

بررسی چندسازه ساخته شده با پلی لاکتیک اسید و الیاف کاه گندم تیمار شده با سیلان

مهدی کلاگر^۱، بهزاد بازاریار^{۲*}، حبیب‌الله خادمی اسلام^۳، اسماعیل قاسمی^۴ و امیر هومن حمصی^۳

۱- دانشجوی دکترا، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه صنایع چوب و کاغذ، تهران

۲- نویسنده مسئول، استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه صنایع چوب و کاغذ، تهران

پست الکترونیک: behzad1351@yahoo.com

۳- دانشیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه صنایع چوب و کاغذ، تهران

۴- دانشیار، گروه فرایند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشگاه فرایند، تهران

تاریخ دریافت: شهریور ۱۳۹۳ تاریخ پذیرش: دی ۱۳۹۳

چکیده

این مقاله چندسازه پلی لاکتیک اسید (PLA)/الیاف کاه گندم ساخته شده به وسیله اکسترودر دو ماریچ و قالب‌گیری تحت فشار مورد بررسی قرار گرفت. برای سازگاری بهتر بین دو مرحله الیاف کاه گندم به وسیله تری اتوکسی متیل سیلان مورد تیمار قرار گرفتند. ویژگی‌های فیزیکی و ویژگی‌های کششی چندسازه‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همچنین اثر الیاف کاه گندم بر روی ویژگی‌های گرمایی PLA در آزمون گرماسنج پوشی تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. تأثیرات تیمار سیلانی بر روی الیاف کاه گندم به وسیله FTIR آنالیز شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی (SEM) از سطح نمونه‌ها برای مطالعه بهتر جذب آب و واکنشیدگی به کار گرفته شد. چندسازه الیاف کاه گندم تیمار شده کاهش معنی‌داری در جذب آب و واکنشیدگی چندسازه PLA نسبت به چندسازه PLA/الیاف کاه گندم بدون تیمار داشت. وجود ترک و شکاف به وجود آمده در سطح چندسازه PLA/الیاف کاه گندم بدون تیمار پس از غوطه‌وری در آب نشان‌دهنده جذب آب و واکنشیدگی ضخامت بالاتر این نمونه‌هاست. الیاف کاه گندم تیمار شده با سیلان به علت تر پذیری بهتر و اتصالات بهتر در سطح مشترک با ماتریس PLA ویژگی‌های کششی بالاتری را نسبت به چندسازه PLA/الیاف کاه گندم بدون تیمار نشان دادند. آزمون گرماسنج پوشی تفاضلی نشان داد که با افزودن الیاف کاه گندم تیمار شده به PLA خالص دمای انتقال شیشه‌ای افزایش یافته است. هسته‌زایی الیاف کاه گندم بخصوص الیاف تیمار شده با سیلان باعث افزایش در دمای بلورینگی چندسازه نسبت به PLA خالص شده که تأثیر مثبتی بر درجه بلورینگی داشته است.

واژه‌های کلیدی: پلی لاکتیک اسید، ویژگی‌های فیزیکی، ویژگی‌های کششی، گرماسنج پوشی تفاضلی.

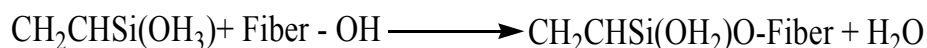
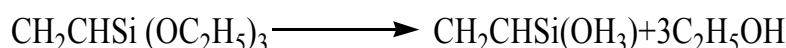
مقدمه

افزایش داده و آلودگی‌های محیط‌زیستی ناشی از این محصولات نسبت داد که در اثر ضعف در بخش بازیافت پلاستیک‌ها این موضوع تشدید می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌کنید رشد تولید پلاستیک در جهان افزایش زیادی داشته و در سال ۲۰۵۰ به میزان ۴۰۰ میلیون تن

در سال‌های اخیر تولید پلاستیک از منابع تجدیدپذیر در پژوهش‌های دانشگاهی و صنعتی رشد قابل توجه‌ای یافته است. افزایش توجه به این موضوع را می‌توان به افزایش ریسک بشر با طراحی کارخانه‌هایی که استفاده از پلاستیک را

ویژگی‌های مکانیکی و ثبات گرمایی عنوان شده است (Huda, 2005). الیاف طبیعی نسبت به الیاف مصنوعی مانند شیشه و کربن بسیار ارزاتر و تجدیدپذیر بوده و دارای مزایایی مانند قیمت کم، دانسیته پایین، سفتی زیاد، ویژگی‌های مکانیکی ویژه قابل قبول و زیست تجزیه‌پذیری است. بدین ترتیب در بسیاری از تحقیقات الیاف طبیعی به‌عنوان تقویت‌کننده برای ساخت چندسازه مورد استفاده قرار گرفته است (Balasuriya, 2002). عیب اصلی استفاده از الیاف طبیعی در ساخت چندسازه با پلیمر ترموپلاستیک ویژگی آبدوستی الیاف طبیعی است که باعث چسبندگی سطح مشترک کم بین دو مرحله شده و درنهایت ویژگی‌های نهایی چندسازه ساخته شده را کاهش می‌دهد. الیاف طبیعی دارای توانمندی خوبی برای انجام تیمار شیمیایی هستند که علت آن را می‌توان وجود گروه‌های هیدروکسیلی در سلولز و لیگنین ذکر کرد. واکنش گروه‌های هیدروکسیلی می‌تواند انرژی سطحی و قطبیت الیاف طبیعی را تغییر دهد. یکی از روش‌های متداول تیمار شیمیایی الیاف طبیعی این است که بتوان خاصیت آبدوستی این مواد را کاهش داد و سازگاری بهتری بین دو مرحله ایجاد نمود. یکی از مؤثرترین تیمارهای شیمیایی الیاف، تیمار سیلانی است. اتصال‌دهنده سیلان می‌تواند باعث کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل در سطح مشترک فیبر و ماتریس شود. البته در حضور رطوبت هیدرولیز گروه‌های الکوکسی منجر به تشکیل سیلانول می‌شود. سیلانول پس از واکنشی با گروه‌های هیدروکسیل الیاف پیوند کووالانسی پایدار با دیواره سلولها تشکیل داده که باعث تغییر شیمیایی بر سطح الیاف می‌شوند (Agrawal, et al., 2000).

از این رو توسعه زنجیره هیدروکربن به‌وسیله کاربرد سیلان از واکنش‌دهی فیبرها به‌وسیله پیوندهای عرضی شبکه به علت پیوندهای کووالانسی بین ماتریس و فیبر جلوگیری می‌کند. واکنش شماتیک سیلان بشرح زیر است (Agrawal, et al., 2000):



می‌رسد. بدین دلیل تولید پلاستیک‌های دوستدار محیط‌زیست اهمیت بیشتری یافته است (plastic European, 2010). در سالیان اخیر چندسازه ساخته شده از پلیمرهای زیست تجزیه‌پذیر / الیاف طبیعی به علت تخریب کامل این مواد در خاک و عدم انتشار ترکیبات سمی در بسیاری از تحقیقات مورد توجه قرار گرفتند (Shibata, et al., 2003, Puglia, et al., 2004, Shibata, et al., 2003, Shogren, et al., Zini, et al., 2004). دو دلیل ذکر شده در بالا می‌تواند دلایل مهمی برای جایگزینی این پلیمرها با پلیمرهای رایج مانند پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌اتیلن (PE) و پلی‌استایرن (PS) باشد. همچنین ویژگی‌های مکانیکی و گرمایی پلیمرهای زیستی به پلیمرهای مانند PP, PE و PS بسیار نزدیک است (Vink, et al., 2002). از مهمترین پلیمرهای زیستی به کار رفته در ساخت چندسازه‌های زیستی می‌توان به پلی‌لاکتیک اسید (PLA) و پلی‌هیدروکسی بورات (PHB) اشاره کرد. ویژگی‌های کششی این دو پلیمر زیستی در جدول ۱ ارائه شده است (Faruka, et al., 2012). البته پلی‌لاکتیک اسید (PLA) به دلیل داشتن ویژگی‌های مکانیکی بالاتر به‌عنوان امیدبخش‌ترین پلیمر زیستی شناخته شده است (Pilla, et al., 2008).

جدول ۱- ویژگی‌های کششی پلیمرهای زیست تجزیه‌پذیر به‌عنوان ماتریس (Faruka, et al., 2012)

ماتریس	مقاومت کششی (Mpa)	مدول الاستیسیته کششی (GPa)
PLA	۶۳/۵±۰/۴	۳/۴±۰/۲۳
PHB	۲۷/۳±۰/۳	۲/۱۴±۰/۷

با وجود اینکه PLA پلیمر سفت با مقاومت مکانیکی عالی است، اما برای بسیاری از کاربردهای تجاری بسیار شکننده است. تقویت PLA با الیاف طبیعی امکانی برای افزایش

هدف از انجام این تحقیق ساخت چندسازه‌ای زیست تجزیه‌پذیر با استفاده از PLA/الیاف ساقه گندم بوده است. استفاده از الیاف ساقه گندم به علت کاهش فشار بر منابع جنگلی و کاهش فشار بر محیط‌زیست به علت مضرات سوزاندن این الیاف بوده است. همچنین تیمار الیاف کاه گندم به وسیله محلول سیلان به علت سازگاری بهتر بین دو مرحله را می‌توان هدف اصلی این تحقیق عنوان کرد.

تیمار سیلانی الیاف کاه گندم

در ابتدا قبل از انجام تیمار سیلانی بر روی الیاف کاه گندم برای پاک کردن آسان ناخالص‌ها ابتدا الیاف در محلول ۱۰ درصد هیدروکسید سدیم (NaOH) خیس شد. آنگاه برای انجام تیمار سیلانی الیاف کاه گندم تیمار شده قلیایی را در ۵ درصد محلول سیلان (درصد وزنی در نسبت الیاف) برای هیدرولیز در ترکیب آب/ اتانول (۴۰:۶۰ W/W) حل می‌کنیم. سپس با استفاده از اسید استیک PH محلول را در حدود ۴ تنظیم کرده و محلول را به صورت پیوسته به مدت ۱ ساعت به هم می‌زنیم. سپس الیاف کاه گندم را در محلول به مدت ۳ ساعت خیس می‌کنیم. بعد الیاف کاه گندم را شستشو داده و در هوا آزاد به مدت سه روز نگه می‌داریم؛ سرانجام الیاف کاه گندم را در آون ۸۰ درجه سانتی‌گرادی به مدت ۱۲ ساعت خشک می‌کنیم.

مواد و روش‌ها

پلی لاکتیک اسید مورد استفاده در این تحقیق از شرکت Shanghai Freeman Chemicals از چین تهیه شد. دانسیته 1.25 g/cm^3 و شاخص جریان مذاب (MFI) $15-30 \text{ g/10min}$ برای پلی لاکتیک اسید تهیه شده گزارش شده است. از تری اتوکسی متیل سیلان^۲ ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۸ درصد استفاده شد.

تهیه الیاف از کاه گندم

برای انجام بهتر بخارزنی و پالایش، کاه گندم خشک شده به اندازه چوب کبریت (شکل A/۱) تکه‌تکه شد، علت این کار کم کردن تجمع کاه گندم بر روی دیسک سیستم پالایش بوده است. برای بخارزنی کاه گندم ابتدا تکه‌های کاه گندم به مدت ۱۲ ساعت در آب خیس شد و بعد در دمای



شکل ۱- ساقه‌های گندم تکه‌تکه شده (A) و الیاف کاه گندم تهیه شده (B)

1-Melt Flow Index
2-Triethoxymethylsilane

طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR^۱):

درصد جذب آب در زمان غوطه‌وری t با رابطه ۳ محاسبه شد:

$$WA(t) = [(W_t - W_0)/W_0] \times 100 \quad \text{رابطه ۳}$$

در رابطه فوق $WA(t)$ = مقدار جذب آب در زمان غوطه‌وری t (درصد)، W_t = وزن نمونه‌ها در زمان غوطه‌وری (g) و W_0 = وزن خشک نمونه قبل از غوطه‌وری (g) را نشان می‌دهد.

درصد واکنشیدگی ضخامت در زمان غوطه‌وری t با رابطه ۴ محاسبه گردید:

$$TS(t) = [(T_t - T_0)/T_0] \times 100 \quad \text{رابطه ۴}$$

در رابطه فوق $TS(t)$ = واکنشیدگی ضخامت در زمان غوطه‌وری t (درصد)، T_t = ضخامت نمونه‌ها در زمان غوطه‌وری (mm) و T_0 = ضخامت نمونه در حالت خشک (mm) را نشان می‌دهد.

آزمون‌های مکانیکی: آزمون خمش و کشش به ترتیب مطابق آیین‌نامه D ۷۹۰ و D ۶۳۸ استاندارد ASTM و با سرعت بارگذاری ۵ mm/min بر روی نمونه‌ها انجام شد. بدین منظور از دستگاه (INSTRON) مدل ۴۴۸۹ استفاده شد. مقاومت به ضربه مطابق آیین‌نامه D ۲۵۶ استاندارد ASTM به صورت بدون فاق بر روی نمونه‌ها انجام شد. به این منظور از دستگاه مدل ۵۱۰۲ ساخت شرکت Zwick استفاده شد.

گرماسنج پویسی تفاضلی (DSC^۲): رفتار ذوب و کریستالینه چندسازه با استفاده از دستگاه DSC مدل با اتصال به خنک‌کننده تحت اتمسفر نیتروژن مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا هر نمونه از ۲۵ تا ۲۰۰ °C گرمادهی شد و بعد نمونه با سرعت ۵ °C/min تا ۵۰ °C - خنک شده و نمونه به مدت دو دقیقه در دمای ۵۰ °C - نگاه داشته شد و

تجزیه و تحلیل FTIR به وسیله دستگاه انجام شد. میزان ۲ گرم از الیاف کاه گندم به صورت کامل پودر شده و با برومید پتاسیم (KBr) ترکیب شد. ترکیب به دست آمده درون یک دیسک با استفاده از پرس هیدرولیکی فشرده و متراکم شد. نمونه‌های تهیه شده با استفاده از طیف IR در محدوده طیفی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ با وضوح ۴ cm⁻¹ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

ساخت چندسازه:

از سطح الیاف کاه گندم به میزان ۲۰، ۳۵ و ۴۵ درصد وزنی به صورت بدون تیمار و تیمار شده با سیلان برای ساخت چندسازه استفاده شد. همچنین نمونه PLA خالص به علت مقایسه با چندسازه‌های ساخته شده تهیه شد. قبل از اختلاط مواد، برای جلوگیری از رطوبت موجود در مواد مورد استفاده که فاکتور مؤثری در ساخت چندسازه است الیاف کاه گندم (تیمار شده و بدن تیمار) و PLA را به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۵ °C درون آون قرار دادیم. برای اختلاط مواد از اکسترودر دو ماریچ ناهمسوگرد با پنج ناحیه دمایی ۱۶۰، ۱۶۵، ۱۷۰، ۱۷۵ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت چرخش ۳۰ rpm استفاده شده است. نمونه‌های ساخته شده ابتدا به مدت ۵-۶ دقیقه در دمای ۱۸۰ °C پرس پیش حرارت داده شدند و بعد در همین دما با فشار پرس ۳۰ Mpa و به مدت ۳-۴ دقیقه تحت پرس قرار گرفتند.

جذب آب و واکنشیدگی ضخامت:

جذب آب و واکنشیدگی ضخامت (کوتاه مدت و بلند مدت) مطابق استاندارد ASTM آیین‌نامه D ۷۰۳۱-۰۴ بر روی نمونه‌هایی به ابعاد ۲×۲ cm انجام شد. برای توزین نمونه‌ها از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ gr و برای اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها از میکرومتر با دقت ۰/۰۰۱ mm استفاده شد.

کشنی گروه‌های OH - است (Tawakkal, et al., 2010). برای الیاف کاه گندم پیوند خورده با سیلان شدت پیک در $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ پایین تر بوده که دلالت بر واکنش گروه‌های OH- در دسترس دارد. گروه‌های OH- که در دسترس قرار می‌گیرند با سیلان پیش هیدرولیز شده پیوند شیمیایی برقرار می‌کنند (Tee, et al., 2013). وجود پیک قوی تر در محدوده $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ می‌تواند مربوط به پیوند Si-O-Si با S-O سلولز باشد. بعد از شکل‌گیری پیوند سیلانی پیک بلندتری در محدوده 1035 cm^{-1} به وجود می‌آید که مربوط به همپوشانی پیوند Si-O-Si و انبساط C-O سلولز است (Frone, et al., 2011). ارتعاش در پیک 1740 cm^{-1} مربوط به شکل‌گیری انبساطی C=O از متیل استر و کربوکسیلیک اسید در پکتین و همی سلولز است (Song, et al., 2013). سیلان دارای گروه‌های اتوکسی است که می‌تواند با هیدرولیز در آب تولید سیلانول کند. البته واکنش سیلانول با گروه‌های OH- الیاف سلولزی باعث شکل‌گیری پیوندهای کووالانت با دیواره سلولی خواهد شد (Kalia, et al., 2009).

در نهایت گرمادهی مجدد تا $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ با سرعت $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شد.

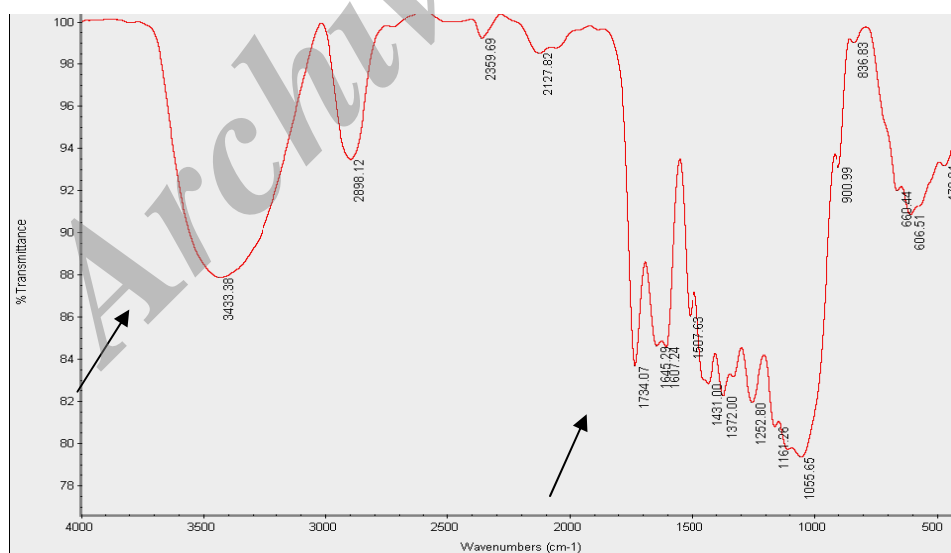
تهیه تصویر الکترونی توسط میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM^1):

پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در آب، به منظور تحلیل بهتر نتایج ویژگی‌های فیزیکی تصاویر SEM از سطح نمونه‌ها تهیه شده است. میکروسکوپ الکترونی از نوع SEM ساخت شرکت فیلیپس (Philips) از کشور هلند و مدل ۳۰ XL است. ولتاژی که توسط این نوع میکروسکوپ مورد استفاده قرار گرفت 20 KV است.

نتایج

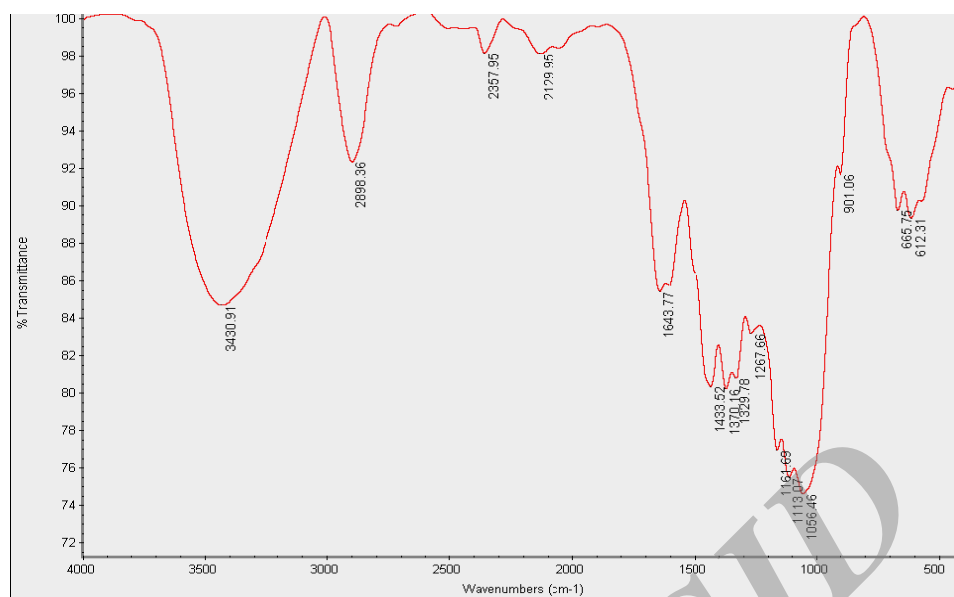
طیف‌سنجی مادون قرمز بر روی الیاف قبل و بعد از تیمار سیلانی

مقایسه شکل ۲ (الیاف کاه گندم بدون تیمار) و ۳ (الیاف کاه گندم تیمار شده با سیلان) تفاوت در شدت پیک $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ وجود داشته که مربوط به ارتعاش



شکل ۲- طیف‌های به دست آمده حاصل از الیاف کاه گندم بدون تیمار

1 - Scanning electron microscopy

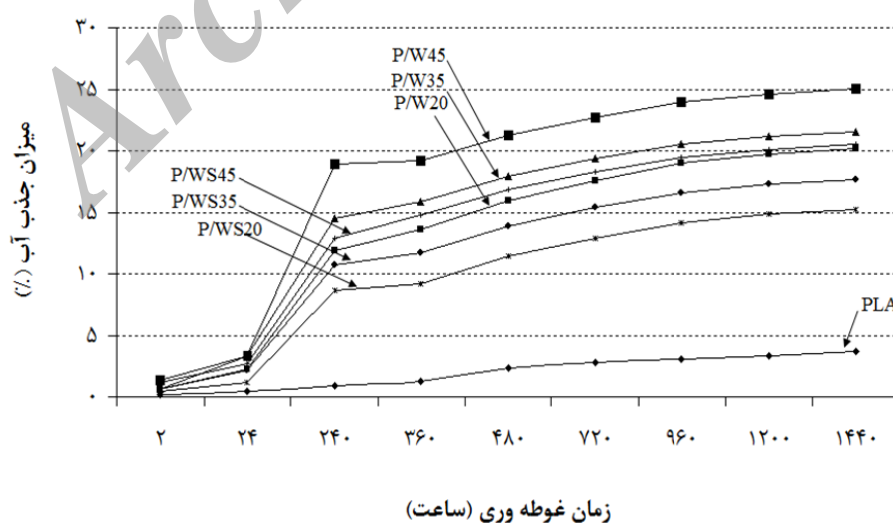


شکل ۳- طیف‌های به دست آمده حاصل از الیاف کاه گندم تیمار شده با سیلان

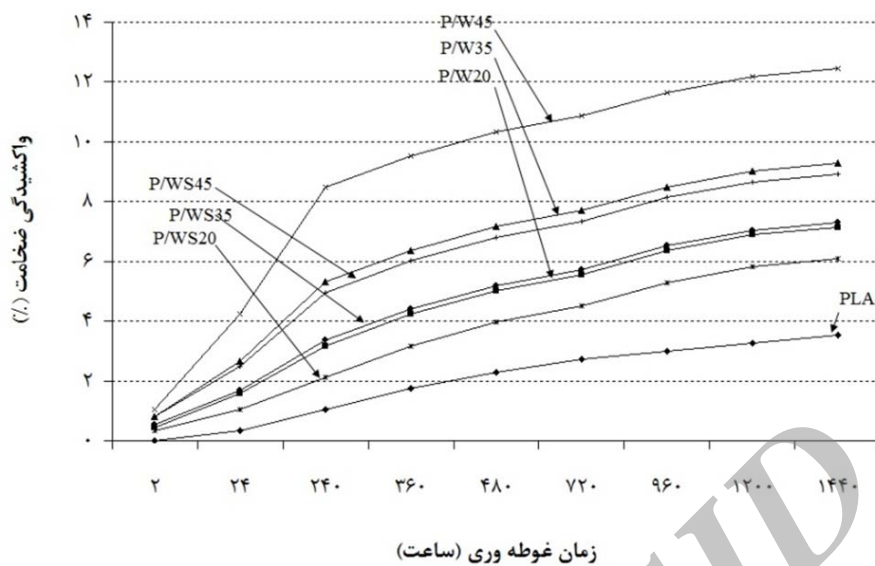
بررسی برای تحلیل ثبات ابعادی مشخص شد که کمترین میزان جذب آب متعلق به PLA خالص بوده است که می‌توان این موضوع را به خاصیت آب‌گریزی این ماده نسبت داد. با افزودن الیاف کاه گندم بدون تیمار و تیمار شده به PLA خالص جذب آب چندسازه‌ها روند افزایشی را نشان داده است.

جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت

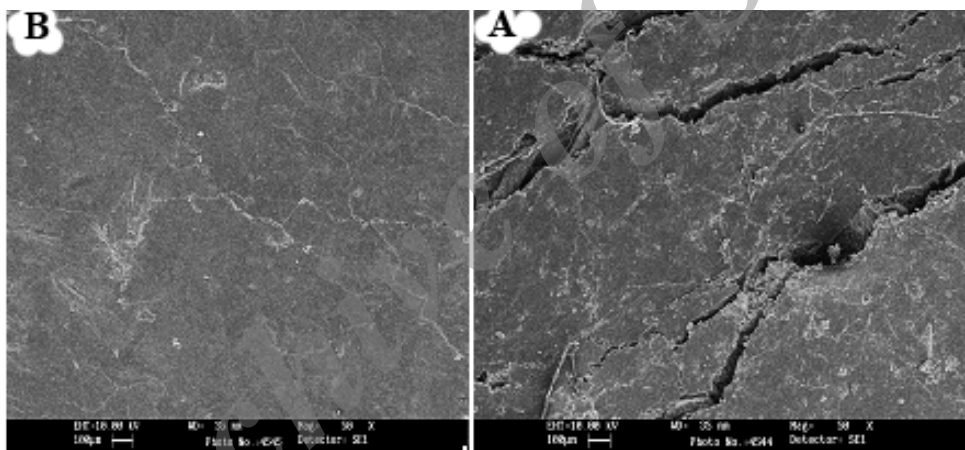
شکل ۴ و ۵ به ترتیب جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت (ثبات ابعادی) چندسازه PLA/الیاف کاه گندم تیمار شده و بدون تیمار را نشان می‌دهد. ثبات ابعادی نمونه‌ها تا ۱۴۴۰ ساعت اندازه‌گیری شده است. جذب آب و واکنش‌پذیری ضخامت روند یکسانی را در تمامی نمونه‌ها نشان داده‌اند. در تمامی زمان‌های مورد



شکل ۴- جذب آب چندسازه PLA/الیاف کاه گندم بدون تیمار و تیمار شده



شکل ۵- واکسیدگی ضخامت چندسازه PLA/الیاف کاه گندم بدون تیمار و تیمار شده



شکل ۶- تصویر SEM از سطح چندسازه PLA/الیاف کاه گندم بدون تیمار (A) و الیاف کاه گندم سیلان دار شده (B)

تیمار کاهش معنی داری را نشان داده است. بنابراین ضروری است برای کاهش قطبیت فیبر به وسیله تیمار سطحی مناسب از ترکیبات سیلانی استفاده شود. تصاویر SEM تهیه شده از سطح چندسازه‌های ساخته شده (شکل ۶) به وضوح نشان می‌دهد که غوطه‌وری نمونه‌ها در آب باعث به وجود آمدن ترک و شکاف بسیار عمیق در چندسازه PLA/الیاف بدون تیمار شده است، درحالی‌که در تصویر تهیه شده از سطح چندسازه PLA/الیاف تیمار شده با سیلان چنین ترک و شکاف‌های مشاهده نشده است؛ بنابراین این اشکال به خوبی

با افزایش زمان از ۲ تا ۱۴۴۰ ساعت در تمامی نمونه‌های ساخته شده (PLA خالص و چندسازه PLA/الیاف کاه گندم بدون تیمار و تیمار شده) افزایش جذب آب مشاهده شده است. در تمامی نمونه‌های ساخته شده با افزایش میزان الیاف بدون تیمار از ۱۵ به ۴۵ درصد جذب آب افزایش یافته است که می‌توان بیان کرد به علت افزودن الیاف با خاصیت آبدوستی افزایش در جذب آب نمونه‌ها مشاهده شده است. با افزودن الیاف تیمار شده سیلانی جذب آب نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های ساخته شده با الیاف بدون

افزودن الیاف تیمار شده با سیلان تأثیر مثبتی بر مقاومت کششی چندسازه PLA داشته و در میزان‌های ۳۵ و ۴۵ درصد وزنی با PLA خالص برابری کرده و باعث افزایش در مقاومت کششی چندسازه شده است. با افزایش یافتن میزان الیاف سفت‌تر انتقال بهتری از تنش انجام شده و باعث بهبود در مدول کششی چندسازه نسبت به PLA خالص شده است. بنابراین می‌توان بیان کرد که استفاده از الیاف تیمار شده سیلانی باعث به وجود آمدن انتقال بهتر تنش نسبت به الیاف بدون تیمار شده و افزایش بالاتری را در مدول کششی نشان داده است که دلالت بر چسبندگی سطح مشترک خوب و بهبود در ویژگی‌های مکانیکی دارد.

گرماسنج پوبشی تفاضلی (DSC)

ویژگی‌های گرمایی بررسی شده توسط DSC در جدول ۳ به صورت خلاصه ارائه شده است. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، دمای بلورینگی (T_c)، دمای ذوب (T_m)، آنتالپی بلورینگی (ΔH_c) و آنتالپی ذوب (ΔH_m) از بررسی داده‌های DSC استخراج شده است. درجه کریستالینیتته (χ) با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{f \cdot \Delta H_m^0} \times 100$$

در فرمول بالا f کسر حجمی میزان PLA به کار رفته در ساخت چندسازه، ΔH_m آنتالپی ذوب به دست آمده از آزمون، ΔH_m^0 آنتالپی ذوب PLA خالص است که با استناد به نوشته‌های گذشته $93/7 \text{ J/g}$ عنوان شده است (Nyambo, *et al.*, 2010; Raya, *et al.*, 2003). البته تغییرات معنی‌داری در T_m پلی لاکتیک خالص و چندسازه‌های ساخته شده با الیاف گندم بدون تیمار و تیمار شده مشاهده نشده است. در بررسی T_g مشاهده شد که با افزودن الیاف بدون تیمار گندم به PLA تغییرات معنی‌داری انجام نشده، درحالی‌که با افزودن الیاف گندم تیمار شده با سیلان میزان T_g افزایش یافته است.

نشان می‌دهد که تیمار سیلانی باعث کاهش طبیعت آبدوستی الیاف شده و بهبود در اتصالات سطح مشترک بین دو مرحله را سبب شده و در نهایت ترک و شکاف کمتری در چندسازه ساخته شده مشاهده شده است.

ویژگی‌های کششی

جدول ۲ ویژگی‌های کششی (مدول الاستیسیته کششی و مقاومت کششی) را نشان می‌دهد. با افزودن الیاف گندم به PLA میزان مدول الاستیسیته کششی چندسازه نسبت به PLA خالص افزایش یافته است. با افزایش میزان بالاتر الیاف میزان مدول الاستیسیته کششی روند افزایشی را نشان داده است. ساخت چندسازه با الیاف تیمار شده با سیلان ویژگی‌های کششی بالاتری را نسبت به چندسازه بدون تیمار الیاف نشان داده است. به طوری‌که بالاترین میزان مدول الاستیسیته کششی مربوط به چندسازه PLA/الیاف (۴۵ درصد) تیمار شده با سیلان بوده است که نسبت به PLA خالص ۱۲۱ درصد و نسبت به چندسازه مشابه بدون تیمار الیاف ۴۰ درصد افزایش نشان داده است. درحالی‌که با افزودن الیاف به PLA خالص میزان مقاومت کششی کاهش یافته اما با افزایش بیشتر الیاف روند صعودی در مقاومت کششی چندسازه مشاهده شده است.

جدول ۲- ویژگی‌های کششی چندسازه PLA/الیاف

گاه گندم بدون تیمار و تیمار شده

کد نمونه	مدول الاستیسیته کششی (Mpa)	مقاومت کششی (Mpa)
PLA	۴۳۰۹±۴۳۶	۵۳/۳۸۳±۱/۰۴۰
P/W20	۵۷۷۹±۶۰۳	۳۶/۴۵۷±۲/۲۳۹
P/W20S	۸۸۷۹±۴۳	۴۲/۱۸۳±۱/۴۲۳
P/W35	۶۳۱۵±۱۰۶	۲۷/۵۷۳±۰/۷۰۲
P/W35S	۹۳۱۲±۲۱۰	۵۶/۳۹۷±۰/۵۸۵
P/W45	۶۸۲۵±۸۹	۲۵/۰۸۰±۰/۹۰۶
P/W45S	۹۵۶۰±۱۲۵	۵۳/۸۴۰±۰/۵۷۲

جدول ۳- ویژگی‌های گرمایی PLA خالص و چندسازه PLA/الیاف کاه گندم

کد نمونه	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	% (درصد)	T _m (°C)	T _g (°C)
PLA	۹۷/۱۴	۷/۶۵	۳۱/۸۲	۳۳/۹۷	۱۷۱/۰۱	۵۹
PLA/20W	۱۱۰/۶۷	۲۹/۳۴	۳۰/۳۲	۴۰/۴۴	۱۷۲/۰۵	۶۰
PLA/35W	۱۰۸/۸۵	۱۹/۸۲	۲۴/۰۹	۳۹/۵۵	۱۷۲/۳۶	۶۱
PLA/45W	۱۰۸/۷۹	۱۲/۲۹	۲۰/۱۴	۳۹/۰۸	۱۷۰/۶۴	۵۹
PLA/20W _s	۱۱۰/۹۸	۲۵/۳۱	۳۱/۲۵	۴۱/۶۸	۱۷۲/۵۴	۶۰
PLA/35W _s	۱۱۷/۲۳	۱۴/۸۳	۲۸/۷۴	۴۷/۱۷	۱۷۳/۱۱	۶۳
PLA/45W _s	۱۱۸/۵۴	۱۲/۳۰	۲۴/۸۷	۴۸/۲۵	۱۶۲/۳۹	۶۴

افزودن الیاف کاه گندم به PLA تأثیر مثبتی بر درجه بلورینگی داشته و باعث افزایش در این ویژگی شده است. البته استفاده از الیاف کاه گندم تیمار شده با سیلان افزایش بیشتری در درجه بلورینگی چندسازه PLA نسبت به چندسازه PLA/الیاف کاه گندم بدون تیمار نشان داده است.

بحث

ویژگی‌های فیزیکی، ویژگی‌های کششی و رفتار ذوب و بلورینگی چندسازه PLA/الیاف کاه گندم (بدون تیمار و تیمار شده) مورد بررسی قرار گرفت. برای اثبات صحت انجام تیمار سیلانی بر روی الیاف گندم از آزمون FTIR استفاده شد و طیف‌های به‌دست آمده صحت انجام تیمار را بر روی الیاف نشان داد. با توجه به نتایج به‌دست آمده مشخص شد که ثبات ابعادی چندسازه PLA/الیاف کاه گندم تیمار شده نسبت به چندسازه PLA/الیاف کاه گندم بدون تیمار بهبود یافته است. الیاف طبیعی به علت دارا بودن گروه‌های فراوان هیدروکسیلی در ساختار الیاف دارای طبیعت آبدوستی قوی هستند. به‌طوری‌که با شکل‌گیری پیوند هیدروژنی بین الیاف (دیواره سلولی الیاف) و مولکول‌های آب (Herrera-Estrada, et al., 2008) در طی غوطه‌وری چندسازه‌ها در آب، ثبات ابعادی نمونه‌ها به‌شدت تغییر می‌کند. استفاده از تیمار سیلانی انرژی سطحی الیاف را تغییر

با افزودن الیاف به PLA میزان T_c و ΔH_c افزایش یافته است. میزان T_c با افزودن الیاف کاه گندم (تیمار شده و بدون تیمار) نسبت به PLA خالص افزایش یافته است. همچنین با افزایش بیشتر میزان الیاف کاه گندم تیمار شده (۲۰ تا ۴۵ درصد) افزایش بیشتری در T_c چندسازه مشاهده شده است. درحالی‌که با افزایش بیشتر میزان کاه گندم بدون تیمار میزان T_c کاهش یافته است. به‌طوری‌که بیشترین میزان T_c مربوط به چندسازه حاوی الیاف تیمار شده با سیلان (۴۵ درصد) وزنی به میزان ۱۱۸/۵۴ °C بوده است، درحالی‌که PLA خالص میزان ۹۷/۱۴ °C را نشان داده است. نتایج ΔH_c نشان داد که افزایش معنی‌داری در اثر افزودن الیاف کاه گندم (تیمار شده و بدون تیمار) نسبت به PLA خالص در چندسازه‌های ساخته شده به‌دست آمده است. بنابراین با افزودن بیشتر میزان الیاف در تمامی نمونه‌ها میزان ΔH_c کاهش یافته است. بیشترین میزان ΔH_c (۲۹/۳۴ J/g) مربوط به چندسازه PLA/الیاف کاه گندم بدون تیمار (۲۰ درصد) بوده است. درحالی‌که میزان ΔH_c برای PLA خالص J/g ۷/۶۵ مشاهده شده است. به‌طور کلی میزان ΔH_c چندسازه ساخته شده با الیاف بدون تیمار بیشتر از الیاف تیمار شده با سیلان بوده است. در خصوص ΔH_m، در تمامی نمونه‌های ساخته شده دیگر با استفاده از الیاف تیمار شده و بدون تیمار میزان ΔH_m کمتر از PLA خالص مشاهده شده است.

افزایش تردی، جهت‌گیری بهتر الیاف و افزایش اتصالات بین دو مرحله باعث افزایش معنی‌داری در مقاومت‌کششی چندسازه شده است. افزایش در میزان T_g چندسازه‌های ساخته شده نسبت به PLA خالص نشان‌دهنده تغییر از ویژگی نرم و انعطاف به حالت سخت و سفت است (Velasco, et al., 1996). با توجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان عنوان کرد که استفاده از الیاف کاه تیمار شده تأثیر مثبت بر T_g چندسازه ساخته شده نسبت به PLA خالص و چندسازه PLA/الیاف کاه گندم بدون تیمار داشته است. البته دو فاکتور اصلی کنترل‌کننده بلورینگی سیستم چندسازه پلیمریک وجود دارد (Albano, et al., 2003).

افزودنی به کار گرفته شده دارای تأثیر هسته‌زایی است که در نتیجه باعث افزایش دمای بلورینگی (T_c) شده و تأثیر مثبتی بر درجه بلورینگی (χ) می‌گذارد.

افزودنی به کار گرفته از انتقال و پخش زنجیره مولکولی پلیمر به سطح کریستال پلیمر در حال رشد، در چندسازه جلوگیری کرده است؛ که در نتیجه کاهش در دمای بلورینگی (T_c) شده و تأثیر منفی بر درجه بلورینگی (χ) می‌گذارد.

پس با توجه به نتایج به‌دست‌آمده حاصل از تغییرات T_c و χ می‌توان بیان کرد که به کار بردن الیاف کاه گندم دارای تأثیر هسته‌زایی است و تأثیر مثبتی بر درجه بلورینگی (χ) داشته است. درحالی‌که درجه بلورینگی (χ) چندسازه PLA/الیاف کاه گندم تیمار نشده بالاتر از چندسازه PLA/الیاف کاه گندم تیمار شده با سیلان بوده است. البته نتایج به‌دست‌آمده با برخی نتایج به‌دست‌آمده از استفاده الیاف در ساخت چندسازه با PLA مغایرت داشته است. به‌عنوان مثال آنتالی بلورینگی و دمای بلورینگی با افزودن الیاف سلولزی کاغذ روزنامه بازیافتی به PLA کاهش یافته است (Huda, et al., 2005). البته کاهش در این ویژگی‌ها جلوگیری الیاف از پخش و انتقال زنجیره مولکولی PLA به سطح هسته‌زایی در چندسازه عنوان شده است.

داده و در نهایت باعث کاهش در طبیعت آبدوستی الیاف طبیعی می‌شود (Shah, et al., 2009). بنابراین می‌توان بیان کرد که اتصالات سطح مشترک بهتر بین الیاف کاه گندم تیمار شده با سیلان و PLA باعث چسبندگی بهتر این دو مرحله شده و در نهایت کاهش در ثبات ابعادی چندسازه را باعث می‌شود (Bhatnagar & Srivatsan., 2009). جذب آب به درون چندسازه بر اساس (۱) شکاف‌های بسیار ریز بین زنجیره پلیمر، (۲) شکاف و ترک در سطح مشترک بین فیبر و ماتریس به علت عدم ترشوندگی و اشباع‌پذیری کامل و (۳) ترک‌های ریز در قالب ماتریس به علت فرایند ترکیب تعیین می‌شود (Lachazo, et al., 2001). حضور گروه‌های هیدروکسیل و گروه‌های قطبی دیگر در فیبرها باعث سازگاری ضعیف بین پرکننده و پلیمر می‌شود. این کار سبب ایجاد ترک، شکاف و چسبندگی ضعیف سطح مشترک می‌شود (Lachazo, et al., 2001). افزایش در مدول الاستیسیته کششی چندسازه نسبت به PLA خالص نشان‌دهنده این است که تنش مورد انتظار از ماتریس پلیمر به الیاف سفت‌تر انتقال یافته است (Huda, et al., 2005). بنابراین می‌توان بیان کرد که استفاده از الیاف تیمار شده سیلانی باعث به وجود آمدن انتقال بهتر تنش نسبت به الیاف بدون تیمار شده و افزایش بالاتری را در مدول کششی نشان داده‌اند که دلالت بر چسبندگی سطح مشترک خوب و بهبود در ویژگی‌های مکانیکی دارد. معمولاً جهت‌گیری الیاف و تردی مناسب الیاف با رزین پلیمر (English, et al., 1995)، توزیع مناسب فیبرها و افزایش چسبندگی سطح مشترک را بدنبال دارد (Coutinho, et al., 1997). علت افزایش در ویژگی‌های مکانیکی چندسازه تیمار شده با سیلان ذکر شده است که تأثیری مثبت در انتقال تنش بین ماتریس و فیبر داشته و پیوندهای مناسب در سطح مشترک ایجاد می‌کند. البته کاهش در مقاومت‌کششی (مقاومت‌های مکانیکی) در چندسازه حاوی الیاف کاه گندم بدون تیمار را می‌توان به تردی ناکافی الیاف با ماتریس و عدم اتصالات قوی بین دو مرحله نسبت داد که منتج به شکست آسان چندسازه شده است. درحالی‌که کاربرد الیاف تیمار شده با

- material in polymer composites- a review. *Polymer Engineer Science*, 49: 1253–1272,
- Lachazo, M., Albano, C., Ganzalez, J., Perea, R., and Canada, M., 2001. Polypropylene/wood flour composites: Treatment and properties. *Composite Structure*, 54: 207-214
- Nyambo, C., Mohanty, A., and Misra, M., 2010. Polylactide-based renewable green composites from agricultural residues and their hybrids. *Biomacromolecules*, 11: 1654–1660,
- Pilla, S., Gong, S., and O'Neill, E., 2008. Polylactide-Pine Wood Flour Composites. *Polymer Engineer and Science*, 48: 578–587
- Puglia, D., Tomassucci, A., and Kenny, J., 2003. Processing, properties and stability of biodegradable composites based on Mater-Bi and cellulose fibres. *Polymer Advance Technology*, 14: 749–756
- Raya, S., Yamada, K., Okamoto, M., and Ueda, K., 2003. Crystallization Behavior and Morphology of Biodegradable Polylactide/ Layered Silicate Nanocomposite. *Polymer*, 44: 857-866
- Rosa, D., Rodrigues, T., Guedes, C., and Calil, M., 2003. Effect of thermal aging on the biodegradation of PCL, PHBV and their blends with starch in soil compost. *Journal Applied Polymer Science*, 89: 3539–3546
- Shah H. Srinivasulu B. and Shit S., 2009. The Effect of Surface treatment on the Properties of Woven Banana Fabric based Unsaturated Polyester Resin Composites. *International Journal of Scientific Engineering and Technology*, 3: 86-90
- Shogren, R., Doane, W., Garlotta, D., Lawton, J., and Willett, J., 2003. Biodegradation of starch/poly(lactic acid)/poly (hydroxyester-ether) composite bars in soil. *Polymer Degradable Stability*, 79: 405–411
- Shibata, M., Oyamada, S., Kobayashi, S., and Yaginuma, D., 2004. Mechanical properties and biodegradability of green composites based on biodegradable polyesters and lyocell fabric. *Journal Applied Polymer Science*, 92: 3857–3863
- Shibata, M., Ozawa, K., Teramoto, N., Yosomiya, R., and Takeishi, H., 2003. Biocomposites made from short Abaca fiber and biodegradable polyesters. *Macromol Material Eng*, 288, 35–43
- Song, Y., Liu, J., Chen, S., Zheng, Y., Ruan, S., and Bin, Y., 2013. Mechanical Properties of Poly (Lactic Acid)/Hemp Fiber Composites Prepared with a Novel Method. *Journal Polymer Environmental*, 4: 105-111
- Tawakkal, I., Talib, R., Khalina, A., Chin, N., and Ibrahim, M., 2010. Optimization of processing variables of kenaf derived cellulose reinforced poly lactic acid. *Asian Journal of Chemistry*, 22: 6652-
- منابع مورد استفاده**
- Agrawal, R., Saxena, N., Sharma, K., Thomas, S., and Sreekala, M., 2000. activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites. *Material Science Engineer A*, 277: 77-82
- Albano, C., Papa, J., Ichazo, M., Gonzalez, J., and Ustariz, C., 2003. Application of different macro kinetic models to the isothermal crystallization of PP/talc blends. *Composite Structure*, 62: 291-302
- Balasuriya, P., Ye, L., Mai, Y., and Wu, J., 2002. Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites, II. Interface modification. *Journal Applied Polymer Science*, 83: 2505–2521
- Bhatnagar, N., and Srivatsan, T., 2009. Processing and Fabrication of Advanced Materials. International Publishing House, 5: 728-729
- Coutinho, F., Costa, T., and Carvalho, D., 1997. Polypropylene wood fiber composites: Effects of treatment and mixing conditions on mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 65: 1227-1236
- English, B., and Falk, R., 1995. Factors That Affect the Application of Wood Fiber–Plastic Composites. Forest Products Society, Madison. P. 198
- European plastics, "Plastics – the Facts," 2010.
- Faruka, O., Bledzka, A., Fink, H., and Sain, M., 2012. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress In Polymer Science*, 37:1552- 1596
- Febrianto, F., Yoshioka, M., Nagai, Y., Mihara, M., and Shiraishi, N., 2001. Composites for wood and trans-1,4-isoprene rubber II: processing conditions for production of the composites. *Wood Science Technology*, 35: 297–310
- Frone, A., Berlioz, S., Chailan, J., Panaitescu, D., and Donescu, D., 2011. Cellulose fiber reinforced poly lactic acid. *Polymer Composites*, 32: 976-985
- Huda, M., Mohanty, A., and Drzal, L., 2005. "Green" Composites from Recycled Cellulose and Poly (lactic acid): Physico-mechanical and Morphological Properties Evaluation. *Journal of Material Science*, 40: 422 –4229
- Herrera-Estrada, L., Pillay, S., and Vaidya, U., 2008. Banana Fiber Composites for Automotive and Transportation Applications Automotive. composites conference & exhibition. P.18
- Huda, M., Drzal, L., and Misra, M., 2005. A Study on Biocomposites from Recycled Newspaper Fiber and Poly(lactic acid), *Industry Engineering Chemistry Resources*, 44: 5593-5601
- Kalia, S., Kaith, B., and Kaur, I., 2009. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing

2002. Applications of life cycle assessment to NatureWorksTM. Science Direct, 80, 403-419
- Zini, E., Baiardo, M., Armelao, L., and Scandola, M., 2004. Biodegradable polyesters reinforced with surface-modified vegetable fibers. Macromol Bioscience, 4: 286–295
- Zhao, Y., Qiu, J., Feng, H., and Zhang, M., 2012. The interfacial modification of rice straw fiber reinforced poly (butylene succinate) composites: Effect of amino silane with different alkoxy groups. Journal Applied Polymer Science, 125: 3211-3220,
- 6662
- Tee, y., Talib, R., Khalina, A., Chin, N., Basha, R., and Khairul, Y., 2013. thermally grafting aminosilane onto kenaf derived cellulose and its influence on the thermal properties of poly (lactic acid) properties. Bioresources, 8: 4468-4483
- Velasco, J., De Saja, J., and Martinez, A., 1996. Crystallization behavior of polypropylene filled with surface-modified talc. Journal of Applied Polymer Science, 61: 125–132
- Vink, E., Rabagob, K., Glassner, D., and Gruber, P.,

Archive of SID

The investigation on composites produced using polylactic acid/wheat straw fibers treated with silane

M. Kalagar¹, B. Baziyar^{*2}, H. Khademi eslam³, E. Ghasmi⁴ and A.H. Hemmasi³

1-Ph.D. Student, Department, Department of Wood and Paper Science, Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2*-Corresponding author, Assistant professor, Department, Department of Wood and Paper Science, Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. Email: behzad1351@yahoo.com

3- Associate Professor, Processing Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.

4- Associate Professor, Department, Department of Wood and Paper Science, Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Received: Aug., 2014 Accepted: Jan., 2015

Abstract

In this paper, the properties of polylactic acid (PLA)/ wheat straw fiber composites manufactured using twin screw extruder and compression molding were studied. Wheat straw fibers were treated with triethoxymethyl silane to produce better compatibility between two phases. Physical and tensile properties of the composites were measured and analyzed. The effect of the wheat straw fibers on the thermal properties of composites was determined using DSC techniques. The effect of silane treatment on the wheat straw fibers was analyzed by FTIR. Scanning electron microscopy of composite samples surface were used to study water absorption and thickness swelling. Composites made using treated wheat straw fiber showed significantly lower water absorption and thickness swelling than composites made using PLA/ untreated wheat straw fibers. The lower amount of water absorption and thickness swelling occurred in the pure PLA composites. The cracks and break occurred at the surface of PLA/ untreated wheat straw fibers composites after immersion in the water indicating higher water absorption and thickness swelling. The treated wheat straw fibers due to better wetting and better bonding at the interfacial layer with PLA matrix showed higher tensile properties compared with PLA/ untreated wheat straw fiber composites. Differential scanning calorimeter test showed that with the addition treated wheat straw fibers to PLA increased glass transition temperature. The nucleating effect of wheat straw fibers, special treatment with silane increased in the crystallization temperature of composites compared to PLA which is a positive effect on the degree of crystallization.

Keywords: Polylactic acid, physical properties, tensile properties, differential scanning calorimeter.