

# Bioplastic Nanocomposites Based on Polybutylene Succinate Adipate (PBSA)/Aminosilane Modified Nonocrystalline Cellulose: Structural, Thermal and Physical Properties

Amin Hosseinipour<sup>1</sup>, Mehdi Haji Abdolrasouli<sup>1,2\*</sup>, Mohammad Ali Mirzaei<sup>3</sup>

1. Department of Oil and Gas Engineering, Faculty of Chemical Engineering, 2. Nanoscience and Nanotechnology Research Center, 3. Department of Engineering, Faculty of Mechanical Engineering; University of Hormozgan, P.O. Box 3995, Bandar Abbas, Iran

Received: 5 November 2021, accepted: 25 February 2022

## ABSTRACT

**Hypothesis:** Nanocrystalline cellulose (NCC) has received much attention to be used as nanofiller in bioplastics due to its biodegradability, renewability and fantastic mechanical properties. The well distribution of NCC is a key factor in determining the enhanced properties of bioplastics/NCC nanocomposites. Surface modification of NCC using aminosilanes can improve its dispersion in a polymer matrix.

**Methods:** N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane was used for surface modification of nanocrystalline cellulose (NCC) to improve its affinity to polybutylene succinate adipate (PBSA). PBSA-based nanocomposites, containing 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1 and 2 phr modified, NCC were prepared by solution mixing. The structural, thermal and physical properties of the prepared samples were characterized using FTIR, RMS, SEM, TGA, DSC and water absorption techniques.

**Findings:** The chemical modification of NCC was confirmed by FTIR, TGA and EDX. Linear viscoelastic measurements show that the incorporation of NCC in PBSA resulted in a non-terminal behavior and viscosity up-turn in the low frequency range, which are pronounced in high loadings of NCCs. The enhanced affinity of NCC toward PBSA, obtained by surface modification, resulted in hydrodynamic interactions between them, leading to the formation of a 3D network structure in the matrix. The SEM results showed well distribution of modified NCC in the PBSA matrix. The TGA results showed that the thermal stability of PBSA increases in the presence of silane-modified NCC. This can be attributed to the interactions formed between the components of nanocomposite, needing higher energy for thermal degradation. Study on DCS results indicated that the crystallization temperature of the nanocomposites containing modified NCC increases as a consequence of well distributed modified NCC. The water absorption results demonstrated that the water uptake of the samples containing modified NCC increases as compared to virgin PBSA.

### Keywords:

polybutylene succinate adipate, nanocrystalline cellulose, surface modification, melt viscoelastic and thermal properties, water absorption.

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [abdorrasouli@hormozgan.ac.ir](mailto:abdorrasouli@hormozgan.ac.ir)

### Please cite this article using:

Hosseinipour A., Abdolrasouli M., Mirzaei M.A., Bioplastic Nanocomposites Based on Polybutylene Succinate Adipate (PBSA)/Aminosilane Modified Nonocrystalline Cellulose: Structural, Thermal and Physical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 499-516, 2022.

# نانوکامپوزیت زیست‌پلاستیک بر پایه پلی‌بوتیلن سوکسینات آدیپات-سلولوز نانوبلوری اصلاح‌شده با آمینوسیلان: خواص ساختاری، گرمایی و فیزیکی

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و چهارم، شماره ۵

صفحه ۵۱۶-۴۹۹، ۱۴۰۰

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2021.2976.

امین حسینی پور<sup>۱</sup>، مهدی حاجی عبدالرسولی<sup>۱\*</sup>، محمدعلی میرزایی<sup>۳</sup>

هرمزگان، بندرعباس، دانشگاه هرمزگان، صندوق پستی ۳۹۹۵

۱- دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، ۲- هسته تحقیقاتی علوم و تکنولوژی نانو،

۳- دانشکده فنی و مهندسی، گروه مکانیک، ساخت تولید

دریافت: ۱۴۰۰/۸/۱۴، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۶

## چکیده

**فرضیه:** سلولوز نانوبلوری به دلیل زیست تخریب پذیری، تجدیدپذیری و خواص مکانیکی عالی به عنوان پرکننده در زیست‌پلاستیک‌ها بسیار مورد توجه است. پراکنش خوب سلولوز نانوبلوری عامل اساسی در تعیین خواص افزایش یافته نانوکامپوزیت‌های زیست‌پلاستیک سلولوز نانوبلوری است. از طرفی، اصلاح سطح سلولوز نانوبلوری با استفاده از آمینوسیلان‌ها می‌تواند پراکنش آن را در ماتریس پلیمری بهبود بخشد.

**روش‌ها:** سطح سلولوز نانوبلوری با ترکیب سیلانی N-(۲-آمینواتیل)-۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان، به منظور بهبود میل ترکیبی آن به پلی‌بوتیلن سوکسینات آدیپات اصلاح شد. نمونه‌های نانوکامپوزیتی پلی‌بوتیلن سوکسینات آدیپات (PBSA) دارای مقادیر مختلف ۰، ۱/۳، ۰/۳، ۰/۵، ۱ و ۲ phr سلولوز نانوبلوری اصلاح‌شده با روش اختلاط محلولی تهیه شدند. خواص ساختاری، گرمایی و فیزیکی نمونه‌های تهیه‌شده با آزمون‌های طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، گرماوزن‌سنجی (TGA)، گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و جذب آب شناسایی شد.

**یافته‌ها:** اصلاح شیمیایی سطح سلولوز نانوبلوری با آزمون‌های FTIR، TGA و EDX تأیید شد. اندازه‌گیری‌های گران‌روکشسانی خطی نشان داد، وارد کردن سلولوز نانوبلوری در PBSA به رفتار غیرپایانی و افزایش گران‌روی در محدوده بسامدهای کم منجر شد که در بارگذاری‌های زیاد سلولوز نانوبلوری مشخص می‌شود. افزایش تمایل نانوذره اصلاح‌شده به PBSA به ایجاد برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی بین پرکننده-ماتریس و تشکیل ساختار سه‌بعدی در ماتریس پلیمر منجر شد. عکس‌های SEM، پراکنش خوب نانوذره اصلاح‌شده را در ماتریس پلیمر نشان داد. نتایج TGA نشان داد، پایداری گرمایی PBSA با سلولوز نانوبلوری اصلاح‌شده با سیلان افزایش یافت. این را می‌توان به برهم‌کنش ایجادشده بین اجزای نانوکامپوزیت نسبت داد که به انرژی بیشتر برای تخریب گرمایی نیاز دارند. نتایج DSC نیز نشان داد، وجود نانوبلورهای سلولوزی به افزایش دمای بلورش در پلی‌بوتیلن سوکسینات دارای نانوذرات اصلاح‌شده منجر می‌شود. جذب آب در نمونه‌ها با زمان، تا رسیدن به حد تعادلی، افزایش یافت. افزایش مقدار نانوذره در ماتریس پلیمر باعث افزایش جذب آب شد.

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[abdorrasouli@hormozgan.ac.ir](mailto:abdorrasouli@hormozgan.ac.ir)

## واژه‌های کلیدی

پلی‌بوتیلن سوکسینات آدیپات،

سطحی،

سلولوز نانوبلوری،

اصلاح خواص گران‌روکشسانی،

جذب آب

## مقدمه

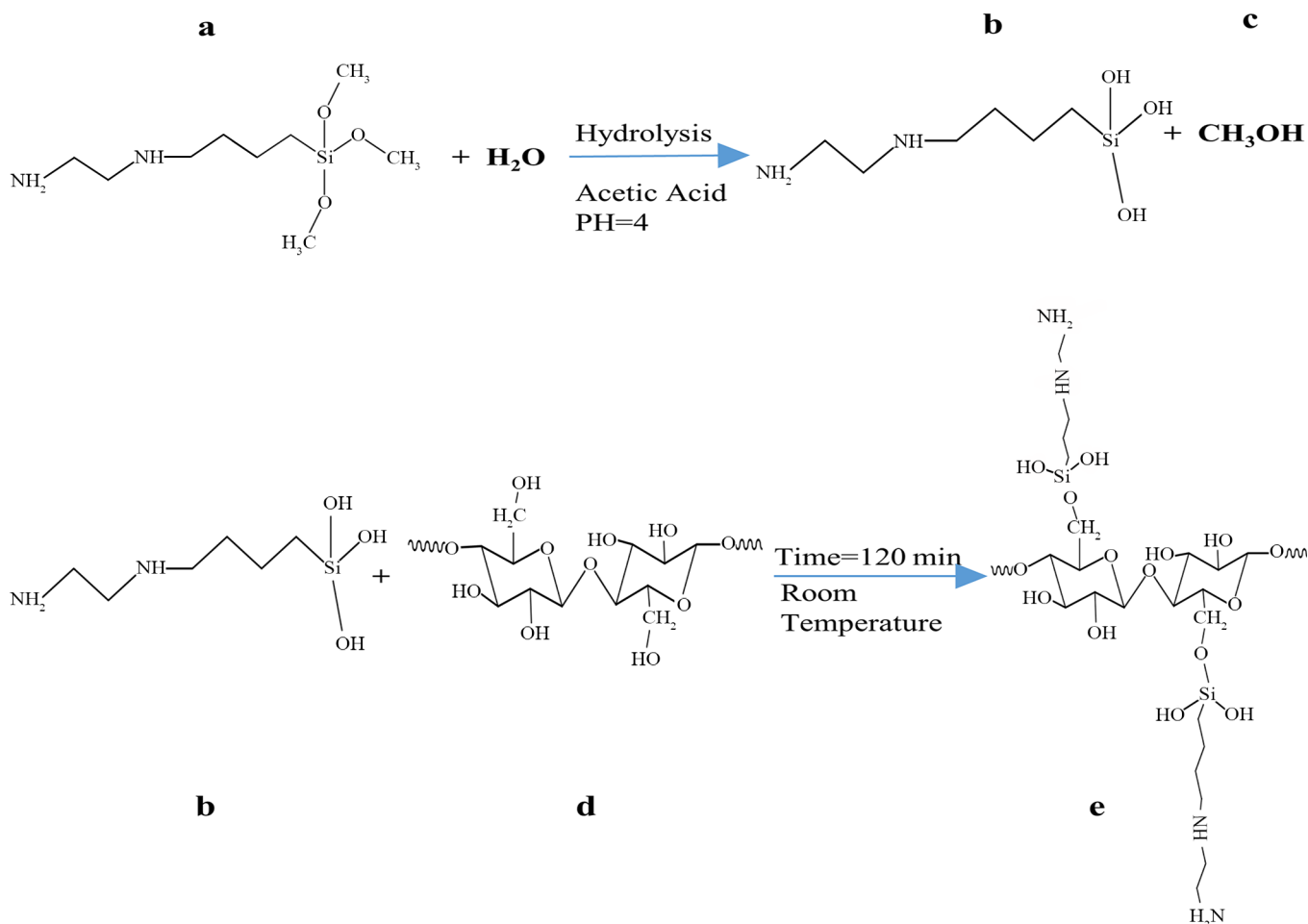
استفاده بی رویه از پلیمرهای پایه نفتی و تجزیه ناپذیر به دلیل ایجاد آلودگی بسیار زیاد در محیط زیست، توجه پژوهشگران را به پلی ساکاریدهای مانند سلولوز، نشاسته و چیتین جلب کرده است. تجدیدپذیری، دسترس پذیری و زیست تخریب پذیری از عوامل علاقه مندی پژوهشگران به این مواد است [۱،۲]. سلولوز از فراوان ترین پلی ساکاریدهایی است که در میان گیاهان، حیوانات و حتی موجودات زنده کوچک مانند باکتری، جلبک و قارچ ها وجود دارد [۳]. سلولوز نانوبلوری (NCC) از آب کافت اسیدی سلولوز به دست می آید و خواص ذاتی بسیار جالبی مانند ابعاد نانومقیاس، سطح تماس بزرگ ( $150-300 \text{ m}^2/\text{g}$ )، چگالی کم ( $1/6 \text{ kg/m}^3$ )، سفتی ( $150 \text{ GPa}$ ) و استحکام زیاد ( $10 \text{ GPa}$ ) دارد [۴-۶]. همچنین، این نانوذرات به راحتی می توانند اصلاح شیمیایی شوند [۷،۸]. این ویژگی ها اهمیت استفاده از NCC به عنوان عامل پرکننده و تقویت کننده را برای زیست پلاستیک هایی مانند پلی لاکتید، پلی بوتیلن سوکسینات، پلی کاپرولاکتون و پلی هیدروکسی بوتیرات هیدروکسی والرات نشان می دهد [۹-۱۳].

این نکته شناخته شده است که خواص نهایی در نانوکامپوزیت های پلیمری به مقدار توزیع و پراکنش پرکننده در ماتریس پلیمر وابستگی شایان توجهی دارد. توزیع و پراکنش مناسب نانوذره ها مانند NCC، حتی در مقادیر کم، به بهبود خواص مکانیکی، نوری، عبورناپذیری و پایداری گرمایی منجر می شود. در نتیجه فراهم کردن شرایط توزیع مناسب نانوذره در ماتریس پلیمر عامل اساسی در ساخت نانوکامپوزیت های پلیمری با خواص بهبود یافته است [۱۷-۱۴]. NCC ماهیت به شدت آب دوست دارد و به دلیل وجود گروه های فراوان هیدروکسیل روی سطح آن مستعد تشکیل برهم کنش های هیدروژنی درون یا بین مولکولی است [۱۸،۱۹]. این موضوع باعث می شود، NCC در ماتریس پلیمرهای غیرقطبی با خوشه ای شدن، توزیع و پراکنش ناهمگن یابد و در نتیجه امکان ایجاد خواص بهینه را در نانوکامپوزیت نداشته باشد [۲۰،۶]. برای بهبود پراکنش NCC در ماتریس پلیمر می توان با استفاده از واکنش دادن ترکیبات جفت کننده با گروه های هیدروکسیل NCC، سطح آن را اصلاح شیمیایی کرد و مقدار آب گریزی سطوح را افزایش داد [۲۱،۲۲]. سیلان ها از مؤثرترین و پرمصرف ترین عوامل جفت کننده هستند که در مقایسه با سایر جفت کننده های جایگزین و مشابه، از برتری هایی مانند تولید تجاری در مقیاس های زیاد برخوردارند [۲۳]. جفت کننده سیلانی از یک سو شامل گروه های آلکوکسی سیلان هستند که قابلیت واکنش با سطوح غنی از گروه های هیدروکسی را دارند و از سوی دیگر با داشتن گروه های عاملی با قابلیت تنظیم و

شکل پذیری، می توانند برهم کنش مناسب با ماتریس پلیمر داشته باشند. در نتیجه جفت کننده های سیلانی امکان چسبندگی بین عامل تقویت کننده-پرکننده با ماتریس پلیمری را افزایش می دهند [۲۴-۲۶]. آمینواتیل آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (AEAPTMS) یکی از جفت کننده هاست که برای اصلاح سطح NCC به کار می رود. پیوند شیمیایی AEAPTMS روی سطح NCC (طرح ۱) شامل سه مرحله است: (۱) آب کافت گروه آلکوکسی سیلان در مجاورت آب و ایجاد سیلانول، (۲) فراخوان گروه های سیلانولی به سطح غنی از گروه هیدروکسیل NCC از راه پیوند هیدروژنی سیلانول و گروه هیدروکسیل سلولوز و (۳) واکنش شیمیایی تراکمی که به ایجاد پل های سیلوکسانی (Si-O-Si) و پیوند خوردن به سطح NCC از راه Si-O-C منجر می شود [۲۷-۲۹].

پلی بوتیلن سوکسینات (PBS) پلی استر آلیفاتیکی زیست تخریب پذیر بوده که گونه های مختلفی از آن به لحاظ تجاری در دسترس هستند و خواص مکانیکی آن شبیه به پلی اولفین های هم رده است. پلی بوتیلن سوکسینات آدیپات (PBSA) یکی از کوپلیمرهای پلی بوتیلن سوکسینات است که به دلیل فرایندپذیری مذاب بسیار عالی، می تواند با روش های اکستروژن، گرمایشکله دهی، فیلم دمشی و قالب گیری تزریقی برای تولید محصولات با کاربردهای مختلف استفاده شود [۳۱،۳۰]. از کاربردهای مهم PBS استفاده از آن به صورت فیلم در کشاورزی، مالچ و بسته بندی است [۳۳،۳۲]. با وجود خواص جالب PBSA، استفاده از آن در کاربردهای عمومی به دلیل انعطاف پذیری زیاد، مقاومت کم در برابر عبورپذیری گاز و قیمت زیاد، در مقایسه با سایر پلاستیک ها غیرزیستی و زیستی، همچنان محدود است [۳۵،۳۴]. بر این اساس استفاده از نانوذرات به عنوان پرکننده در PBSA به عنوان راه حل جبران محدودیت ها پیشنهاد می شود [۳۶].

Li و همکاران [۳۶] نانوکامپوزیت های بر پایه PBS دارای NCC اصلاح نشده را با روش محلولی انعقادی تهیه و شناسایی کردند. نتایج نشان داد، با ۱٪ وزنی نانوذره، در آزمون گرانروکشسانی مذاب خطی رفتار غیرپایانی دیده شد. Zhang و Zhang [۳۷] نانوکامپوزیت های بر پایه PBSA دارای مقادیر مختلف NCC در مجاورت فتالیک انیدرید، به عنوان سازگارکننده، را با روش اختلاط مذاب تهیه و شناسایی کردند. نتایج نشان داد، وجود سازگارکننده به توزیع یکنواخت نانوذره در ماتریس پلیمر و افزایش استحکام کششی و مدول کشسانی منجر شد. همچنین، وجود فتالیک انیدرید پایداری گرمایی نمونه های نانوکامپوزیتی را افزایش و مقدار جذب آب آن ها را کاهش داد. Li و Qiu [۳۸] اثر NCC، در مقادیر بارگذاری کم، را بر بلورش PBSA بررسی کردند. نتایج نشان داد، NCC به عنوان عامل



طرح ۱- اصلاح سلولوز نانوبلوری (NCC) با عامل جفت کننده سیلانی: (a) آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (AEAPTMS)، (b) سیلانول، (c) متانول، (d) NCC و (e) NCC اصلاح شده (MNCC).

Scheme 1. Modification of nanocrystalline cellulose (NCC) with using silane coupling agent: (a) aminopropyltrimethoxysilane (AEAPTMS), (b) silanol, (c) methanol, (d) NCC, and (e) modified NCC (MNCC).

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، از یک پلی بوتیلن سوکسینات آدیپات (PBSA) پایه زیستی با نام تجاری BioPBS TM FD92PM و قابلیت تماس با مواد غذایی به عنوان ماتریس استفاده شد. این پلیمر محصول تجاری مشترک دو شرکت PTT Global Chemical Public Company (PTTGC) و Mitsubishi Chemical Corporation (MCC) با سرعت جریان مذاب (MFR) ۴/۱۰ g min و چگالی ۱/۲۵ g/cm<sup>3</sup> بود. پودر سلولوز نانوبلوری (NCC) از شرکت نانونین پلیمر (گرگان-ایران) خریداری شد. ۳-(۲-آمینواتیل) آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (AEAPTMS)،

هسته زای مؤثر، دمای بلورش را افزایش می دهد.

تا آنجا که بررسی ها نشان می دهد، تاکنون مطالعاتی در خصوص تعیین مشخصه زیست پلاستیک PBSA دارای NCC اصلاح شده با گروه های سیلانی انجام نشده است. در پژوهش حاضر، ابتدا NCC با استفاده از جفت کننده سیلانی ۳-(۲-آمینواتیل) آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (AEAPTMS) اصلاح شد تا آب گریزی سطح تماس آن افزایش یابد. سپس، نانوکامپوزیت های بر پایه PBSA دارای مقادیرهای مختلف NCC اصلاح شده با روش اختلاط محلولی به کمک امواج فراصوت تهیه شدند. با استفاده از بررسی های رئولوژیکی و نیز عکس برداری، پراکنش نانوذره ها در ماتریس پلیمر ارزیابی و نیز خواص بلورینگی، پایداری گرمایی و جذب آب نمونه ها مطالعه شد.

جدول ۱- کد و ترکیب وزنی نمونه‌های تهیه شده.

Table 1. Codes and compositions of the prepared samples.

Sample	Code	Composition
PBSA/MNCC	PBSA 0.1 MNCC	100 / 0.1
	PBSA 0.3 MNCC	100 / 0.3
	PBSA 0.5 MNCC	100 / 0.5
	PBSA 1 MNCC	100 / 1
	PBSA 2 MNCC	100 / 2

در ۱۴۰°C انجام شد. برای تعیین ناحیه گران‌روکشسان مذاب خطی، آزمون‌های پویش دامنه کرنش با تعیین مدول ذخیره برحسب کرنش در بسامد ثابت ۱ s<sup>-1</sup> انجام شد. طبق نتایج، رفتار گران‌روکشسان مذاب خطی نمونه‌ها با پویش بسامد در تغییر شکل برشی کوچک (کرنش ۱٪) بررسی شد.

آزمون جذب آب برای بررسی مقاومت نانوکامپوزیت در برابر نفوذ آب مطابق استاندارد ASTM D570-81 انجام شد. نمونه‌ها، پیش از اینکه درون آب مقطر در دمای محیط غوطه‌ور شوند، در دمای ۶۰°C درون گرم‌خانه خشک شدند تا به وزن ثابت برسند. در بازه‌های زمانی مشخص نمونه‌ها از آب خارج و وزن شدند. میانگین وزنی سه قطعه از هر نمونه ثبت شد. درصد افزایش وزن به واسطه جذب رطوبت در هر زمان (Q<sub>t</sub>) از معادله (۲) محاسبه شد:

$$Q_t(\%) = \frac{W_w - W_d}{W_d} \quad (2)$$

در این معادله، W<sub>w</sub> و W<sub>d</sub> به ترتیب وزن‌های اولیه نمونه خشک و تر هستند.

## روش‌ها

### اصلاح نانوذرات

اصلاح NCC با محلول آبی دارای ۰/۵٪ وزنی جفت‌کننده سیلانی (AEAPTMS) انجام شد. محلول آبی مدنظر با افزودن ترکیب سیلانی به مخلوط ۸۰/۲۰ آب-اتانول تحت اختلاط با همزن مغناطیسی تهیه شد. از استیک اسید برای اسیدی کردن محلول آبی تا محدوده pH برابر ۳-۵/۴ استفاده شد. سپس، NCC به محلول اضافه شده و به مدت ۵ min برای جلوگیری از کلوخه شدن و تولید تعلیق همگن در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. مخلوط به مدت ۲ h در دمای محیط نگه داشته شد. سپس، NCC به کمک مرکزگریزی در دور ۴۰۰۰ rpm با آب مقطر شسته شد تا سیلان اضافی از آن

استیک اسید و دی‌متیل فرمالدهید (DMF) از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شدند.

## دستگاه‌ها

برای آزمون طیف‌نمایی زیرقرمز فوری (FTIR)، در حالت جذب در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> تا ۴۰۰ cm<sup>-1</sup> از طیف‌سنج Perki-Elmer مدل nElmer Spectrum ساخت آمریکا استفاده شد. تجزیه عنصری NCC اصلاح شده و اصلاح نشده، تعیین ترکیب درصد شیمیایی و تغییرات آن پس از اصلاح شیمیایی با پراش سنج پرتو X (EDX) متصل به میکروسکوپ الکترونی پویشی عبوری (FE-SEM) انجام شد. میکروسکوپ الکترونی پویشی عبوری (FESEM) مدل Tescan Mira 3 ساخت جمهوری چک برای عکس‌برداری نمونه‌ها به کار گرفته شد. از ولتاژ شتابی ۲۰ kV برای کاهش برهم‌کنش‌های حجمی و در نتیجه بهبود بزرگ‌نمایی فضایی استفاده شد. برای عکس‌برداری، سطح نمونه‌های شکسته شده درون نیتروژن مایع، با طلا پوشش‌دهی شد.

گرم‌اوزن سنج پویشی تفاضلی Mettler Toledo TGA/DSC1 ساخت سوئیس برای بررسی خواص گرمایی PBSA و نمونه‌های PBSA دارای NCC اصلاح شده به کار گرفته شد. این آزمون، در جو نیتروژن از دمای محیط تا ۲۰۰°C با حداکثر سرعت گرمادهی انجام شد. برای حذف تاریخچه گرمایی، نمونه‌ها به مدت ۵ min در این دما نگه داشته شده و در ادامه با سرعت ۱۰°C/min تا ۲۰°C سرد شدند. سپس، نمونه‌ها با گرمایش دوباره از ۲۰°C تا ۲۰۰°C با سرعت ۱۰°C/min گرمادهی شدند. درصد بلورینگی (X<sub>c</sub>) به کمک داده‌های DSC برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی از معادله (۱) محاسبه شد:

$$X_c = \frac{\Delta H}{(1 - \phi)\Delta H_{100}} \quad (1)$$

در این معادله، ΔH آنتالپی ذوب، φ ترکیب درصد وزنی NCC و ΔH<sub>100</sub> آنتالپی ذوب PBSA، ۱۰۰٪ بلوری بوده که برابر ۱۱۶/۹ J/g است [۳۵].

آزمون DSC روی NCC اصلاح شده و اصلاح نشده و نیز نمونه‌های نانوکامپوزیتی انجام شد. بدین منظور، حدود ۱۰ mg از نمونه‌های مدنظر در جو نیتروژن از دمای محیط تا ۶۰۰°C با سرعت ۱۰°C/min گرمادهی شدند.

رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها با طیف‌سنج مکانیکی رئومتر مدل RMS 301 ساخت اتریش انجام شد. همه اندازه‌گیری‌ها با استفاده از یک افزونه شامل صفحه‌های موازی با قطر ۲۵ mm و فاصله ۱ mm بین صفحه‌ها

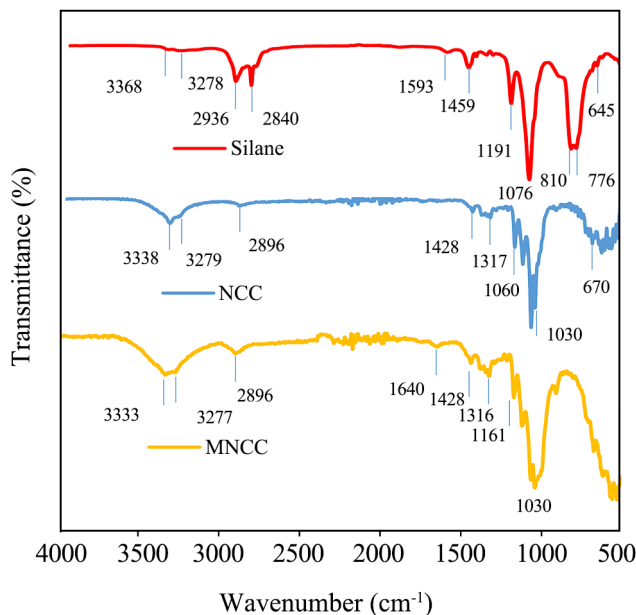
## نتایج و بحث

### شناسایی سلولوز نانوبلوری اصلاح شده

#### طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه

شکل ۱ به ترتیب طیف FTIR ترکیب سیلانی (AEAPTMS) و NCC اصلاح نشده و اصلاح شده را نشان می‌دهد. پیک‌های متناظر این طیف نیز در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که از نتایج شکل ۱ و جدول ۲ پیداست، ترکیب سیلانی پیک جذبی قوی را در محدوده  $1076\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که به ارتعاش کششی پیوند  $\text{Si-O-CH}_3$  مربوط است. پیک جذبی ظاهر شده در محدوده  $1459\text{ cm}^{-1}$  و  $1593\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش خمشی پیوندهای  $\text{-NH}$  و  $\text{-NH}_2$  مربوط است. ارتعاش خمشی خارج از صفحه پیوند N-H در  $776\text{ cm}^{-1}$  و  $810\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شدند [۳۹]. پیک پهن در محدوده  $3278\text{ cm}^{-1}$  و  $3368\text{ cm}^{-1}$  و پیک در محدوده  $2936\text{ cm}^{-1}$  و  $2840\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش کششی پیوند N-H و  $\text{C-H}$  مربوط است. پیک پهن در محدوده  $2896\text{ cm}^{-1}$  و  $2936\text{ cm}^{-1}$  و پیک در محدوده  $1428\text{ cm}^{-1}$  و  $1317\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C-H}$  و  $\text{C-O}$  مربوط است. پیک پهن در محدوده  $1030\text{ cm}^{-1}$  و  $1076\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C-H}$  و  $\text{C-O}$  مربوط است. پیک پهن در محدوده  $1030\text{ cm}^{-1}$  و  $1076\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C-H}$  و  $\text{C-O}$  مربوط است. پیک پهن در محدوده  $1030\text{ cm}^{-1}$  و  $1076\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C-H}$  و  $\text{C-O}$  مربوط است.

برای نمونه NCC اصلاح شده یک پیک جذبی اضافی در محدوده  $1640\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که حاکی از آمین‌دار شدن NCC و واکنش نانوبلور با ترکیب ۳-آمینوپروپیل تری‌متوکسی سیلان است. جابه‌جایی این پیک مشخصه آمینی از محدوده  $1595\text{ cm}^{-1}$  به  $1640\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند ناشی از برقراری پیوند هیدروژنی میان گروه آمینوسیلان با گروه‌های هیدروکسیل NCC باشد. پیک‌های قوی ظاهر شده در محدوده  $1030\text{ cm}^{-1}$  تا  $1200\text{ cm}^{-1}$  برای نمونه‌های NCC اصلاح نشده امکان تشخیص پیوندهای  $\text{Si-O-Si}$  و  $\text{Si-O-C}$  را مشکل می‌سازد. شدت پیک  $1030\text{ cm}^{-1}$  در نمونه اصلاح شده که با ارتعاش کششی  $\text{Si-O-Si}$  و  $\text{C-O}$  سلولوز هم‌پوشانی دارد، پس از اصلاح شیمیایی افزایش یافته است. این موضوع تأیید دیگری برای وجود سیلیسیم در ساختار نانوذره اصلاح شده است. همچنین، شدت پیک ظاهر شده در محدوده  $3200\text{ cm}^{-1}$  تا  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های OH نانوذره اصلاح شده، افزایش یافته است که نشان‌دهنده وجود



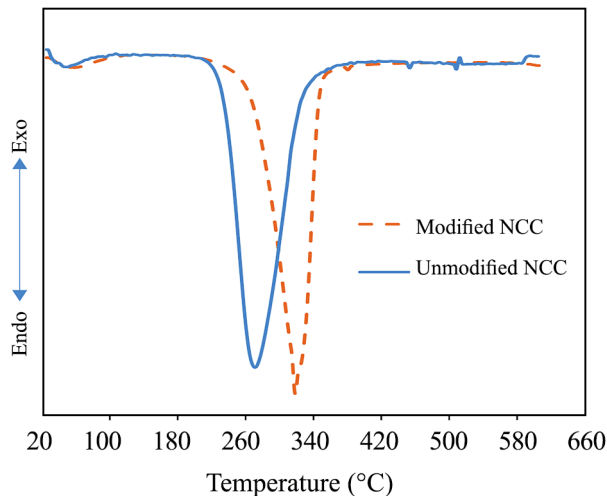
شکل ۱- طیف‌های FTIR جفت‌کننده سیلانی و سلولوز نانوبلوری اصلاح شده و اصلاح نشده با سیلان (NCC و MNCC).

Fig. 1. FTIR spectra of silane agent and silane-modified nanocrystalline cellulose (MNCC) and unmodified NCC.

خارج شود. از آنجا که PBSA در DMF حل پذیر است، محیطی آبی NCC به DMF تغییر یافت. بدین منظور DMF به تعلیقه آبی اصلاح شده اضافه شده و آب با روش تقطیر در خلأ حذف شد. این روش به دلیل بیشتر بودن دمای جوش DMF نسبت به آب امکان پذیر است. NCC اصلاح شده و اصلاح نشده به ترتیب با شناسه MNCC و NCC نام‌گذاری شدند.

#### تهیه نانوکامپوزیت

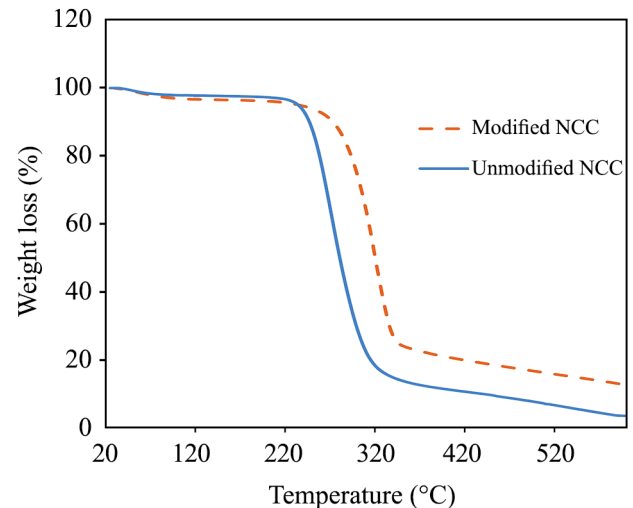
برای ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیتی از روش اختلاط محلولی استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا ۱۰ g از PBSA در ۱۰۰ mL DMF به کمک همزن مغناطیسی حل شد. در ادامه، تعلیقه NCC-DMF با در نظر گرفتن مقدارهای وزنی مختلف ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۱ و ۲ قسمت MNCC به ازای ۱۰۰ قسمت پلیمر (phr) به محلول آماده شده از PBSA اضافه شده و اختلاط به مدت ۱۰ min با همزن فراصوتی انجام شد. در جدول ۱ کد و جزئیات ترکیب وزنی نمونه‌های تهیه شده آمده است. مخلوط تهیه شده درون ظرف شیشه‌ای ریخته و برای تبخیر حلال درون گرم‌خانه در دمای  $80^\circ\text{C}$  قرار گرفت تا در نهایت فیلم نازکی حاصل شود.



شکل ۳- دمانگاشت‌های DTGA سلولوز نانوبلوری (NCC) اصلاح شده و اصلاح نشده در جو نیتروژن با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Fig. 3. DTGA Thermograms of modified and unmodified nanocrystalline cellulose (NCC) under nitrogen at  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

گرمایوزن سنجی (TGA) بررسی شد. نتایج TGA کاهش وزن نمونه برحسب دما را نشان می‌دهد، در حالی که DTGA به‌عنوان مشتق اول نمودار TGA مقدار کاهش وزن برحسب دما را بیان می‌کند. پیک دمانگاشت DTGA به‌عنوان دمای تجزیه گرمایی می‌تواند معیاری از پایداری گرمایی مواد مختلف باشد. رفتار پایداری گرمایی NCC اصلاح شده در مقایسه با ترکیب اصلاح نشده با آزمون TGA در جو نیتروژن و با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بررسی شد که نتایج آن در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. مقادیر مشخصه تجزیه گرمایی



شکل ۲- دمانگاشت‌های TGA سلولوز نانوبلوری (NCC) اصلاح شده و اصلاح نشده در جو نیتروژن با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Fig. 2. TGA Thermograms of modified and unmodified nanocrystalline cellulose (NCC) under nitrogen at  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

گروه‌های سیلانولی روی سطح نانوذره و ناشی از اجزای سیلوکسانی و سیلانولی مشتق شده طی فرایند تراکم اسیدی ترکیب سیلانی است [۴۳]. تفاوت طیف FTIR ترکیب سیلانی، نانوذره اصلاح شده و اصلاح نشده به‌وضوح نشان می‌دهد، گروه‌های عاملی مدنظر به‌خوبی روی سطح NCC قرار گرفته‌اند.

#### آزمون گرمایوزن سنجی

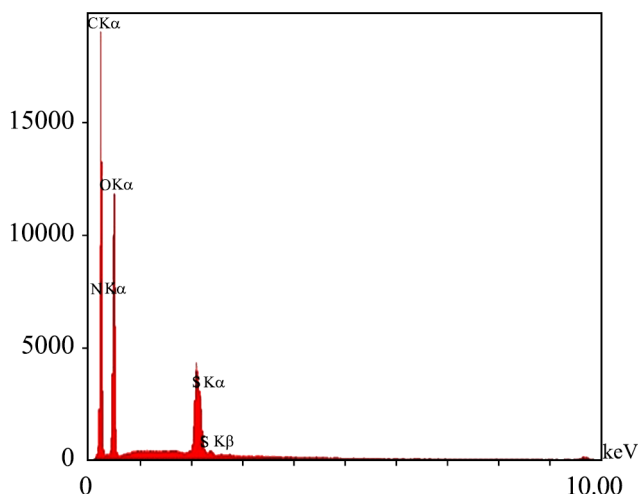
پایداری گرمایی NCC اصلاح شده و اصلاح نشده با آزمون

جدول ۲- نتایج TGA و DTGA سلولوز نانوبلوری (NCC) اصلاح شده و اصلاح نشده.

Table 2. The results of TGA and DTGA of modified and unmodified nanocrystalline cellulose (NCC).

Parameters	Unmodified NCC	Modified NCC
$T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	222	257
$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	337	356
$T_{10}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	246	273
$T_{50}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	281	320
$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	270	318
$MT_m$ (%)	36	47
Weight loss (%) from $150^{\circ}\text{C}$ to $350^{\circ}\text{C}$	83.56	72.13
Residual (wt.%) at $600^{\circ}\text{C}$	3.78	12.55

$T_i$ : initial temperature of thermal degradation;  $T_f$ : final temperature of thermal degradation;  $T_{10}$ : degradation temperature at 10% weight loss;  $T_{50}$ : degradation temperature at 50% weight loss,  $T_m$ : maximum thermal degradation rate (DTGA peak);  $MT_m$ : percentage of weight loss at  $T_m$



شکل ۵- طیف پاشنده انرژی پرتو X در NCC اصلاح‌نشده.

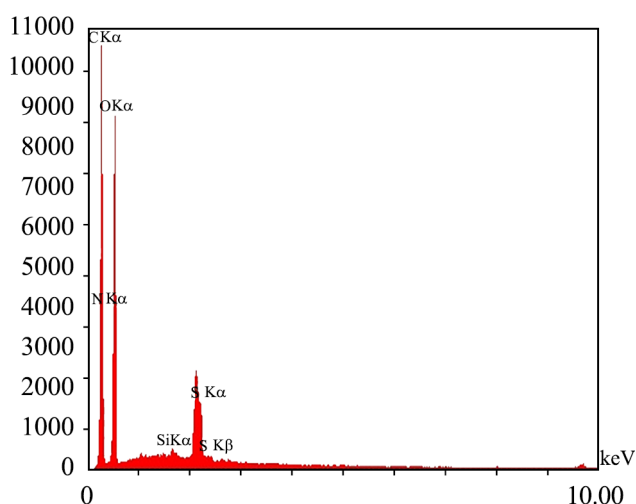
Fig. 5. Energy dispersive X-ray spectrum of unmodified NCC.

مقابله با تخریب مناطق بلوری داخلی ایجاد کند [۴۴]. حجیم شدن مولکول‌های سلولوز پس از اصلاح، با توجه به اینکه برای تجزیه، موجب جذب انرژی بیشتری می‌شود، می‌تواند یکی دیگر از دلایل افزایش پایداری گرمایی باشد. افزایش شایان توجه درصد وزنی ماده باقی‌مانده برای NCC اصلاح‌شده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  (۱۳٪ در مقایسه با حدود ۴٪ وزنی ماده باقی‌مانده در NCC اصلاح‌نشده) به گروه‌های سیلوکسی ارتباط دارد. دمای تخریب به گروه‌های عاملی متصل به سطح NCC وابستگی دارد. به‌طور کلی اتصال‌های عرضی شکل گرفته بین زنجیرهای پلیمری مانند سلولوز باعث افزایش پایداری گرمایی می‌شود.

جدول ۳- نتایج EDX سلولوز نانوبلوری اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده. Table 3. EDX results of modified and unmodified nanocrystalline cellulose (MNCC and NCC).

Samples	Element	Line	A%	W%
NCC	C	Ka	54.5	45.75
	N	Ka	1.07	1.02
	O	Ka	41.09	45.78
	S	Ka	3.34	7.46
MNCC	C	Ka	49.33	40.67
	N	Ka	1.8	1.73
	O	Ka	45.13	79.56
	Si	Ka	0.77	1.48
	S	Ka	2.98	6.55

NCC اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در جدول ۲ آمده است. کاهش وزن اولیه در دمای حدود  $100^{\circ}\text{C}$  ناشی از تبخیر آبی بوده که در وجود دارد. گرمایش بیشتر به تجزیه سلولوز و تبدیل آن به گاز منجر می‌شود. واکنش‌های تخریب گرمایی سلولوز در اثر گسست پیوندهای گلوکید شامل پیوندهای COO، COH و COC در اثر واکنش‌های آب‌زدایی، کربوکسی‌زدایی و کربونیل‌زدایی اتفاق می‌افتد. اصلاح NCC با ترکیب سیلانی به افزایش دمای تخریب گرمایی اولیه ( $T_i$ ) و نیز دمای ناظر به بیشترین مقدار تخریب ( $T_m$ ) منجر می‌شود. همان‌طور که از شکل‌های ۲ و ۳ و نیز جدول ۲ پیداست، دمای شروع تخریب گرمایی NCC اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده به ترتیب ۲۲۲ و  $257^{\circ}\text{C}$  است. عمده‌ترین مقدار تخریب برای NCC اصلاح‌نشده در محدوده دمایی  $222-327^{\circ}\text{C}$  با ۸۱٪ کاهش وزن است و برای NCC اصلاح‌شده در بازه دمایی  $257-356^{\circ}\text{C}$  با ۷۰٪ کاهش وزن است. داده‌های DTGA نشان می‌دهد، NCC اصلاح‌شده نسبت به نوع اصلاح‌نشده در دمای بیشتر (به مقدار  $48^{\circ}\text{C}$  بیشتر) دچار تخریب گرمایی می‌شود. خوان‌جان‌زاده و همکاران [۲۴]. نیز گزارش کرده‌اند، اصلاح سطحی NCC با جفت‌کننده ۳-آمینو پروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان، پیک DTGA را به مقدار  $10^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌دهد. افزایش پایداری گرمایی NCC اصلاح‌شده را می‌توان به برهم‌کشتن میان بلورهای سلولوز و ترکیب اصلاح‌کننده سیلانی نسبت داد. بدین ترتیب که گروه‌های سیلانی و مناطق بی‌شکل که قابلیت تخریب گرمایی آسانی دارند، روی سطوح مولکول توزیع و پراکنده می‌شوند و کربنی کردن این لایه می‌تواند نقش حفاظتی برای



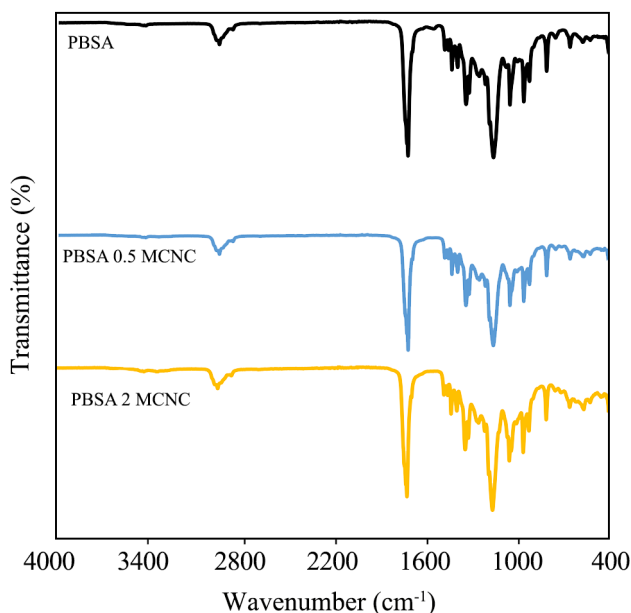
شکل ۴- طیف پاشنده انرژی پرتو X در NCC اصلاح‌شده (MNCC).

Fig. 4. Energy dispersive X-ray spectrum of modified nanocrystalline cellulose (MNCC).



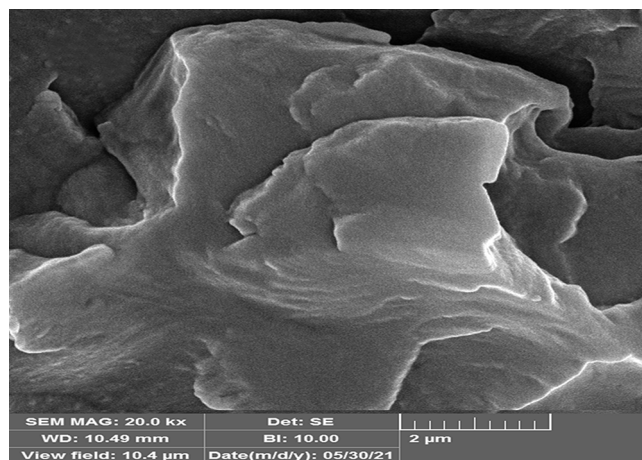
## تجزیه عنصری با EDX

تجزیه عنصری NCC اصلاح شده و اصلاح نشده با سامانه EDX متصل به میکروسکوپ الکترونی عبوری FE-SEM انجام شد که داده‌های حاصل در شکل‌های ۴ و ۵ و جدول ۳ آمده است. نتایج نشان می‌دهد، در NCC پس از اصلاح شیمیایی، درصد عناصر تغییر کرده و عناصر اضافی در NCC ایجاد می‌شود. الگوی EDX نانوبلور اصلاح نشده نشان داد، کربن و اکسیژن به همراه مقادیر اندکی گوگرد و نیتروژن از عناصر تشکیل دهنده آن هستند. وجود مقدار کم ناخالصی گوگرد در کنار عناصر اصلی کربن و اکسیژن ناشی از گروه‌های سولفاتی هستند که پس از آب‌کافت اسیدی الیاف‌های سلولوزی با استاده از سولفوریک اسید به‌هنگام فرایند تولید NCC در آن ایجاد شده و در طول دیالیز به‌طور کامل از نابلور حذف نشده است. الگوی EDX سلولوز نانوبلوری اصلاح شده نشان داد، علاوه بر عناصر اصلی کربن و اکسیژن و ناخالصی گوگرد، عناصری مانند نیتروژن و سیلیسیم، از عناصر تشکیل دهنده نمونه اصلاح شده با ترکیب پیوندی سیلانی، هستند. وجود نیتروژن (با مقادیر بیشتر نسبت به نمونه اصلاح نشده) و سیلیسیم نشان‌دهنده اصلاح شیمیایی موفق سطح NCC است.

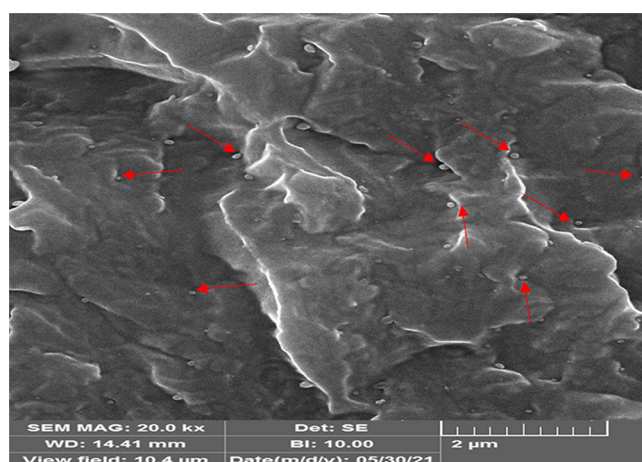


شکل ۷- طیف‌های FTIR پلی‌بوتیلن سوکسینات آدیپات (PBSA) و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PBSA دارای ۰/۵ و ۲ phr از NCC اصلاح شده.

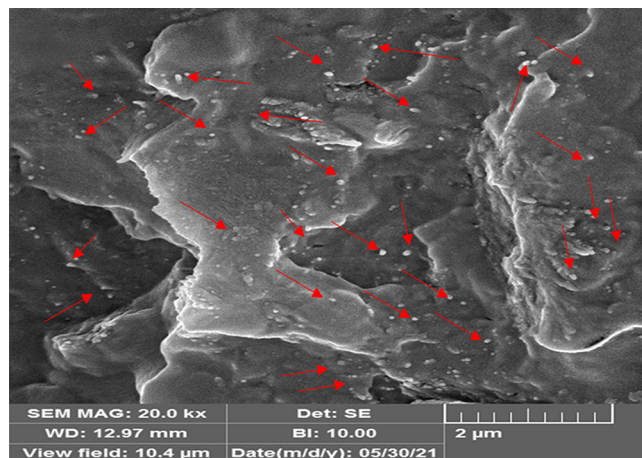
Fig. 7. FTIR spectra of virgin PBSA and PBSA based nanocomposites containing 0.5 phr and 2 phr modified NCC.



(a)



(b)



(c)

شکل ۶- عکس‌های SEM: PBSA بکر و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PBSA دارای NCC اصلاح شده (b) ۰/۵ phr و (c) ۲ phr.

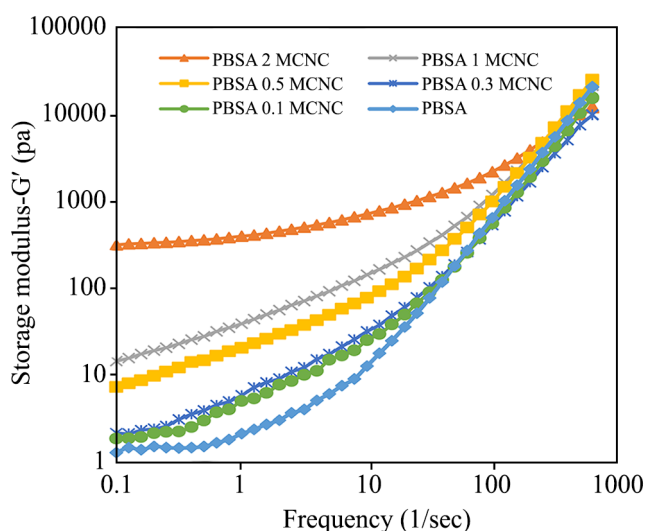
Fig. 6. SEM images of (a) virgin PBSA and PBSA based nanocomposites containing modified NCC (b) 0.5 phr and (c) 2 phr.

در شکل ۷ نشان داده شده است. به طور کلی پیک ظاهر شده در  $1712 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه پرنشده از PBSA به ارتعاش کششی گروه  $\text{C=O}$  مربوط است که این پیک در نمونه‌های نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات اصلاح شده به  $1714 \text{ cm}^{-1}$  جابه‌جا شده است. این جابه‌جایی در پیک مربوطه به گروه کربونیل در PBSA می‌تواند ناشی از برهم‌کنش‌های هیدروژنی میان گروه‌های عاملی زنجیر پلیمر و نانوذرات باشد.

### بررسی رئولوژیکی

استفاده از ابزار رئولوژی برای شناسایی ریزساختار در نانوکامپوزیت‌های پلیمری بسیار مفید است، زیرا پارامترهای رئولوژیکی نسبت به مقدار توزیع نانوذرات در ماتریس پلیمر بسیار حساس هستند [۴۵،۴۶]. برای بررسی اثر وجود NCC بر رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از آزمون‌های پویا کرنش و بسامد در دمای  $140^\circ\text{C}$  استفاده شد.

از آزمون پویا کرنش برای تعیین محدوده کشسانی خطی نمونه‌های پرنشده و پر شده نانوکامپوزیتی استفاده شد. شکل ۸ نتایج مدول ذخیره مذاب برحسب درصد کرنش در نمونه‌های نانوکامپوزیتی PBSA-NCC اصلاح شده دارای مقادیر مختلف نانوذره را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، وجود نانوذره به کاهش ناحیه کشسان خطی منجر می‌شود که با افزایش ترکیب درصد نانوذره



شکل ۹- مدول ذخیره برحسب بسامد در PBSA بکر و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PBSA دارای مقادیر مختلف NCC اصلاح شده.

Fig. 9. Storage Modulus as a function of frequency for virgin PBSA and PBSA based nanocomposites containing various content of modified NCC.

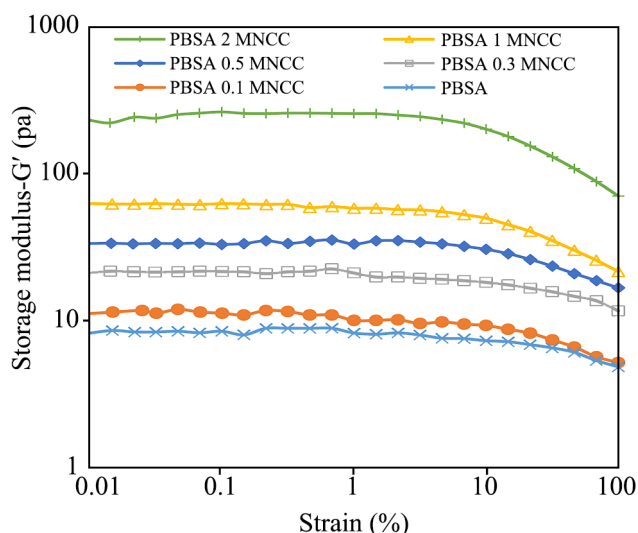
## شناسایی نانوکامپوزیت پلی‌بوتیلن سوکسینات آدیپات- سلولوز نانوبلوری اصلاح شده

### بررسی شکل‌شناسی نمونه‌های نانوکامپوزیتی

شکل ۶ عکس‌های SEM سطح شکست PBSA و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PBSA دارای مقادیر ۵/۰ و ۲ phr سلولوز نانوبلوری اصلاح شده را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۶ (a)، سطح PBSA بدون تغییر شکل و تا حدودی صاف است. نانوکامپوزیت بر پایه PBSA-NCC، سطحی ناصاف دارد که این ناصافی با افزایش ترکیب درصد NCC افزایش یافته است. خوشه‌های NCC نقاط سفیدرنگی هستند (با پیکان‌های قرمز نشان داده شده است) که در ماتریس PBSA توزیع شده‌اند. نبود هیچ جابه‌جایی در نمونه نانوکامپوزیتی NCC اصلاح شده و نیز نبود بیرون‌زدگی نانوذرات، حاکی از کشش بین سطحی قوی میان NCC اصلاح شده پراکنش یافته و ماتریس PBSA است. شایان ذکر است، در اثر اعمال نیروی بیرونی به نانوذره‌ها هنگام شکست نمونه، به دلیل جابه‌جانشدن و نبود بیرون‌زدگی NCC اصلاح شده، به اجبار این ذرات دچار شکست شدند که موجب القای تغییر شکل در ماتریس پلیمری می‌شود.

### طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه

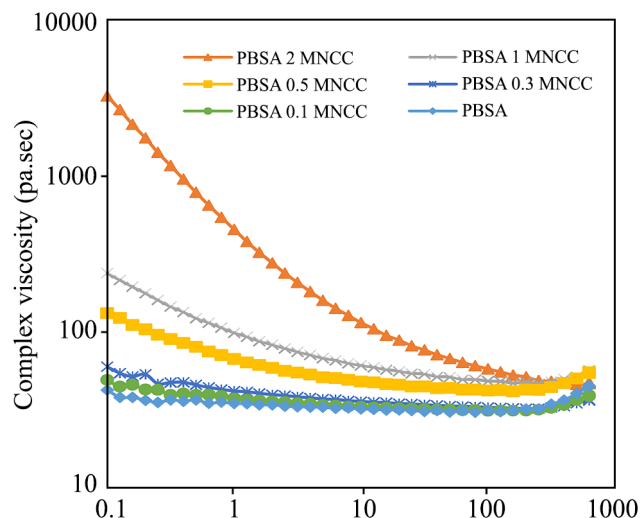
طیف FTIR نمونه PBSA دارای مقادیر مختلف NCC اصلاح شده



شکل ۸- مدول ذخیره مذاب برحسب کرنش در PBSA بکر و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PBSA دارای مقادیر مختلف NCC اصلاح شده.

Fig. 8. Storage modulus as a function of strain for virgin PBSA and PBSA based nanocomposites containing various content of modified NCC.

برحسب بسامد در نمونه‌های نانوکامپوزیتی PBSA دارای مقادیر مختلف NCC اصلاح شده را نشان می‌دهد. در جدول ۴ مقدار مدول ذخیره و درصد افزایش آن در نمونه‌های مزبور آمده است. نتایج جدول ذخیره برحسب بسامد (شکل ۹) مشخص کرد، PBS بکر (خالص) در بسامدهای کم رفتار پایانی نشان می‌دهد که به معنای رفتار شبه‌مایع آن است. رفتار پایانی یا به عبارت دیگر شیب نمودار در بسامدهای کم برای نمونه‌های دارای NCC اصلاح شده کاهش یافت. با افزایش مقدار نانوذرات به ۰/۵ phr، مدول ذخیره به وضوح از رفتار پایانی در بسامدهای کم انحراف پیدا کرده که حاکی از رفتار جامدگونه است. با افزایش بیشتر مقدار NCC اصلاح شده به ۱ و ۲ phr، انحراف از رفتار پایانی شدت یافت و رفتار پایانی به بسامدهای بیشتر منتقل شد. نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد، درصد افزایش مدول ذخیره برای نمونه دارای ۲ phr از NCC حدود ۱۸۷۱٪ است. گفتنی است، در نمودار مدول ذخیره برحسب بسامد (شکل ۹) صاف‌شدگی واضحی در ترکیب درصد‌های زیاد NCC نیز دیده می‌شود. این نتایج نشان‌دهنده تشکیل ساختار سه‌بعدی NCC اصلاح شده در ماتریس PBSA یا تشکیل شبکه‌ای درهم‌گیر از زنجیرهای پلیمری و نانوذرات در اثر برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی است. نمودار گران‌روی مخلوط در شکل ۱۰ نشان می‌دهد، نمونه PBSA خالص در بسامدهای مطالعه شده رفتار نیوتنی نشان می‌دهد، در حالی که با وجود NCC اصلاح شده گران‌روی افزایش یافت. به طوری که در ترکیب درصد وزنی ۲ phr در بسامدهای کم پدیده افزایش گران‌روی به وضوح دیده می‌شود. این افزایش می‌تواند ناشی از برهم‌کنش بسیار قوی میان NCC اصلاح شده و ماتریس PBSA باشد. نتایج مشابهی ناشی



شکل ۱۰- گران‌روی مختلط برحسب بسامد در PBSA بکر و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PBSA دارای مقادیر مختلف NCC اصلاح شده.

Fig. 10. complex viscosity as a function of frequency for virgin PBSA and PBSA based nanocomposites containing various content of modified NCC.

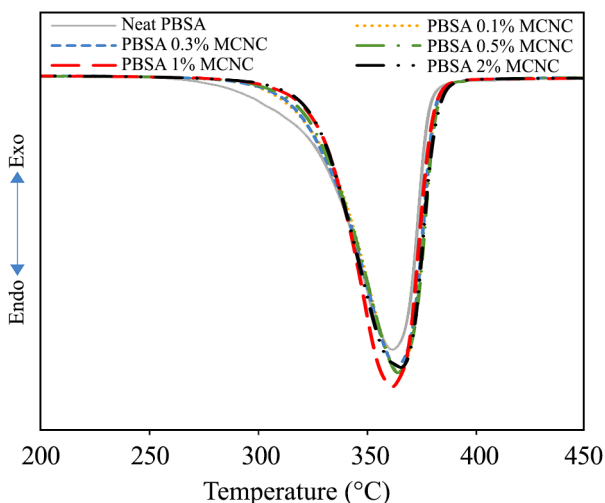
ناحیه کشسان خطی کاهش بیشتری می‌یابد. همچنین این نتایج نشان می‌دهد، برای تمام نمونه‌ها در مقدار کرنش (دامنه) ۱٪ رفتار گران‌روکشسانی، خطی است و می‌توان این کرنش را برای انجام آزمون روبش بسامد استفاده کرد.

شکل‌های ۹ و ۱۰ به ترتیب نتایج مدول ذخیره و گران‌روی مختلط

جدول ۴- مدول ذخیره نمونه‌ها و درصد تغییر آن در بسامد  $s^{-1}$ .

Table 4. Storage modulus of the samples and its percentage change at frequency  $1 s^{-1}$ .

Sample	Storage modulus (Pa)	Percentage increase of storage modulus
		$\frac{G'_{\text{PBS nanocomposite}} - G'_{\text{PBS}}}{G'_{\text{PBS}}} \times 100$
PBSA	2.1	-
PBSA 0.1 MNCC	5	$\frac{G'_{\text{PBS0.1MC}} - G'_{\text{PBS}}}{G'_{\text{PBS}}} \times 100 \approx 138$
PBSA 0.3 MNCC	7.2	$\frac{G'_{\text{PBS0.3MC}} - G'_{\text{PBS}}}{G'_{\text{PBS}}} \times 100 \approx 243$
PBSA 0.5 MNCC	20.4	$\frac{G'_{\text{PBS0.5MC}} - G'_{\text{PBS}}}{G'_{\text{PBS}}} \times 100 \approx 871$
PBAS 1 MNCC	38.8	$\frac{G'_{\text{PBS1MC}} - G'_{\text{PBS}}}{G'_{\text{PBS}}} \times 100 \approx 1748$
PBSA 2 MNCC	395	$\frac{G'_{\text{PBS2MC}} - G'_{\text{PBS}}}{G'_{\text{PBS}}} \times 100 \approx 18710$



شکل ۱۲- دمانگشت‌های DTGA پلی‌بوتیلین سوکسینات آدیپات (PBSA) و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PBSA دارای مقادیر مختلف NCC اصلاح شده.

Fig. 12. DTGA thermograms of virgin PBSA and PBSA nanocomposites containing various content of modified NCC.

اصلاح سطحی در پراکنش بهتر و تشکیل شبکه سه‌بعدی قوی‌تر نانوذرات نسبت داد.

#### گرم‌اوزن‌سنجی

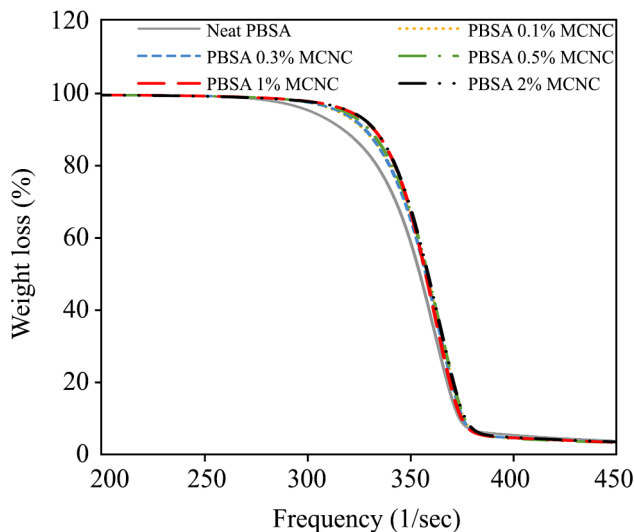
شکل ۱۱ دمانگشت گرم‌اوزن‌سنجی (TGA) و شکل ۱۲ مشتق آن را در نمونه‌های PBSA دارای NCC اصلاح شده نشان می‌دهد. جدول ۵ پارامترهای حاصل از آزمون‌های گرم‌اوزن‌سنجی مربوط

جدول ۵- نتایج TGA و DTGA پلی‌بوتیلین سوکسینات آدیپات (PBSA) و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PBSA دارای سلولوز نانوبلوری اصلاح شده (MNCC) در جو نیتروژن و سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Table 5. The results of TGA and DTGA of virgin polybutylene succinate adipate (PBSA) and PBSA based nanocomposites containing various content of modified nanocrystalline cellulose (MNCC) under nitrogen at  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Parameter	PBSA	PBSA/ 0.1 MNCC	PBSA/ 0.3 MNCC	PBSA/ 0.5 MNCC	PBSA/ 1 MNCC	PBSA/ 2 MNCC
$T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	268	270	273	266	293	293
$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	423	423	423	423	424	424
$T_{10}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	352	355	360	357	367	369
$T_{50}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	393	392	393	393	395	396
$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	400	400	400	400	401	402
$MT_m$ (%)	64	67	64	65	63	64

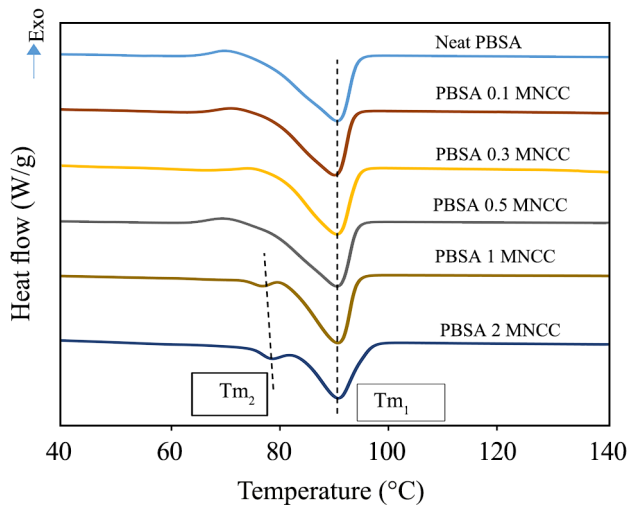
$T_i$ : initial temperature of thermal degradation;  $T_f$ : final temperature of thermal degradation;  $T_{10}$ : degradation temperature at 10% weight loss;  $T_{50}$ : degradation temperature at 50% weight loss;  $T_m$ : maximum thermal degradation rate (DTGA peak); and  $MT_m$ : percentage of weight loss at  $T_m$ .



شکل ۱۱- دمانگشت‌های TGA پلی‌بوتیلین سوکسینات آدیپات (PBSA) و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PBSA دارای مقادیر مختلف NCC اصلاح شده.

Fig. 11. TGA thermograms of virgin PBSA and PBSA nanocomposites containing various content of modified NCC.

از پراکنش نانوذرات تقویت‌کننده در ماتریس PBS گزارش شده است [۴۷،۴۸]. در مطالعه Li و همکاران [۳۷] وجود ۱٪ وزنی NCC اصلاح‌نشده در ماتریس پلی‌بوتیلین سوکسینات گران‌روی مختلط و مدول ذخیره در بسامد  $0.1 \text{ s}^{-1}$  به ترتیب حدود ۲۵٪ و ۱۰۰٪ افزایش یافت [۳۷]. تفاوت شایان توجه در نتایج گران‌روکشسانی خطی مذاب در پژوهش حاضر و نتایج Li و همکاران، را می‌توان به نقش



شکل ۱۴- دمانگاشت‌های ناهم‌دمای DSC طی گرمادهی دوباره برای PBSA بکر و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PBSA دارای مقادیر مختلف NCC اصلاح‌شده.

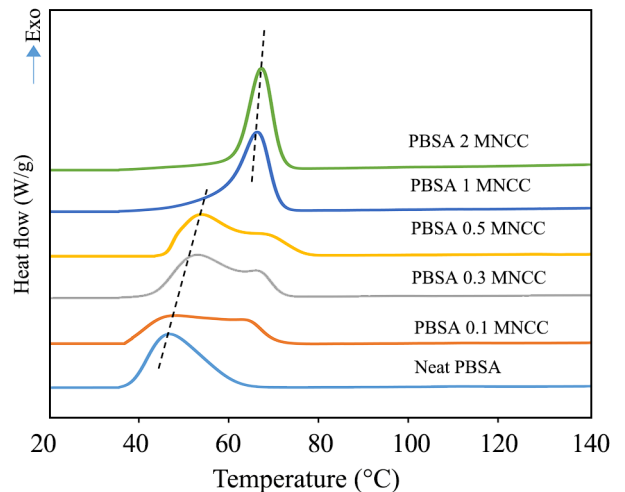
Fig. 14. DSC nonisothermal thermograms during reheating step for virgin PBSA and PBSA based nanocomposites containing various content of modified NCC.

یافت. پایداری گرمایی در نمونه‌های نانوکامپوزیتی تحت تأثیر برهم‌کنش بین ماتریس پلیمر و نانوذره قرار دارد. دو سازوکار رقیب در تعیین پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها نقش دارند. به دلیل ایجاد و شکل‌گیری پیوندهای شیمیایی-فیزیکی قوی ناشی از برهم‌کنش میان نانوذرات اصلاح‌شده و ماتریس پلیمر، انرژی بیشتری برای تخریب صرف می‌شود که به معنای افزایش پایداری گرمایی است. از طرف دیگر، به دلیل آسانی انتقال گرمای بهتر در اثر تشکیل پیوندهای جدید،

جدول ۶- دمای ذوب ( $T_m$ )، دمای بلورش ( $T_c$ )، آنتالپی بلورش ( $\Delta H_c$ )، آنتالپی ذوب و درصد بلورینگی ( $X_c$ ) پلی بوتیلن سوکسینات (PBSA) و نانوکامپوزیتی‌های بر پایه PBSA دارای مقادیر مختلف سلولوز نانوبلوری اصلاح‌شده (MNCC) به دست آمده از دمانگاشت DSC.

Table 6. Melting temperature ( $T_m$ ), crystallization temperature ( $T_c$ ), enthalpy of crystallization ( $\Delta H_c$ ), enthalpy of melting ( $\Delta H_m$ ) and degree of crystallinity ( $X_c$ ) of virgin polybutylene succinate adipate (PBSA) and PBSA based nanocomposites containing various content of modified nanocrystalline cellulose (MNCC) obtained from DSC thermograms.

Sample	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$H_c$ (J/g) $\Delta$	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PBSA	46.5	90.6	49.6	53.6	45.8
PBSA/0.1 MNCC	47-61.2	90.4	50.1	48.7	41.7
PBSA/0.3 MNCC	52.8-66.9	90.6	51.9	45.7	39.2
PBSA/0.5 MNCC	53.6-68.1	90.6	49.3	50.3	43.2
PBSA/1 MNCC	60.6	78.4-91.0	48.0	43.8	37.8
PBSA/2 MNCC	71.6	79.3-91.2	46.2	46.5	40.1



شکل ۱۳- دمانگاشت‌های ناهم‌دمای DSC طی سرمایش برای PBSA بکر و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PBSA دارای مقادیر مختلف NCC اصلاح‌شده.

Fig. 13. DSC nonisothermal thermograms during cooling step for virgin PBSA and PBSA based nanocomposites containing various content of modified NCC.

به نانوکامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، افزودن NCC اصلاح‌شده به ماتریس PBS به افزایش دمای آغاز تخریب گرمایی ( $T_i$ ) و بیشینه دمای تخریب ( $T_m$ ) منجر شد که این افزایش در مقادیر زیاد نانوذره شایان توجه است. دمای آغاز تخریب گرمایی و بیشینه دمای تخریب PBSA به ترتیب در محدوده ۲۶۸ و ۴۰۰°C قرار دارد که در نانوکامپوزیت دارای ۲ phr از NCC اصلاح‌شده دمای آغاز تخریب گرمایی و بیشینه دمای تخریب به ۲۹۳ و ۴۰۲°C افزایش

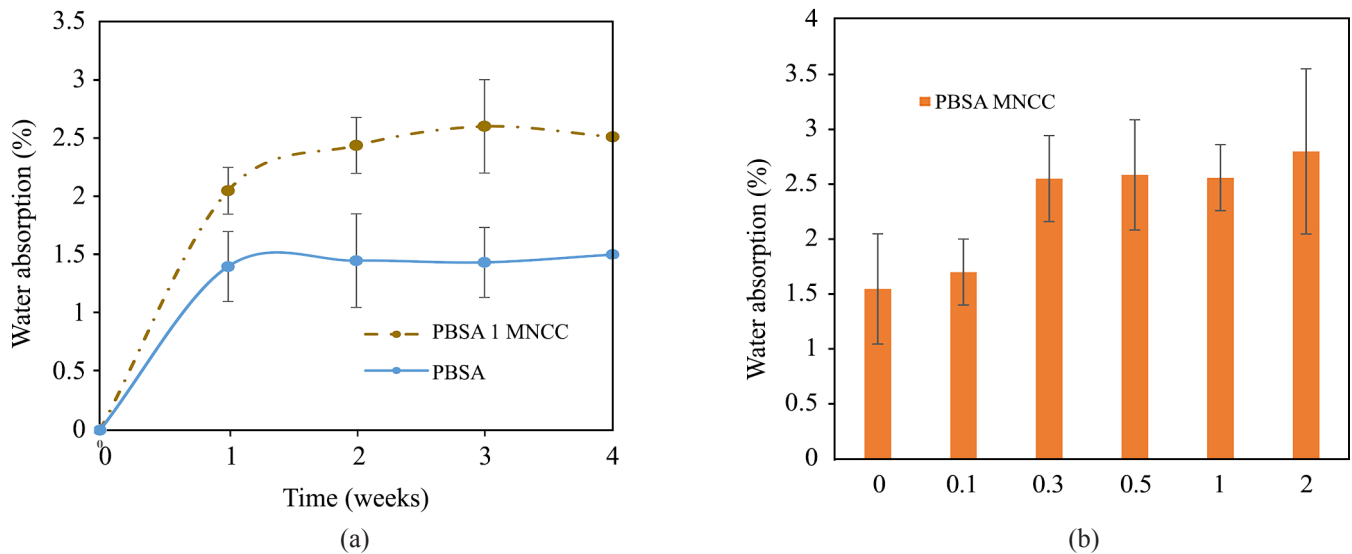
طبق سازوکار دوم به دلیل شکل‌گیری بلورهای ناقص ناشی از کاهش تحرک زنجیره‌های PBSA در اثر ایجاد برهم‌کنش میان گروه‌های قطبی زنجیر PBSA با سطح اصلاح شده NCC، درصد بلورینگی کاهش یافته است. کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری می‌تواند ناشی از کاهش فضای خالی در اثر وجود نانوذرات نیز باشد. گفتنی است، افزایش پهنای پیک بلورش ناهم‌دما یا مشاهده دو پیک در نمونه‌های با ترکیب درصد‌های کم به‌وضوح نشان‌دهنده مقدار هسته‌گذاری کم نانوذرات در آن نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های دارای مقادیر زیاد از نانوذره است. اثر هسته‌زایی NCC، در افزایش دمای بلورش PBSA در پژوهش‌های گذشته نیز گزارش شده است. Li و Qiu [37] نشان دادند، افزودن ۱٪ وزنی NCC حدود ۸°C دمای بلورش پلیمر را افزایش می‌دهد [38]. Li و همکاران [37] نیز نشان دادند، وجود NCC در ماتریس PBS به افزایش دمای بلورش منجر می‌شود که با افزایش ترکیب درصد نانوذره نیز شدت می‌یابد.

نتایج دمانگاشت گرمایش دوباره نمونه‌ها (شکل ۱۴) نشان می‌دهد، PBSA دارای ۱ و ۲ phr از NCC در مقایسه با سایر نمونه‌ها پیک دوگانه ذوب نشان می‌دهد بدین ترتیب که پیک کوچک‌تر در محدوده ۸۰°C و پیک بزرگ‌تر در محدوده ۹۱°C قرار دارد. رفتارهای چندپیکی در فرایند ذوب سایر پلی‌استرهای نیمه‌بلوری مانند پلی‌اتیلن ترفتالات [53] و پلی‌اتیلن نفتالات [54] نیز دیده می‌شود. پیک‌های ذوب دوگانه را می‌توان با سازوکار ذوب-بلورش دوباره توضیح داد [55]. بر اساس این مدل ذوب، پلیمرهای نیمه‌بلوری از سه فرایند ذوب اولیه بلورها، بلورش دوباره و ذوب‌شدن بلورهای دوباره شکل گرفته، تشکیل شده است. بدین ترتیب که ذوب و بلورش دوباره در رقابت با هم هستند و در نتیجه این فرایند، بلورهای ناقص یا کوچک طی فرایند ذوب-بلورش دوباره به بلورهای پایدارتر تبدیل می‌شوند. بر این اساس می‌توان گفت، پیک گرماگیر زمانی ظاهر می‌شود که سرعت ذوب‌شدن بر سرعت بلورش دوباره غلبه کند و پیک گرماده هنگامی مشاهده می‌شود که به‌صورت عکس با حالت قبل، سرعت بلورش بر بلورش-ذوب غلبه کند. مطالعات Satou و همکاران [56] درباره رفتار گرمایی PBSA پس از بلورش ناهم‌دما در سرعت‌های متفاوت سرمایه‌ش یا بلورش هم‌دما در دماهای مختلف نشان داد، با افزایش سرعت سرمایه‌ش یا افزایش دمای بلورش هم‌دما، پیک گرماده می‌تواند به آرامی به پیک گرماگیر تبدیل شود. بلورهای حاصل‌شده در سرعت سرمایه‌ش کم یا دمای بلورش هم‌دما بیشتر، به دلیل اینکه در دماهای زیاد شکل گرفته‌اند، ساختار بلوری کامل‌تری دارند و پایدارتر هستند. بلورهای با پایداری بیشتر به آرامی ذوب می‌شوند، در نتیجه بلورش دوباره بلورهای ذوب‌شده به‌اجبار در دمای بیشتر

پایداری گرمایی کاهش می‌یابد. به‌نظر می‌رسد در پایداری گرمایی نمونه‌های نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات اصلاح شده، سازوکار پیشین حاکم است. Zhang و Zhang [36] در مطابقت با این نتایج، دریافتند پایداری گرمایی نمونه PBSA دارای مقادیر مختلف NCC در مجاورت سازگارکننده فتالیک انیدرید افزایش می‌یابد.

### گرماسنجی پویشی تفاضلی

پراکنش خوب نانوذرات در ماتریس پلیمری و برهم‌کنش بین‌سطحی قوی میان آن‌ها می‌تواند به‌وضوح بر رفتار گرمایی و بلورینگی پلیمر اثرگذار باشد. بنابراین اثر مقدار و اصلاح سطحی NCC بر خواص گرمایی و رفتار ناهم‌دما بلورش PBSA با گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) بررسی شد. شکل‌های ۱۳ و ۱۴ به‌ترتیب دمانگاشت DSC در پویش سرمایه‌ش و گرمایش دوباره PBSA و نمونه‌های نانوکامپوزیتی بر پایه PBS دارای مقادیر مختلف NCC اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. در جدول ۶ دماها و آنتالپی‌های ذوب و بلورش و درصد بلورینگی به‌دست‌آمده از دمانگاشت DSC نمونه‌های مختلف آمده است. همان‌طور که در شکل ۱۳ دیده می‌شود، نمودار بلورش ناهم‌دما PBSA، پیک بلورش نسبتاً پهنی در دمای ۴۶/۵°C نشان می‌دهد. پس از افزودن NCC پهنای پیک‌های بلورش در ترکیب درصد‌های کم نانوذرات (۰/۱ phr، ۰/۳ و ۰/۵) افزایش می‌یابد، در حالی که در مقادیر بیشتر (۱ و ۲ phr) پهنای پیک کاهش می‌یابد. همچنین شکل ۱۳ نشان می‌دهد، با افزودن NCC پیک بلورش ناهم‌دما PBSA افزایش می‌یابد. به‌طوری که این افزایش در مقادیر ۱ و ۲ phr شایان توجه است (دمای بلورش PBSA دارای ۱ و ۲ phr از NCC به‌ترتیب ۶۰/۶ و ۷۱/۶°C است). از سوی دیگر، مطابق با نتایج جدول ۶ درصد بلورینگی (X<sub>B</sub>) PBSA حدود ۴۵/۸٪ است، در حالی که افزودن NCC درصد بلورینگی را در نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیتی به‌مقدار ۶٪ تا ۸٪ کاهش می‌دهد. نتایج مشابهی درباره کاهش درصد بلورینگی و افزایش دمای بلورش در نانوکامپوزیت‌ها نیز گزارش شده است [49-52]. فرایند بلورش در نانوکامپوزیت‌ها تحت تأثیر دو سازوکار قرار دارد. سازوکار اول عبارت است از ایجاد مراکز هسته‌گذاری به‌وسیله نانوذرات در ماتریس پلیمر که در نتیجه می‌تواند مقدار هسته‌گذاری درشت‌مولکول‌ها را افزایش دهد. دومین سازوکار بیان‌کننده کاهش مقدار رشد بلورها ناشی از کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری، به‌واسطه برهم‌کنش میان نانوذرات و زنجیره‌های پلیمری است. به‌نظر می‌رسد، طبق سازوکار اول، افزایش مقدار هسته‌گذاری در اثر وجود NCC اصلاح‌شده در ماتریس PBSA به افزایش دمای بلورش منجر شده است. از طرف دیگر،



شکل ۱۵- (a) جذب آب برحسب زمان برای PPSA (بکر) و نانوکامپوزیت‌های بر پایه PPSA دارای ۱ phr از NCC اصلاح شده و (b) جذب آب تعادلی نمونه‌های دارای مقدارهای مختلف NCC اصلاح شده (میل‌های خطا نشان‌دهنده انحراف استاندارد هستند).

Fig. 15. (a) water absorption values as a function of time for virgin PPSA and PPSA based nanocomposite containing 1 phr modified NCC and (b) equilibrium water absorption of the samples containing various value of modified NCC. Error bars indicate standard deviation.

از NCC اصلاح شده به افزایش جذب آب منجر شد، به طوری که در زمان غوطه‌وری زیاد جذب آب بیش از ۲/۵٪ شد. جذب آب زیاد در نمونه PPSA-MNCC احتمالاً ناشی از نفوذ بیشتر آب در فصل مشترک بین پلیمر-سلولوز نانوبلوری و نیز افزایش ماهیت آب دوست نانوکامپوزیت پر شده با NCC است. طبق نتایج شکل ۱۵ (b)، جذب آب برای همه نانوکامپوزیت‌ها افزایش یافته است، به طوری که با افزایش ترکیب درصد نانوذرات مقدار آن نیز افزایش یافته است. تشکیل میکرو حفره‌ها در اطراف خوشه‌های نانوذرات به ویژه در ترکیب درصد‌های زیاد، نفوذ و قرارگیری آب را افزایش می‌دهد، در حالی که مقدار آب دوستی نانوکامپوزیت با افزایش مقدار NCC نیز افزایش می‌یابد. Zhang و Zhang نیز افزایش جذب آب در نمونه PPSA دارای NCC را در مقایسه با نمونه پرنشده گزارش کردند [۳۶].

### نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، سطح NCC با ترکیب سیلانی اصلاح شد. آزمون FTIR انجام شده روی نمونه NCC اصلاح شده با ترکیب سیلانی یک پیک اضافی را در محدوده عدد موجی  $1638 \text{ cm}^{-1}$  نشان داد که تأییدی بر اصلاح سطحی نانوذره است. دمای شروع تخریب گرمایی

اتفاق می‌افتد. باید در نظر داشت، سرعت بلورش در دماهای زیاد، کاهش می‌یابد. بنابراین، سرعت ذوب شدن از سرعت بلورش سریع‌تر شده و بنابراین پیک گرماگیر ظاهر می‌شود. این نظریه را می‌توان در توضیح رفتار پیک ذوب دوگانه نانوکامپوزیت PPSA دارای ۱ و ۲ phr از NCC اصلاح شده به کار برد. از آنجا که بلورش PPSA با افزایش NCC در دماهای بیشتر اتفاق می‌افتد که به تشکیل بلورهای کامل‌تر و پایدارتر منجر می‌شود، بنابراین، سرعت بلورش دوباره طی فرایند گرمایش کاهش می‌یابد و در نتیجه پیک گرماگیر ظاهر می‌شود.

### جذب آب نانوکامپوزیت‌های پر شده با NCC اصلاح شده

جذب آب به وسیله مواد می‌تواند به شدت خواص مکانیکی آن‌ها را در محیط مرطوب کاهش دهد. بدین دلیل جذب آب نانوکامپوزیت‌های پر شده با NCC اصلاح شده بررسی شد. شکل ۱۵ مقدار جذب آب نانوکامپوزیت‌های دارای NCC اصلاح شده را برحسب مقدار بارگذاری نانوذرات و زمان نشان می‌دهد. برای این آزمون نمونه‌ها به مدت یک ماه (به صورت تعادلی) در آب غوطه‌ور شدند. همان‌طور که شکل ۱۵ (a) نشان می‌دهد، مقدار جذب آب با افزایش زمان غوطه‌وری در آب افزایش یافت تا جایی که این مقدار به حد تعادل رسید. این نکته نیز گفتنی است که بیشینه جذب آب PPSA پس از یک ماه غوطه‌وری بسیار اندک و حدود ۱/۵٪ بود. افزودن ۱ phr

نشان داد، پایداری گرمایی نمونه‌های نانوکامپوزیتی دارای NCC اصلاح شده در مقایسه با نمونه‌های پرنشده افزایش یافت. افزایش ۲ phr از NCC اصلاح شده دمای آغاز تخریب گرمایی PBSA را به مقدار ۲۵°C افزایش داد. به دلیل نقش هسته‌زایی NCC در فرایند بلورش، دمای بلورش PBS در نانوکامپوزیت در مقایسه با نمونه پرنشده بیشتر بود. وجود ۲ phr از NCC اصلاح شده در ماتریس PBSA به افزایش پیک اصلی دمای بلورش به مقدار ۲۴/۵°C منجر شد. جذب آب تعادلی در نمونه بدون پرکننده حدود ۱/۵٪ بود که این مقدار برای نمونه دارای ۱ phr از NCC اصلاح شده تقریباً ۲/۵٪ افزایش یافت.

NCC پس از اصلاح سطحی به مقدار ۳۵°C افزایش یافت. برهم‌کنش میان NCC و ترکیب اصلاح کننده سیلانی باعث می‌شود، گروه‌های سیلانی و مناطق بی‌شکل که قابلیت تخریب گرمایی آسانی دارند، روی سطوح مولکول پراکنده شوند و با کربنی شدن نقش حفاظتی را برای مقابله با تخریب مناطق بلوری داخلی ایجاد کنند. در ادامه، نمونه‌های نانوکامپوزیتی بر پایه PBSA دارای مقادیر مختلف NCC اصلاح شده با روش محلولی به کمک امواج فراصوت تهیه شدند. نتایج رئولوژی، وجود برهم‌کنش مناسب بین نانوذرات و زنجیرهای پلیمری را نشان داد. درصد افزایش مدول ذخیره (در بسامد  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ) برای نمونه‌های دارای ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۱ و ۲ phr از NCC به ترتیب به مقدار ۱۳۸، ۲۴۳، ۸۷۱، ۱۷۴۸ و ۱۸۷۱٪ بود. نتایج گرماوزن‌سنجی

## مراجع

- Herrera N., Salaberria A.M., Mathew A.P., and Oksman K., Plasticized Polylactic Acid Nanocomposite Films with Cellulose and Chitin Nanocrystals Prepared Using Extrusion and Compression Molding with Two Cooling Rates: Effects on Mechanical, Thermal and Optical Properties, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **83**, 89-97, 2016.
- Wang S., Lu A., and Zhang L., Recent Advances in Regenerated Cellulose Materials, *Prog. Polym. Sci.*, **53**, 169-206, 2016.
- Yahyavi M., Khazaeian A., and Mashkour M., Studying the Properties of Polyvinyl Alcohol/Cellulose Nanofiber/Hydroxyapatite Hybrid Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 91-99, 2015.
- Lin N. and Dufresne A., Physical and/or Chemical Compatibilization of Extruded Cellulose Nanocrystal Reinforced Polystyrene Nanocomposites, *Macromolecules*, **46**, 5570-5583, 2013.
- Azzam F., Galliot M., Putaux J.-L., Heux L., and Jean B., Surface Peeling of Cellulose Nanocrystals Resulting from Periodate Oxidation and Reductive Amination with Water-Soluble Polymers, *Cellulose*, **22**, 3701-3714, 2015.
- Yin Y., Tian X., Jiang X., Wang H., and Gao W., Modification of Cellulose Nanocrystal via SI-ATRP of Styrene and the Mechanism of Its Reinforcement of Polymethylmethacrylate, *Carbohydr. Polym.*, **142**, 206-212, 2016.
- Kaboorani A. and Riedl B., Surface Modification of Cellulose Nanocrystals (CNC) by a Cationic Surfactant, *Ind. Crops Prod.*, **65**, 45-55, 2015.
- Habibi Y., Lucia L.A., and Rojas O.J., Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-assembly, and Applications, *Chem. Rev.*, **110**, 3479-3500, 2010.
- Sarul D.S., Arslan D., Vatanserver E., Kahraman Y., Durmus A., Salehiyan R., and Nofar M., Effect of Mixing Strategy on the Structure-Properties of the PLA/PBAT Blends Incorporated with CNC, *J. Renew. Mater.*, **10**, 149-164, 2022.
- Santana Pérez O.O. and Maspoeh Rulduà M., Mechanical Behaviour of Poly(lactic acid)/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites: A Comparative Study between Conventional Tensile test and Small Punch Test, *Express Polym. Lett.*, **14**, 1127-1136, 2020.
- Bellani C. F., Pollet E., Hebraud A., Pereira F. V., Schlatter G., Avérous L., Bretas R. E., and Branciforti M.C., Morphological, Thermal, and Mechanical Properties of Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-grafted-Cellulose Nanocrystals Mats Produced by Electrospinning, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 2016.
- Kim T., Jeon H., Jegal J., Kim J. H., Yang H., Park J., Oh D. X., and Hwang S.Y., Trans Crystallization Behavior and Strong Reinforcement Effect of Cellulose Nanocrystals on Reinforced Poly(butylene succinate) Nanocomposites, *RSC adv.*, **8**, 15389-15398, 2018.
- Martínez-Sanz M., Vicente A. A., Gontard N., Lopez-Rubio A., and Lagaron J. M., On the Extraction of Cellulose Nanowhiskers from Food By-products and Their Comparative



- Reinforcing Effect on a Polyhydroxybutyrate-co-Valerate Polymer, *Cellulose*, **22**, 535-551, 2015.
14. Khoshkava V. and Kamal M. R., Effect of Cellulose Nanocrystals (CNC) Particle Morphology on Dispersion and Rheological and Mechanical Properties of Polypropylene/CNC Nanocomposites, *J. Phys. Chem.*, **6**, 8146-8157, 2014.
  15. Ferreira F.V., Pinheiro I.F., Gouveia R.F., Thim G.P., and Lona L.M.F., Functionalized Cellulose Nanocrystals as Reinforcement in Biodegradable Polymer Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **39**, E9-E29, 2018.
  16. Karkhanis S.S., Stark N.M., Sabo R.C., and Matuana L.M., Water Vapor and Oxygen Barrier Properties of Extrusion-Blown Poly(lactic acid)/Cellulose Nanocrystals Nanocomposite films, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **114**, 204-211, 2018.
  17. Tummala G.K., Rojas R., and Mihranyan A., Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Reinforced with Nanocellulose for Ophthalmic Applications: General Characteristics and Optical Properties, *J. Phys. Chem.*, **120**, 13094-13101, 2016.
  18. Rueda L., Saralegui A., Fernández d'Arlas B., Zhou Q., Berglund L. A., Corcuera M.A., Mondragon I., and Eceiza A., Cellulose Nanocrystals/Polyurethane Nanocomposites. Study from the Viewpoint of Microphase Separated Structure, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 751-757, 2013.
  19. Gardner D.J., Oporto G.S., Mills R., and Samir M.A.S.A., Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **22**, 545-567, 2008.
  20. Dufresne A., Nanocellulose: A New Ageless Bionanomaterial, *Mater. Today*, **16**, 220-227, 2013.
  21. Thakur M.K., Gupta R.K., and Thakur V.K., Surface Modification of Cellulose Using Silane Coupling Agent, *Carbohydr. Polym.*, **111**, 849-855, 2014.
  22. Rincón-Iglesias M., Lizundia E., Correia D.M., Costa C.M., and Lanceros-Méndez S., The Role of CNC Surface Modification on the Structural, Thermal and Electrical Properties of Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites, *Cellulose*, **27**, 3821-3834, 2020.
  23. de Oliveira Taipina M., Ferrarezi M.M.F., Yoshida I.V.P., and Gonçalves M.d.C., Surface Modification of Cotton Nanocrystals with a Silane Agent, *Cellulose*, **20**, 217-226, 2013.
  24. Khanjanzadeh H., Behrooz R., Bahramifar N., Gindl-Altmutter W., Bacher M., Edler M., and Griesser T., Surface Chemical Functionalization of Cellulose Nanocrystals by 3-Aminopropyltriethoxysilane, *Int. J. Biol. Macromol.*, **106**, 1288-1296, 2018.
  25. Chanda S., Bajwa D.S., Holt G., Stark N., Bajwa S.G., and Quadir M., Silane Compatibilization to Improve the Dispersion, Thermal and Mechanical Properties of Cellulose Nanocrystals in Poly(ethylene oxide), *Nanocomposites*, **7**, 1-11, 2021.
  26. Qian S., Sheng K., Yu K., Xu L., and Lopez C.A.F., Improved Properties of PLA Biocomposites Toughened with Bamboo Cellulose Nanowhiskers through Silane Modification, *J. Mater. Sci.*, **53**, 10920-10932, 2018.
  27. Andresen M., Stenstad P., Møretro T., Langsrud S., Syverud K., Johansson L.-S., and Stenius P., Nonleaching Antimicrobial Films Prepared from Surface-modified Microfibrillated Cellulose, *Biomacromolecules*, **8**, 2149-2155, 2007.
  28. Hettegger H., Summers I., Sortino S., Potthast A., and Rosenau T., Silane Meets Click Chemistry: Towards the Functionalization of Wet Bacterial Cellulose Sheets, *ChemSusChem*, **8**, 680-687, 2015.
  29. Fernandes S.C., Sadocco P., Alonso-Varona A., Palomares T., Eceiza A., Silvestre A.J., Mondragon I., and Freire C.S., Bioinspired Antimicrobial and Biocompatible Bacterial Cellulose Membranes Obtained by Surface Functionalization with Aminoalkyl Groups, *J. Phys. Chem.*, **5**, 3290-3297, 2013.
  30. Xu J. and Guo B.-H., Poly(butylene succinate) and Its Copolymers: Research, Development and Industrialization, *Biotechnol. J.*, **5**, 1149-1163, 2010.
  31. Ray S.S., Bandyopadhyay J., and Bousmina M., Thermal and Thermomechanical Properties of Poly[(butylene succinate)-co-adipate] Nanocomposite, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 802-812, 2007.
  32. Kasirajan S. and Ngouajio M., Polyethylene and Biodegradable Mulches for Agricultural Applications: A Review, *Agron. sustain. dev.*, **32**, 501-529, 2012.
  33. Xu J. and Guo B.-H., *Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications*, In: *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*, Chen G.G.-Q. (Ed.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
  34. Charlon S., Follain N., Soulestin J., Sclavons M., and Marais S., Water Transport Properties of Poly(butylene succinate) and Poly[(butylene succinate)-co-(butylene adipate)] Nanocomposite Films: Influence of the Water-Assisted Extrusion Process, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 918-930, 2017.
  35. Seggiani M., Gigante V., Cinelli P., Coltelli M.-B., Sandroni M., Anguillesi I., and Lazzeri A., Processing and Mechanical

- Performances of Poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) and Raw Hydrolyzed Collagen (HC) Thermoplastic Blends, *Polym. Test.*, **77**, 105900, 2019.
36. Zhang X. and Zhang Y., Poly(butylene succinate-co-butylene adipate)/Cellulose Nanocrystal Composites Modified with Phthalic Anhydride, *Carbohydr. Polym.*, **134**, 52-59, 2015.
  37. Li Y.D., Fu Q.Q., Wang M., and Zeng J.B., Morphology, Crystallization and Rheological Behavior in Poly(butylene succinate)/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites Fabricated by Solution Coagulation, *Carbohydr. Polym.*, **164**, 75-82, 2017.
  38. Li J. and Qiu Z., Effect of Low Loadings of Cellulose Nanocrystals on the Significantly Enhanced Crystallization of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-butylene adipate), *Carbohydr. Polym.*, **205**, 211-216, 2019.
  39. Manna A.K., De P.P., Tripathy D.K., De S.K., and Peiffer D.G., Bonding between Precipitated Silica and Epoxidized Natural Rubber in the Presence of Silane Coupling Agent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 389-398, 1999.
  40. Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., and Vyvyan J.A., *Introduction to Spectroscopy*, Cengage Learning, USA, 2014.
  41. Sain M. and Panthapulakkal S., Bioprocess Preparation of Wheat Straw Fibers and Their Characterization, *Ind. Crops Prod.*, **23**, 1-8, 2006.
  42. Kargarzadeh H., Ahmad I., Abdullah I., Dufresne A., Zainudin S.Y., and Sheltami R.M., Effects of Hydrolysis Conditions on the Morphology, Crystallinity, and Thermal Stability of Cellulose Nanocrystals Extracted from Kenaf Bast Fibers, *Cellulose*, **19**, 855-866, 2012.
  43. Raquez J.-M., Murena Y., Goffin A.-L., Habibi Y., Ruelle B., DeBuyl F., and Dubois P., Surface-modification of Cellulose Nanowhiskers and their Use as Nanoreinforcers into Polylactide: A Sustainably-Integrated Approach, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 544-549, 2012.
  44. de Castro D.O., Bras J., Gandini A., and Belgacem N., Surface Grafting of Cellulose Nanocrystals with Natural Antimicrobial Rosin Mixture Using a Green Process, *Carbohydr. Polym.*, **137**, 1-8, 2016.
  45. Samadi A., Abdolrasouli M.H., and Babaei A., Effect of Organo-clay Modifier and Compatibilizer on the Morphological Development and Cold Crystallization Kinetics of Polylactide/ Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 251-264, 2018.
  46. Lee S., Kim M., Song H.Y., and Hyun K., Characterization of the Effect of Clay on Morphological Evaluations of PLA/Biodegradable Polymer Blends by FT-Rheology, *Macromolecules*, **52**, 7904-7919, 2019.
  47. Chen R.-Y., Zou W., Zhang H.-C., Zhang G.-Z., Yang Z.-T., Jin G., and Qu J.-P., Thermal Behavior, Dynamic Mechanical Properties and Rheological Properties of Poly(butylene succinate) Composites Filled with Nanometer Calcium Carbonate, *Polym. Test.*, **42**, 160-167, 2015.
  48. Zeng R.-T., Hu W., Wang M., Zhang S.-D., and Zeng J.-B., Morphology, Rheological and Crystallization Behavior in Non-covalently Functionalized Carbon Nanotube Reinforced Poly(butylene succinate) Nanocomposites with Low Percolation Threshold, *Polym. Test.*, **50**, 182-190, 2016.
  49. Yang X., Li L., Shang S., and Tao X.-M., Synthesis and Characterization of Layer-Aligned Poly(vinyl alcohol)/ Graphene Nanocomposites, *Polymer*, **51**, 3431-3435, 2010.
  50. Ratna D., Divekar S., Samui A.B., Chakraborty B.C., and Banthia A.K., Poly(ethylene oxide)/Clay Nanocomposite: Thermomechanical Properties and Morphology, *Polymer*, **47**, 4068-4074, 2006.
  51. Loyens W., Jannasch P., and Maurer F.H.J., Effect of Clay Modifier and Matrix Molar Mass on the Structure and Properties of Poly(ethylene oxide)/Cloisite Nanocomposites via Melt-Compounding, *Polymer*, **46**, 903-914, 2005.
  52. Zhang X., Shi J., Ye H., Dong Y., and Zhou Q., Combined Effect of Cellulose Nanocrystals and Poly(butylene succinate) on Poly(lactic acid) Crystallization: The Role of Interfacial Affinity, *Carbohydr. Polym.*, **179**, 79-85, 2018.
  53. Yasuniwa M., Tsubakihara S., and Murakami T., High-Pressure DTA of Poly(butylene terephthalate), Poly(hexamethylene terephthalate), and Poly(ethylene terephthalate), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **38**, 262-272, 2000.
  54. Yasuniwa M., Tsubakihara S., and Fujioka T., X-ray and DSC Studies on the Melt-Recrystallization Process of Poly(butylene naphthalate), *Thermochim. Acta*, **396**, 75-78, 2003.
  55. Wunderlich B.K. *Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, 1976.
  56. Yasuniwa M., Tsubakihara S., Satou T., and Iura K., Multiple Melting Behavior of Poly(butylene succinate). II. Thermal Analysis of Isothermal Crystallization and Melting Process, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **43**, 2039-2047, 2005.