل شده یا کاهش وزن) نمونه‌ها از استاندارد ASTM D 570 استفاده شد. مطابق این استاندارد، ابتدا نمونه‌ها درون گرم‌خانه با دمای 60°C به مدت 24 h خشک شدند. سپس، نمونه‌ها از داخل گرم‌خانه خارج شده و برای خشک‌سازی درون خشکانه قرار داده شدند. نمونه‌ها توزین و سپس به مدت 24 h به داخل آب منتقل شدند. پس از 24 h نمونه‌ها از آب خارج و داخل گرم‌خانه قرار داده شدند تا خشک شوند، مجدداً توزین و وزن خشک نهایی با معادله (۱) محاسبه شد:

$$(1) \quad \frac{\text{وزن خشک نهایی} - \text{وزن خشک اولیه}}{\text{وزن خشک اولیه}} = \text{مقدار ماده حل شده یا کاهش وزن}$$

پلی وینیل الکل ممکن است، به دلیل افزایش تعداد و میانگین تعداد نقاط اتصال باشد. تعداد مولکول‌های پلی وینیل الکل در حجمی مشخص مرتب افزایش می‌یابد و قدرت حرکت و جابه‌جایی زنجیر مولکول پلیمر به دلیل افزایش غلظت پلی وینیل الکل محدود می‌شود. همچنین، با افزایش غلظت آن اتصالات عرضی و ساختار شبکه‌ای پیوسته افزایش می‌یابد [۳]. نانوالیاف سلولوز به دلیل خواص مکانیکی زیاد، تجدیدپذیری، زیست‌سازگاری و خواص گوناگون دارای پتانسیل زیادی به عنوان عناصر تقویت‌کننده در کامپوزیت‌هاست [۹]. ضریب ظاهری زیاد و پیوند هیدروژنی قوی نانوالیاف سلولوز نیز می‌تواند دلیل دیگر افزایش استحکام کششی فیلم‌ها باشد. ذرات هیدروکسی آپاتیت به دلیل انرژی سطحی زیاد به آسانی در کنار هم تجمع پیدا می‌کنند و کلوخه می‌شوند که این خاصیت باعث کاهش استحکام کششی فیلم می‌شود. همچنین، ضریب لاغری (نسبت طول به ضخامت) ذرات هیدروکسی آپاتیت ناچیز است. با افزایش زمان فراصوت‌دهی، استحکام کششی و مدول کشسانی نیز افزایش داشت. با توجه به جدول تجزیه واریانس با سطح اطمینان ۹۵٪ می‌توان گفت، با افزایش زمان فراصوت‌دهی، ازدیاد استحکام کششی معنی‌دار بود و در مقابل تغییر و افزایش مدول کشسانی از نظر آماری معنی‌دار نبود. دلیل این موضوع را می‌توان پراکنش بهتر نانوذرات در اثر فراصوت‌دهی بیان کرد.

شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها

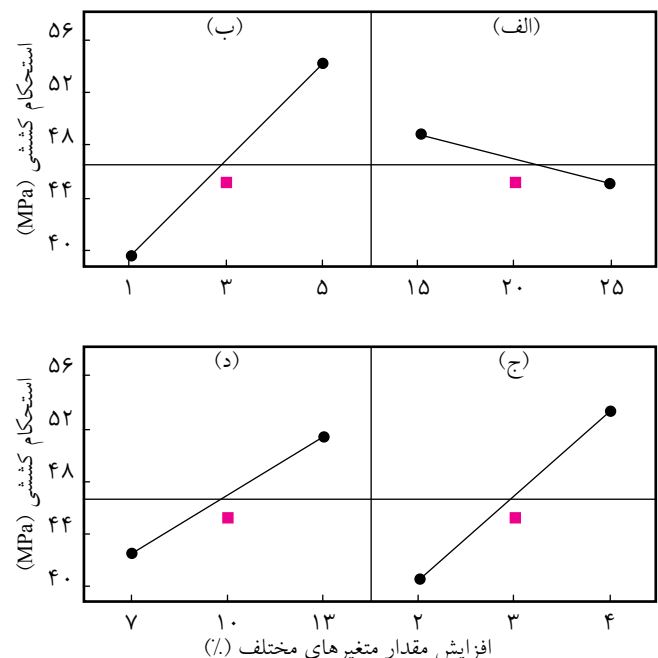
بررسی شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) انجام شد. ریزنگارهای ۳ و ۴ توزیع نانوالیاف سلولوز و هیدروکسی آپاتیت را داخل فاز پلیمری پلی وینیل الکل نشان می‌دهد. ریزنگار در شکل ۳ از سطح شکست نمونه‌های آزمونی T12 اختلاط نامناسب ذرات هیدروکسی آپاتیت را در فرایند ساخت



شکل ۳- تصاویر SEM از نمونه T12.

شکل ۱ مقدار اثر عوامل مختلف ترکیب را بر مقدار مدول نشان می‌دهد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری مدول کشسانی نمونه‌های مختلف حاکی از اثر معنی‌دار افزودن نانوالیاف سلولوز بر مدول کشسانی آزمون‌هاست. به طوری که بیشترین مقدار مدول کشسانی در آزمون‌های حاوی ۵٪ نانوالیاف سلولوز مشاهده شد. همچنین، نتایج تجزیه واریانس نشان داد، اثر افزایش نانوالیاف سلولوز روی بهبود مدول کشسانی در سطح ۵٪ معنی‌دار است. همچنین با افزایش غلظت پلیمر، زمان فراصوت‌دهی و درصد هیدروکسی آپاتیت مدول کشسانی افزایش می‌یابد. اما با توجه به جدول، عوامل مزبور اثر معنی‌داری روی مدول کشسانی نداشته‌اند (شکل ۱). داده‌های حاصل از استحکام کششی نمونه‌ها مطابق با شکل ۲ است.

نتایج نشان داد، با افزایش درصد نانوالیاف سلولوز، غلظت پلیمر و زمان فراصوت‌دهی استحکام کششی افزایش یافت. ولی، با افزودن مقدار هیدروکسی آپاتیت استحکام کششی کاهش یافت. به طوری که بیشترین استحکام کششی در نمونه‌های دارای ۵٪ نانوالیاف سلولوز، ۴٪ غلظت پلیمر و زمان فراصوت‌دهی ۱۳ min به دست آمد. با توجه به جدول تجزیه واریانس، افزایش نانوالیاف سلولوز، زمان فراصوت‌دهی و غلظت پلیمر در سطح اعتماد ۹۵٪ معنی‌دار بود. به طوری که بیشترین مقدار استحکام کششی در نمونه‌های دارای ۵٪ نانوالیاف سلولوز، ۱۳ min فراصوت‌دهی، غلظت ۴٪ پلی وینیل الکل و ۱۵٪ هیدروکسی آپاتیت مشاهده شد. افزایش خواص مکانیکی (جدول ۲) با افزایش غلظت



شکل ۲- اثر عوامل متغیر بر استحکام کششی: (الف) هیدروکسی آپاتیت، (ب) نانوالیاف سلولوز، (ج) غلظت پلیمر و (د) زمان فراصوت‌دهی.



(ج)



(الف)



(د)



(ب)

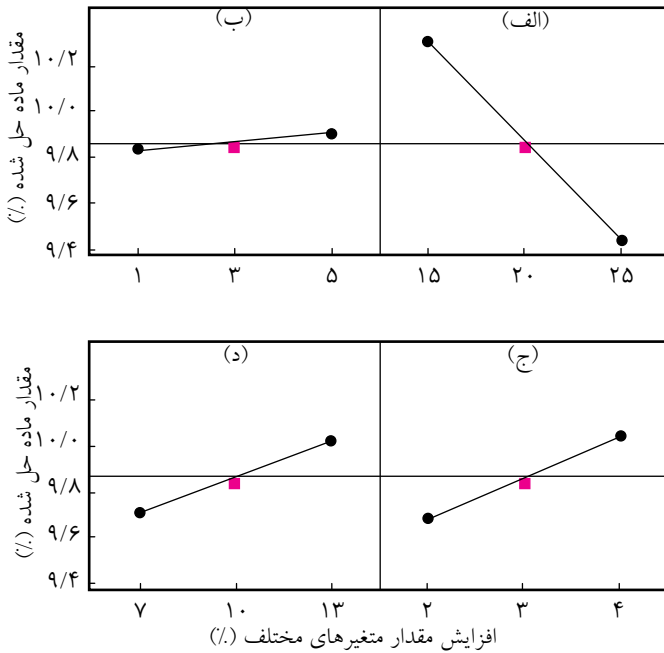
شکل ۴- تصاویر SEM از نمونه‌های آزمونی: (الف) و (ب) T4، (ج) و (د) T11.

جدول ۲- مقادیر مختلف خواص مکانیکی نانوکامپوزیت هیبرید.

نمونه	استحکام کششی (MPa)	مدول کشسانی (MPa)	نمونه	استحکام کششی (MPa)	مدول کشسانی (MPa)
T1	۴۳/۵±۱/۶۶	۳۲۴۹/۲±۹۱۹/۱۶	T11	۵۸/۵±۱۲/۵۱	۲۶۳۳/۲±۵۱۷/۶۷
T2	۳۸/۹±۲/۸۲	۲۴۲۴/۴±۶۸/۶۶	T12	۴۵/۸±۳/۳۹	۲۴۴۰/۵±۱۰۹۰/۹۹
T3	۴۳/۷±۰/۴۹	۳۹۶۷/۳±۶۶۵/۸۱	T13	۴۶/۵±۱۵/۸۸	۳۳۸۲/۱±۴۴۵/۶۸
T4	۲۹/۸±۱۲/۲۳	۲۰۹۱/۸±۱۳۰۹/۳۵	T14	۶۳/۷±۰/۴۹	۳۳۴۶/۹±۶۶۵/۸۱
T5	۴۶/۴±۲/۸۲	۲۴۱۹/۱±۶۸/۶۶	T15	۲۶/۳±۱۵/۸۸	۳۰۹۰/۳±۴۴۵/۶۸
T6	۴۵/۸±۱/۶۶	۳۸۷۸/۹±۹۱۹/۱۶	T16	۴۷/۵±۳/۳۹	۲۵۴۴/۹±۱۰۹۰/۹۹
T7	۶۰/۹±۱۲/۵۱	۳۹۳۳/۱±۵۱۷/۶۷	T17	۲۷/۷±۱۲/۲۳	۲۲۵۶/۸±۱۳۰۹/۳۵
T8	۶۳/۵±۱۲/۵۱	۴۹۳۹/۷±۳۲۰/۳۹	T18	۶۵/۱±۱۲/۵۱	۵۲۱۵/۴±۳۲۰/۳۹
T9	۴۵/۵±۱۳/۲۲	۲۹۸۸/۹±۱۹۷۷/۲۸	T19	۴۷/۵±۱۳/۷۸	۳۳۴۶/۳±۵۵۷/۶۲
T10	۴۶/۲±۱۳/۲۲	۳۰۸۸/۰±۱۹۷۷/۲۸	T20	۲۷/۱±۱۳/۷۸	۳۹۷۷/۲±۵۵۷/۶۲

جدول ۳- میانگین مقدار ماده حل شده نانوکامپوزیت هیبرید در آب.

نمونه	مقدار ماده حل شده (%)	نمونه	مقدار ماده حل شده (%)
T1	9/5±0/28	T11	9/9±0/91
T2	10/6±0/21	T12	9/9±0/91
T3	11/9±0/21	T13	9/4±0/35
T4	9/2±0/56	T14	9/7±0/21
T5	10/8±0/21	T15	9/6±0/35
T6	9/5±0/28	T16	9/9±0/91
T7	10/3±0/91	T17	9/0±0/56
T8	9/6±0/49	T18	9/2±0/49
T9	10/4±0/14	T19	9/2±0/35
T10	9/9±0/14	T20	9/2±0/35



شکل ۵- اثر عوامل متغیر بر مقدار ماده حل شده در آب: (الف) هیدروکسی آپاتیت، (ب) نانوالیاف سلولوز، (ج) غلظت پلیمر و (د) زمان فراصوت دهی.

هیدروکسی آپاتیت، مقدار ماده حل شده کاهش می‌یابد (شکل ۵). ابوالقاسمی و همکاران نیز نشان دادند، با افزودن نانوذرات معدنی، مقدار جذب رطوبت کاهش می‌یابد [۱۶]. احتمالاً به دلیل اینکه با افزایش مقدار نانوالیاف سلولوز و غلظت پلیمر، پیوندهای هیدروژنی بیشتری برای برقراری اتصال بین آب-نانوالیاف سلولوز و آب-پلیمر به وجود می‌آید. در نتیجه، آب بهتر و بیشتر پیوند برقرار می‌کند و باعث حل شدن مقدار بیشتری از فیلم‌ها می‌شود. ولی، این شرایط برای افزایش هیدروکسی آپاتیت صادق نیست. در این باره، معروف و همکاران نیز با بررسی خواص فیزیکوشیمیایی داربست کامپوزیتی کیتوسان-ژلاتین-هیدروکسی آپاتیت نشان دادند، مقدار جذب آب در مجاورت هیدروکسی آپاتیت کمتر است و با تغییر فاز سرامیکی از HA به بتاتری کلسیم فسفات مقدار جذب آب افزایش یافته است [۱۷].

نتیجه‌گیری

اثر افزودن نانوالیاف سلولوز به عنوان تقویت کننده و غلظت پلیمر بر خواص فیزیکی و مکانیکی هیبرید نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل- نانوالیاف سلولوز-هیدروکسی آپاتیت بررسی شد. نتایج نشان داد، با افزایش درصد نانوالیاف سلولوز، زمان فراصوت دهی و غلظت پلیمر

نشان می‌دهد. این نوع توزیع نامناسب و تجمع ذرات باعث کاهش اتصال میان نانوذرات و فاز پلیمری می‌شود که منجر به کاهش استحکام شده است. در نمونه T12 به دلیل اینکه زمان فراصوت دهی کمتر بود، بنابراین فرصت کافی برای پراکنش نانوذرات مهیا نبود. در نتیجه، باعث تجمع ذرات در بعضی نقاط شده است. طبق آنچه که در مراحل انجام کار مشاهده شد، در بعضی از نمونه‌ها با غلظت زیاد پلیمر، حباب‌های هوا فرصت کافی برای خروج نداشته‌اند. در نتیجه، حباب‌های هوا داخل فیلم پلیمری به دام افتاده و پس از تهیه فیلم‌ها فضای خالی داخل آنها به وجود آمده و باعث شکست در آن نقطه و کاهش استحکام شده است. این شرایط در شکل ۴-ب نیز دیده می‌شود که فضاهای خالی موجود در شکل حاکی از هوای محبوس شده درون فیلم پلیمری است. تصویر SEM گرفته شده از نمونه T11 پراکنش نسبتاً خوب نانوالیاف سلولوز، پلی وینیل الکل و نانوذرات هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد که از دلایل اصلی افزایش استحکام این نمونه است (شکل‌های ۴-ج و ۴-د).

خواص فیزیکی

جذب آب (مقدار ماده حل شده در آب)

آزمون جذب آب برای تعیین مقدار آب جذب شده یا مقدار ماده حل شده بر اثر جذب آب پس از ۲۴ h غوطه‌وری در آن، استفاده شد. مقادیر مختلف جذب آب نمونه‌ها در جدول ۳ آمده است. بررسی داده‌های حاصل نشان داد، با افزایش نانوالیاف سلولوز، زمان فراصوت دهی و غلظت پلیمر مقدار ماده حل شده افزایش می‌یابد. اما با افزودن مقدار

زیست سازگار و زیست تخریب پذیرند و مشکل زیست محیطی ندارند.

قدردانی

از ستاد ویژه توسعه نانو فناوری به دلیل حمایت مالی قدردانی می شود.

مراجع

- Jamshidi Kalajahi N., Ghanbarzadeh B., Dehghannya J., Entezami A.A., and Sowti Khyabani M., Plasticized Starch Based Bionanocomposites Containing Cellulose Nanowhiskers and Titanium Dioxide Nanoparticles: Study of Structure and Water Vapor Permeability, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 179-192, 2014.
- Sadat-Shojai M., *Hydroxyapatite: Inorganic Nanoparticles of Bone (Properties, Applications, and Preparation Methodologies)*, (Persian), Iranian Students Book Agency (ISBA), Tehran, Iran, 1-231, 2010.
- Yahyavi M., Khazaeian A., and Mashkour M., Investigation the Properties of Poly(vinyl alcohol) Nano-hydroxyapatite Composites, *Nanoscience and Nanotechnology Conference*, Isfahan, 2013.
- Roohani M., Ebrahimi G., Karimi A.N., Dufresne A., and Belghasem N., Preparation and Evaluation of Dynamic-Mechanical and Thermal Properties of Cellulose Nano-crystals/PVA Copolymers Nano-Composites, *J. Forest Wood Products*, **3**, 245-259, 2008.
- Pan Y., Xiong D., and Gao F., Viscoelastic Behavior of Nano-hydroxyapatite Reinforced Poly(vinyl alcohol) Gel Biocomposites as an Articular Cartilage, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1963-1969, 2007.
- Hatami A., Barikani M., and Seyedmohaghegh S.M., Cellulose Nanocrystalline, *J. Nanotechnol.*, **170**, 24-29, 2011.
- Yousefi H. and Mashkour M., Cellulose Nanocrystals, *J. Nanotechnol.*, **131**, 345-350, 2009.
- Miraki F., *Preparation of micro-crystalline Cellulose and Nanofiber Cellulose from Hemp Plant and Cotton Plants*, MSc Thesis, Golestan University, 2010.
- Moon R., Martini A., Nairn J., Simonsen J., and Youngblood J., Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites, *Chemistry*, **40**, 3941-3994, 2010.
- Almasi H., Ghanbarzadeh B., and Dehghannya J., Effect of Surface Modification by Oleic Acid on Physical Properties of Cellulose Nanofibers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 291-302, 2013.
- Javadpour J., Molazadeh S., Khavandi A., and Rezaie H., Investigation the Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol) Nano-hydroxyapatite Composites prepared by In Situ, *Sixth Congress of the Ceramic*, Isfahan, 15-16 May, 2008.
- Lu J., Wang T., and Drzal L., Preparation and Properties of Microfibrillated Cellulose Polyvinyl Alcohol Composite Materials, *Composites*, **39**, 738-746, 2008.
- He M., Chang Ch., Peng N., and Zhang L., Structure and Properties of Hydroxyapatite/Cellulose Nanocomposite Films, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 2512-2518, 2011.
- Udin A., Araki J., and Gotoh Y., Characterization of the Poly(vinyl alcohol)/Cellulose Whisker Gel Spun Fibers, *Composites*, **42**, 741-747, 2011.
- Gozalez J., Luduena L., Ponce A., and Alvarez V., Poly(vinyl alcohol)/Cellulose Nanowhiskers Nanocomposite Hydrogels for Potential Wound Dressings, *Mater. Sci. Eng., C*, **34**, 54-61, 2014.
- Abolghasemi Fakhri L., Ghanbarzadeh B., Dehghannya J., and Entezami A.A., The Effects of Montmorillonite and Cellulose Nanocrystals on Physical Properties of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Films, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 455-466, 2012.
- Maruf N., Karimaghaloo F., Dastjerdi E., Nazarian H., and Nujedehian H., The Physicochemical Properties of Chitosan-Gelatin-Hydroxyapatite Composite Scaffolds Prepared by Freeze Drying, *Dental J.*, **29**, 385-393, 2011.