

خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلی لاکتیک اسیدالیاف کف تهیه‌شده با روش جدید

مسعود هاشمی

چکیده

این تحقیق به یک روش جدید برای تولید کامپوزیت‌های سبب با پلی لاکتیک اسید زیست‌تجزیه‌پذیر (PLA) و الیاف طبیعی کف رسیدگی می‌کند. روش تهیه جدید این بود که الیاف کف در ابتدا با مقدار کمی از الیاف پلی لاکتیک اسید برای تشکیل قرص‌های لیف ترکیبی، ریسندهی مخلوط شدند، و سپس روش اکستروژن کردن یا روزن‌رانی ماریچی دوتایی سنتی و قالبگیری تزریقی برای تهیه کامپوزیت‌های حاوی ۱۰-۴۰ درصد وزنی الیاف کف به همراه قرص‌های پلی لاکتیک اسید و قرص‌های لیف ترکیبی، بکار برده شد. این روش برای کنترل تغذیه و پراکندگی الیاف بطور یکنواخت درون ماتریس یا قالب بسیار مؤثر و بنابراین برای بهبود خواص مکانیکی بسیار قدرتمند بود. هنگامی که میزان الیاف کف ۴۰ درصد وزنی بود، استحکام و مدول کششی، بدون هیچگونه کاهش در ازدیاد طول تا حد پارگی، به ترتیب تا ۳۹ و ۹۲ درصد بهبود یافتند و مقاومت و مدول خمشی مربوطه کامپوزیت‌ها نیز، به ترتیب تا ۶۲ و ۹۰ درصد بهبود یافتند. مقاومت ضربه کامپوزیت با ۲۰ درصد وزنی الیاف کف، در مقایسه با پلی لاکتیک اسید خالص، تقریباً ۶۸ درصد بهبود یافت. کاربرد عامل جفت‌کننده یا کوپلینگ سیلان، با توجه به بهبود برهمکنش بین لیف و رزین قالب، خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها را بالاتر برد.

مقدمه

پلی لاکتیک اسید، به عنوان یک نوع زیست‌پلاستیک، به دلیل خواص مکانیکی بسیار عالی و در دسترس بودن بواسطه منابع گیاهی تجدیدپذیر، اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده است. اگرچه این پلیمر به طور گسترده‌ای در صنعت بسته‌بندی و همچنین تولید تجهیزات پزشکی زیست‌سازگار/زیست‌جذب‌شدنی استفاده می‌شود، برای کاربردهای تجاری بسیاری، خیلی شکننده بوده و خواص حرارتی آن ضعیف می‌باشد. یک راه ممکن برای بهبود خواص مکانیکی و حرارتی پلی لاکتیک اسید، تقویت کردن آن بوسیله الیاف طبیعی می‌باشد. الیاف طبیعی مثل کتان، کف، چتائی و سیسال در مقایسه با الیاف مصنوعی دارای مزایای دانسیته و هزینه کم، قابلیت استفاده مجدد، و قابلیت زیست‌تجزیه‌پذیری هستند و حتی می‌توانند در مقاومت و مدول ویژه با الیاف شیشه رقابت کنند. کف یکی از سریع‌ترین توده‌های زنده رشدکننده است و قوی‌ترین و سخت‌ترین الیاف طبیعی شناخته‌شده می‌باشد. این لیف در مواد کامپوزیتی مورد استفاده در صنعت اتومبیل، با بیشترین افزایش مقدار در سال‌های اخیر، بکار گرفته شده بود.

محققان زیادی پتانسیل تقویتی الیاف طبیعی را جهت ایجاد کامپوزیت‌های ترموپلاستیک و ترموست از طریق تکنیک‌های فرآوری

گوناگون کشف کرده بودند. تا کنون، در اغلب این مطالعات، از روش قالبگیری پرس داغ برای تولید مواد کامپوزیتی ترموپلاستیک تقویت‌شده با الیاف طبیعی چندلایه‌ای (NFRTC) استفاده شده بود. هرچند، برای اغلب فرایندهای ترکیب، مواد اولیه تغذیه‌شونده قرصی شکل که می‌توانند بیشتر فرآورده شوند، کاملاً مهم می‌باشند. اکستروژن کردن یا روزن‌رانی دو ماریچی (ماریچی دوتایی)، بیشترین روش مورد استفاده برای تولید مواد اولیه قرصی شکل کامپوزیتی می‌باشد و همیشه با قالبگیری تزریقی تلفیق می‌شود.

تنها تعداد کمی از محققان، مطالعات آزمایشی اندکی روی تولید کامپوزیت ترموپلاستیک تقویت‌شده با الیاف طبیعی چندلایه‌ای (NFRTC) با استفاده از روش تلفیقی روزن‌رانی ماریچی دوتایی و قالبگیری تزریقی انجام دادند. یکی از چالش‌های مطرح‌شده توسط روزن‌رانی یا اکستروژن، تغذیه الیاف طبیعی، به دلیل گرده‌خوردگی و دانسیته ظاهری کم آنها بود. بعضی از محققان الیاف طبیعی را در ابتدا به اندازه پودر بریدند و سپس توسط روزن‌رانی، با قرص یا پودر ترموپلاستیک مخلوط کردند و با الیاف را به اندازه طول دلخواه بریدند و به صورت دستی درون قیف اکستروژر، تغذیه کردند. با در نظر گرفتن تغذیه نامنظم لیف در مطالعات قبلی که سبب ایجاد انسداد در ناحیه نازل ورودی در بارگزاری بیشتر لیف می‌شود، کلر نوعی از کامپوزیت



جوشانده، شسته، فیلتر و خشک شد. ترکیب باقیمانده، به عنوان لیگنین فرض شد. صمغ باقیمانده به عنوان جمع مقادیر پکتین، همی سلولوز و لیگنین مطابق با استاندارد GB 18147-2000 تعریف شد، که یک روش تست برای میزان صمغ باقیمانده در الیاف کنف می باشد. و این روش بسیار شبیه استاندارد GB 5881-1986 بود.

صمغ گیری و عمل آوری سطحی الیاف کنف

الیاف کنف در ابتدا درون یک تمیزکننده فراصوتی (KQ-2200E) قرار گرفتند، که با آب پر شده بود. نسبت کنف (وزن) به آب (حجم) برابر ۳۰:۱ بود. سپس الیاف به مدت ۱۵ دقیقه در ۵۰ درجه سانتیگراد تحت عمل با فراصوت (۴۰ کیلوهرتز، ۱۰۰ وات) قرار گرفتند و با آب جاری برای چندین مرتبه شسته شدند. سپس الیاف کنف در محلول قلیایی (هیدروکسید سدیم؛ سولفید سدیم با نسبت ۱:۴، غلظت هیدروکسید سدیم: ۷ گرم بر لیتر) با نسبت کنف (وزن) به محلول قلیایی (حجم) ۱۵:۱، غوطه‌ور شدند و به مدت ۳ ساعت در ۱۰۰ درجه سانتیگراد جوشانده شدند. بعد از عملیات هیدروکسید سدیم، الیاف با آب شیر یا جاری چندین مرتبه شسته شدند و سپس برای خنثی کردن هیدروکسید سدیم و سولفید سدیم باقی مانده، در اسید سولفوریک رقیق (۱ گرم بر لیتر) غوطه‌ور شدند. در نهایت، الیاف برای چندین مرتبه شسته شدند تا اینکه محلول شستشو، دیگر حاوی هیچگونه قلیا نباشد و در آخر در ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ ساعت خشکانده شدند.

برای عملیات سطحی الیاف کنف، مقادیر مختلفی از عامل کاپلینگ APTES (۱، ۳، ۵ درصد وزنی نسبت به وزن لیف) در آب به منظور هیدرولیز حل شدند. محلول با استفاده از اسید استیک در مقدار pH=۷ تنظیم شده بود و به مدت ۱/۵ ساعت بطور مداوم همزده شد. محلول مخلوط شده عامل جفت‌دهنده با استفاده از اسپری روی الیاف پاشیده شد. سپس برای اطمینان از اینکه عامل جفت‌کننده به درون الیاف کنف نفوذ کرده و با گروه OH روی دیواره سلولی واکنش دهد، الیاف به مدت ۲۴ ساعت در معرض هوا نگاه داشته شدند. در آخر، الیاف کنف برای استفاده بعدی در ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شدند.

قرص سازی الیاف کنف و ساخت کامپوزیت‌ها

فرایند ساخت کامپوزیت‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. در ابتدا، الیاف صمغ‌گیری و عمل آوری سطحی شده کنف با مقدار کمی از الیاف پلی لاکتیک اسید برای تشکیل دسته الیاف یا فتیله ترکیبی، ریسندگی مخلوط شدند. بر اساس یک سری از آزمایشات مقدماتی و با در نظر گرفتن هزینه، میزان الیاف پلی لاکتیک اسید ۱۵ درصد وزنی نسبت به وزن کل لیف در نظر گرفته شد. دسته‌های لیف یا فتیله‌های ترکیبی با فرایند ریسندگی لیف مخلوط رایج که در آن از ماشین کاردینگ و چندلاناتاب برای دستیابی به مخلوط یکنواخت استفاده

الیاف کنف را توسط کشش رشته‌های الیاف کنف درون ماریچ‌های چرخنده از طریق روزنه خروجی لیف در ناحیه سنجش اکسترودر، تهیه کرد. سپس این امکان وجود داشت که میزان لیف را از طریق سنجش گرانه‌های پلیمر و سرعت چرخش ماریچ‌ها تنظیم کرد. روش مشابهی در مطالعه دیگری نیز کشف شد. تاب دادن دسته الیاف می‌توانست مقاومت آن را بهبود بخشد، اما از پراکندگی لیف جلوگیری می‌کرد. به نظر می‌رسید که تنظیم میزان لیف مورد استفاده در این فرایند، آسان و دقیق نبود.

در مطالعه پیش‌رو، یک روش تغذیه لیف جدید ارائه شد، که در آن نه تنها می‌توان طول و مقدار لیف را تنظیم کرد، بلکه تغذیه منظم و اتوماتیک را نیز بیمه می‌کند. الیاف کنف در ابتدا با مقدار کمی از الیاف پلی لاکتیک اسید برای تشکیل قرص‌های لیف ترکیبی ریسندگی مخلوط شدند و سپس روش سنتی اکسترو کردن یا روزن‌رانی ماریچ دوتایی و قالبگیری تزریقی، برای تهیه کامپوزیت‌ها بکار گرفته شد. خواص مکانیکی شامل کشش، انعطاف، ضربه، و خواص مکانیکی دینامیک یا پویا، و همچنین اثر میزان الیاف کنف و عامل کاپلینگ یا جفت‌کننده بطور مفصل تحت بررسی قرار گرفتند.

روش‌های آزمایشگاهی

مواد

الیاف کنف طبیعی توسط کمپانی نساجی Xinyi (Yingkou, China) فراهم شدند. پلی لاکتیک اسید (PLA) با شاخص جریان مذاب بین ۱۰ و ۳۰ g/10min (۲/۱۶ kg /۱۹۰ °C) از کمپانی مواد زیستی Zhejiang Hisun (Taizhou, China) تهیه شد. الیاف پلی لاکتیک اسید (۶۵mm×۷D) از کمپانی تکنولوژی نساجی Liukexing (Hangzhou, China) تهیه شدند. عامل جفت‌کننده یا کاپلینگ ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) و دیگر مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی، بدون هیچگونه خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

تجزیه و تحلیل شیمیایی الیاف کنف

تجزیه و تحلیل شیمیایی الیاف کنف مطابق GB 5881-1986، استاندارد ملی چین برای آنالیز شیمیایی لیف رامی انجام شد. این روش وزن سنجی توسط گزارش لی، اتخاذ شده بود. این روش با تخریب و استخراج واکس، پکتین و همی سلولوز از الیاف کنف سر و کار دارد. واکس، پکتین و همی سلولوز به ترتیب در محلول بنزن/اتانول (۱:۲)، محلول ۵ گرم بر لیتر آمونیوم اگزالات و محلول ۲۰ گرم بر لیتر NaOH (هیدروکسید سدیم) استخراج شدند. اُفت یا کاهش ماده خشک، برابر با کاهش وزن در نمونه فرض شد. ماده باقیمانده بعد از استخراج واکس به مدت ۲۴ ساعت با اسید سولفوریک ۲۲ درصد عمل شد و سپس در آب



جدول ۱- ترکیب یا نسبت اجزای سازنده نمونه‌های مختلف تهیه شده در این مطالعه.

	Matrix material		Reinforcement material Hemp fiber (wt%)	Coupling agent (wt%)
	PLA pellets (wt%)	PLA fiber (wt%) ^a		
PLA	100	0	0	0
C-10	88.24	1.76	10	0
C-20	76.47	3.53	20	0
C-30	64.71	5.29	30	0
C-40	52.94	7.06	40	0
C-20-K1	76.47	3.53	20	1 ^b
C-20-K3	76.47	3.53	20	3 ^b
C-20-K5	76.47	3.53	20	5 ^b
C-30-K1	64.71	5.29	30	1 ^b
C-30-K3	64.71	5.29	30	3 ^b
C-30-K5	64.71	5.29	30	5 ^b

a موجود در قرص‌های لیف و ذوب شده در محله روزن رانی
b درصد وزنی نسبت به وزن لیف کف

الکترونی روبشی (SEM) JSM-7600FN تحت ولتاژ شتاب دهنده ۵ کیلوولت، مشاهده شدند. مورفولوژی سطوح شکسته در اثر ضربه کاپوزیتها و سطح مقطع قرص لیف روی KYKY-2800B تحت ولتاژ شتاب دهنده ۲۰ کیلوولت انجام شدند. همه نمونه‌ها برای بررسی، با طلا روکش شدند. عکسهای میکروسکوپ نوری قرص الیاف روی میکروسکوپ نوری OPTIPHOT2-POL (Nikon, Japan) گرفته شدند.

آنالیز گرمایی

رفتار تبلور و ذوب پلی لاکتیک اسید و کامپوزیت‌ها با گرماسنج پوی تفاضلی DSC-204 (NETZSCH)، در محدوده گرمایشی از ۰ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد در سرعت گرمادهی ۵ سانتیگراد بر دقیقه تحت جریان گاز نیتروژن بررسی شدند.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

طبق استانداردهای ISO527-1 و ISO178، خواص کششی و انعطافی

شد، بدست آمدند. فیلدها یا دسته‌های مداوم به دستگاه قالبگیری داغ تغذیه شدند و به شکل قرصهای لیف مخلوط با طول یکنواخت ۶ میلی‌متر بریده شدند (شکل ۱.۴ را ببینید).

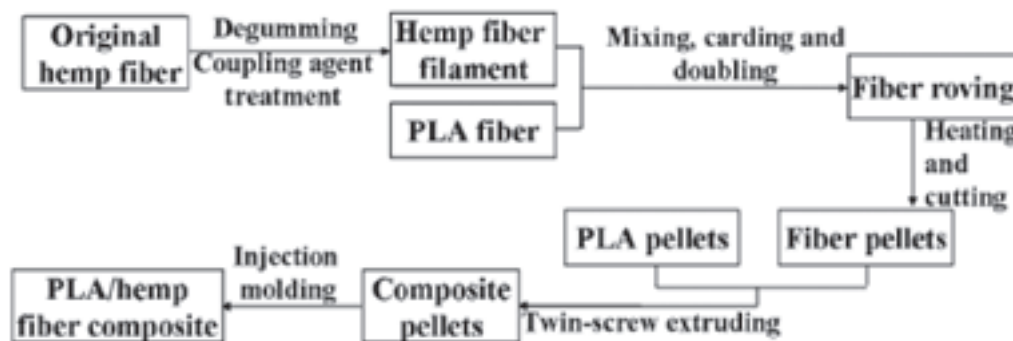
برای تهیه کامپوزیت‌ها، قرص‌های پلی لاکتیک اسید و قرص‌های الیاف ترکیبی در آن خلاء در ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. سپس این دو نوع قرص با نسبت معین در مخلوط‌کن مخلوط شدند و به قیف تغذیه اکسترودر ماریچ دوتائی اضافه شدند. اکسترودر دارای قطر ماریچ ۶۰ میلی‌متر با نسبت طول به قطر ۴۰ به ۱ بود. سرعت چرخش ماریچ ۳۵ rpm بود. درجه‌های حرارت ۸ بخش این اکسترودر ماریچ دوتایی، ۱۳۵، ۱۴۵، ۱۵۵، ۱۶۵، ۱۶۵، ۱۶۵، ۱۶۵، ۱۶۵ درجه سانتیگراد بودند. بعد از اکسترودر کردن یا روزن رانی، کامپوزیت‌ها بصورت قرص بریده شدند و در آن بخار در ۸۰ درجه سانتیگراد برای ۸ ساعت، و به دنبال آن در آن خلاء در ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت، خشک شدند و سپس در ۱۸۰ درجه سانتیگراد قالب‌گیری تزریقی شدند. ترکیب کامپوزیت‌های مختلف در جدول ۱ ارائه شده است.

اندازه‌گیری طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR)

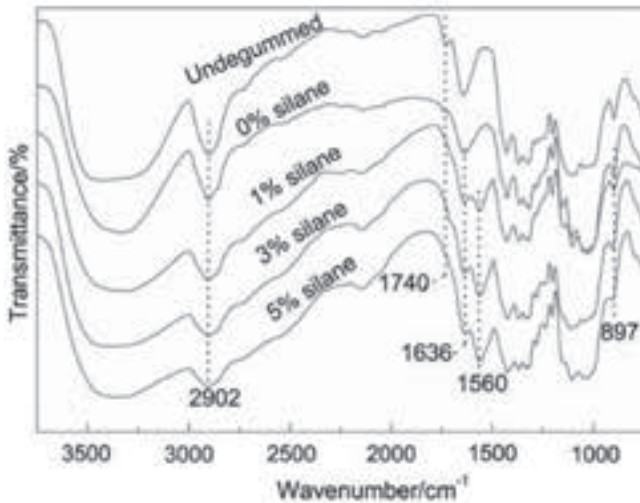
طیف‌های FTIR به وسیله طیف‌سنج Nicolet iN10 MX FT-IR بدست آمدند. طیف‌ها در حالت انتقال یا عبور در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰-۶۰۰ با وضوح یا قدرت تفکیک cm^{-1} ۴ ثبت شدند. الیاف کف عمل‌آوری شده سطحی، به منظور حذف سیلان واکنش-نداده، چندین مرتبه با آب دیونیزه شسته شدند. حدود ۵ میلی‌گرم الیاف کف به شکل پودر بریده شدند و با ۲۰۰ میلی‌گرم برمید پتاسیم (KBr) مخلوط شدند و سپس برای اندازه‌گیری، به شکل دیسک‌های کوچک فشرده شدند.

تجزیه و تحلیل مورفولوژی

مورفولوژی سطحی الیاف کف و قرص الیاف ترکیبی روی میکروسکوپ



شکل ۱- شماتیک فرایند تولید کامپوزیت.



شکل ۲- طیف‌های FTIR الیاف کنف صمغ‌گیری نشده، صمغ‌گیری شده و عمل‌شده با سیلان.

کنف صمغ‌گیری نشده، صمغ‌گیری شده و عمل‌آوری شده سطحی نیز برای تجزیه و تحلیل اثر صمغ‌گیری و عملیات سطحی روی ترکیب الیاف ثبت شدند. یک باند جذبی پهن حدود 3340 cm^{-1} ، مشخصه ارتعاش کششی O-H پیوند داده با هیدروژن، در طیف‌های نمونه بدون صمغ‌گیری و عملیات سطحی مشاهده می‌شود. بعد از عملیات سطحی، این باند جذبی پهن‌تر شده بود. این امر به دلیل همپوشانی باندهای جذبی ارتعاش کششی O-H و ارتعاش کششی گروه آمینوی N-H می‌باشد. این پدیده دلالت بر این دارد که عامل کوپلینگ به سطح لیف پیوند داده است. پیک موجود در 2902 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی CH_3 -سلولز و سیلان می‌باشد. پیک ارتعاشی در 1740 cm^{-1} مربوط به کشش $\text{C}=\text{O}$ متیل استر و کربوکسیلیک اسید در پکتین و همی سلولز می‌باشد. این پیک بعد از صمغ‌گیری بسیار ضعیف شد، که دلالت بر حذف پکتین و همی سلولزها بواسطه پخت قلیایی دارد. و این پدیده با نتیجه آنالیز اجزای سازنده شیمیایی الیاف کنف توافق دارد. با مراجعه به مقالات، پیک جذبی در 1636 cm^{-1} به دلیل حالت خمشی آب جذبی می‌باشد. پیک جذبی در 1560 cm^{-1} مربوط به ارتعاش تغییر شکل در سیلان می‌باشد که همچنین دلالت بر این دارد که عامل کوپلینگ با دیواره سلولی سطح لیف واکنش داده است. و پیک جذبی در 897 cm^{-1} متعلق به پیوندهای گلیکوزیدی کشش حلقه متقارن پلی ساکاریدها می‌باشد.

مواد، روی ماشین آزمایش INSTRON 5567A، به ترتیب در سرعت ۱۰ و ۲ میلی‌متر بر دقیقه اندازه‌گیری شدند. تست ضربه شکافدار روی ماشین تست ضربه XJS-4 Charpy مطابق با استاندارد ISO179 صورت گرفت. خواص مکانیکی دینامیک با پویای مواد، با استفاده از طیف‌سنج ویسکوالاستیک نوع VES-F (کمپانی Iwamoto Sei-sakusho) در حالت کشش یا تنش در فرکانس ۱۰ هرتز و دامنه نوسان ۲۰ میکرومتر اندازه‌گیری شدند. دمای پویا از ۲۰ تا ۱۴۰ درجه سانتیگراد در نرخ حرارت‌دهی ۲ سانتیگراد بر دقیقه بود. ابعاد نمونه $3/5$ میلی‌متر \times $0/8$ میلی‌متر \times 30 میلی‌متر بودند.

نتایج و بحث

آنالیز ترکیب الیاف کنف

اجزای تشکیل‌دهنده الیاف کنف اصلی مطابق با استانداردها تجزیه و تحلیل شدند و نتایج در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. مقادیر صمغ (غیرسلولزی)، مثل پکتین، واکس، لیگنین و محلول در آب بالا بودند، و بنابراین فرایند صمغ‌گیری مجدد مورد نیاز بود. بر اساس مراجع، بیشتر مواد غیرسلولزی می‌توانند توسط پخت قلیایی زوده شوند. اما حذف لیگنین باقیمانده مشکل می‌باشد. بنابراین، مقدار مشخصی سولفید سدیم ($1/75$ گرم بر لیتر) برای زدودن لیگنین، در محلول قلیایی صمغ‌گیری حل شد.

صمغ‌گیری کامل و پراکندگی یکنواخت الیاف کنف برای بهبود خواص کامپوزیت، مطلوب می‌باشد. اما اگر صمغ‌گیری بیش از حد کامل شود، الیاف کنف به الیاف تک سلولی با طول ۱۵-۲۵ میلی‌متر مجزا خواهند شد، که برای ریسندگی نخ بیش از حد کوتاه می‌باشند. صمغ باقیمانده معین (کمتر از ۱۰ درصد) می‌تواند الیاف را در طول مناسبی که برای ریسندگی مفید است حفظ کند و همچنین نقش یک اتصال را برای تشکیل دسته‌های لیف بازی کند. اجزای الیاف کنف صمغ‌گیری شده نیز در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. واضح است که، میزان ماده غیرسلولزی در الیاف کنف بعد از صمغ‌گیری به مقدار قابل توجهی کاهش یافت و اندازه کمی از صمغ همچنان باقی ماند. عامل کوپلینگ APTES دارای گروه‌های اتوکسی می‌باشد که می‌تواند در آب هیدرولیز و تولید سیلانول کند. سیلانول با گروه OH الیاف سلولزی واکنش می‌دهد که در نتیجه تشکیل پیوند کووالانسی پایداری با دیواره سلولی می‌دهد و بطور شیمیایی به سطح لیف متصل می‌شود. طیف‌های FTIR (شکل ۲) الیاف

جدول ۲- ترکیب الیاف کنف خام (اصلی) و صمغ‌گیری شده

Composition	Water (%)	Wax (%)	Pectin and hemi-cellulose (%)	Lignin (%)	Residual gum (%)
Original fiber	6.43	1.94	21.78	7.30	29.08
Degummed fiber	7.73	0.19	6.63	2.49	9.12

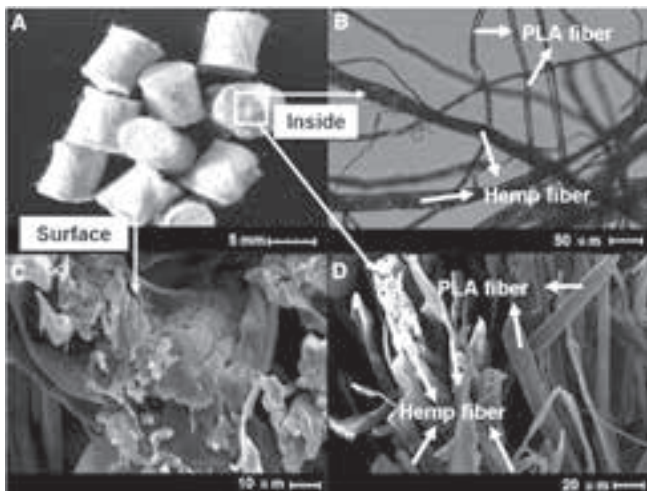


بررسی مورفولوژی الیاف صمغ گیری شده و قرص های الیافی مخلوط

عکس های SEM در بزرگنمایی های متفاوت برای الیاف کنف صمغ گیری نشده و صمغ گیری شده حاصل شدند. شکل a.3 و b.3 نشان دادند که دسته های الیاف کنف صمغ گیری نشده، توسط مواد غیرسلولزی فراوان پوشانده شده اند و توپوگرافی سطحی کنف، زبر و خشن بود. شکل c.3 و d.3 الیافی را نشان می دهند که بعد از صمغ گیری نازک شده اند و سطح الیاف بسیار تمیزتر و صافتر شده است. و دسته های الیاف به الیاف تکی یا دسته های کوچک مجزا شده اند. طول و عرض متوسط الیاف صمغ گیری شده به ترتیب تقریباً ۳/۷ میلی متر و ۲۰ میکرومتر بودند. بعد از بزرگنمایی عکسها، ما می توانیم مشاهده کنیم که شیارهای بسیاری روی سطح الیاف صمغ گیری شده وجود دارند و توپوگرافی خشن و زبر برای درهم رفتگی های مکانیکی بهتر بین الیاف و قالب پلیمر مناسب می باشد.

قرص های الیاف ترکیبی با الیاف کنف صمغ گیری شده و ۱۵ درصد الیاف پلی لاکتیک اسید، زیر میکروسکوپ نوری و SEM مشاهده شدند. شکل a.4، عکس قرصها را نشان می دهد. شکل b.4 عکس میکروسکوپ نوری قسمت داخلی قرص را نشان می دهد و شکل c.4 و d.4 عکسهای SEM سطح و داخل قرص هستند. روی سطح قرص های مخلوط، بعد از اینکه فتیله یا دسته الیاف بدست آمده از ریسندگی مخلوط حرارت داده شد، بخشی از الیاف کنف در قالب پلی لاکتیک اسید پیچیده شدند. برخی الیاف پلی لاکتیک اسید ذوب نشده با سطح مقطع گرد و قطر حدود ۱۵ میکرومتر می توانند در سمت داخلی قرصها مشاهده شوند. تهیه قرص های مخلوط می توانست به عنوان اختلاط مقدماتی قالب پلی لاکتیک اسید جزئی و الیاف کنف در نظر گرفته شود.

رفتار تبلور و ذوب قرص های لیف ترکیبی، الیاف پلی لاکتیک اسید، قرص های پلی لاکتیک اسید و کامپوزیت های پلی-لاکتیک اسید/کنف:



شکل ۴- (a) عکس، (b) عکس میکروسکوپ نوری و (c، d) عکس های SEM قرص های لیف.

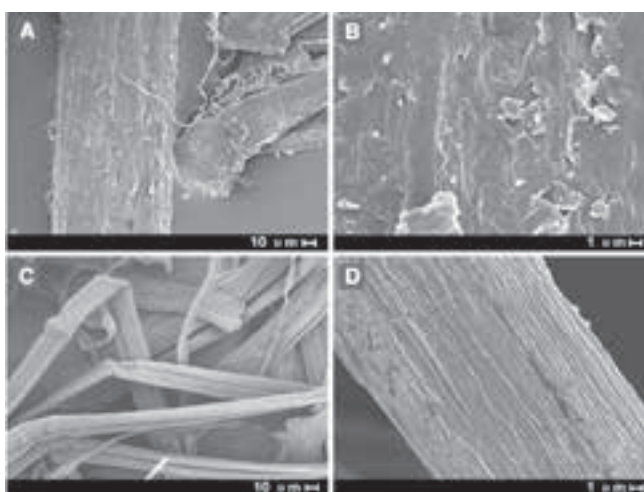
منحنی های DSC نمونه ها که در محدوده ۲۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد ثبت شدند، در شکل ۵ نشان داده شده اند. داده های DSC در جدول ۳ خلاصه شده اند. درجه تبلور (χ) با استفاده از رابطه ارائه شده زیر محاسبه شد:

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{f \cdot \Delta H_m^0} \times 100 \% \quad (1)$$

که در اینجا f کسر وزنی پلی لاکتیک اسید در کامپوزیت؛ ΔH_m ، ΔH_m^0 آنتالپی ذوب و ΔH_m^0 آنتالپی ذوب پلی-لاکتیک اسید ۱۰۰ درصد خالص می باشد، که ۹۳/۷ J/g در نظر گرفته شده است.

رفتار ذوب الیاف پلی لاکتیک اسید و قرص های الیاف ترکیبی در شکل ۵a نشان داده شده است. دمای تبدیل شیشه ای مشهودی روی منحنی DSC الیاف پلی لاکتیک اسید وجود نداشت و فقط یک پیک تیز اندوترمیک یا گرماگیر ذوب در حدود ۱۶۶ درجه سانتیگراد مشاهده شد. الیاف پلی لاکتیک اسید جزئی، بعد از اینکه آنها با الیاف کنف بطور مخلوط ریسیده شدند، حرارت داده شده و بصورت قرص بریده شدند. این امر می تواند در منحنی DSC قرص لیف که پیک ذوب در ۱۶۶ درجه سانتیگراد آنقدر قوی و تیز نشد، مشاهده شود. نتایج نشان دادند که درجه تبلور پلی لاکتیک اسید کاهش یافت (جدول ۳ را مشاهده کنید). پیک گرماگیر پهن بین ۴۰ و ۱۲۰ درجه سانتیگراد مرتبط با کاهش یا افت رطوبت جذبی در الیاف کنف بود.

همانطور که در شکل ۵b نشان داده شده است، سه تبدیل یا تغییر فاز اصلی روی منحنی های گرمایی در نمونه های کامپوزیت پلی لاکتیک اسید/کنف و پلی لاکتیک اسید مشاهده شدند: دمای تبدیل شیشه ای (T_g) نزدیک ۴۵-۵۵ درجه سانتیگراد، تبلور سرد گرمازا با یک بیشینه در حدود ۹۰-۱۱۵ درجه سانتیگراد و دماهای ذوب دوگانه (T_m) در ۱۳۵-۱۵۰ درجه سانتیگراد. دمای تبدیل شیشه ای (T_g) کامپوزیت، اندکی



شکل ۳- عکس های SEM در بزرگنمایی های متفاوت برای الیاف کنف: (a) ۵۰۰x و (b) ۵۰۰۰x قبل از صمغ گیری؛ و (c) ۵۰۰x و (d) ۵۰۰۰x بعد از صمغ گیری.



جدول ۳- نتایج DSC نمونه‌های مختلف

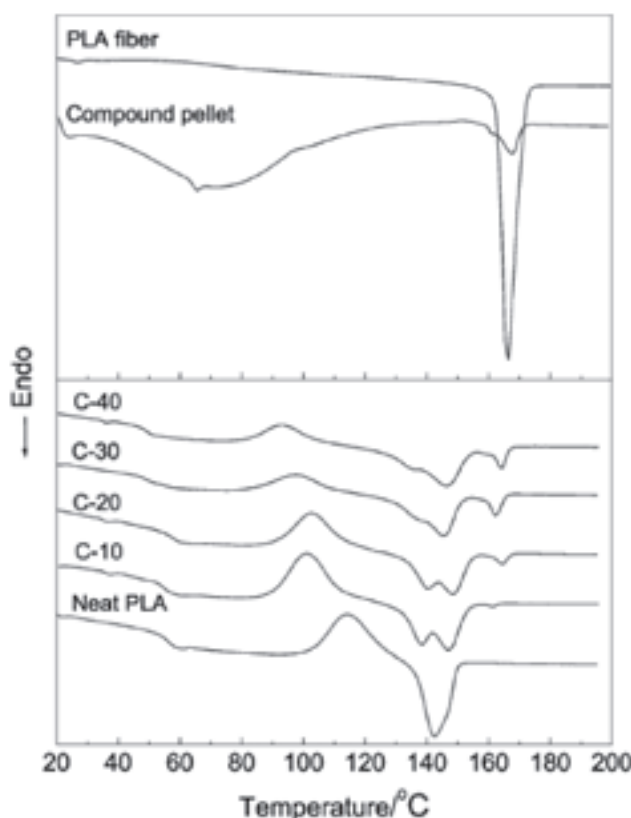
	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (fiber) (°C)	T_m (PLA pellet) (°C)	T_m (co-crystallization) (°C)	ΔH_m (°C)	χ (%)
PLA fiber	-	-	166.0	-	-	55.61	59.3
Compound fiber pellets	64	-	167.0	-	-	7.33	7.8
Neat PLA	54.3	114.1	-	142.4-145.3	-	23.02	24.6
C-10	53.9	102.2	-	139.5-148.1	162.4	22.40	27.1
C-20	54.3	102.4	-	139.6-147.6	163.6	19.35	27.0
C-30	47.5	98.0	-	138.5-145.5	162.2	15.77	26.0
C-40	47.3	93.4	-	136.2-146.6	164.2	16.29	32.8

کامپوزیت‌ها وجود داشت، که نزدیک به نقاط ذوب (۱۶۶ درجه سانتیگراد) الیاف پلی لاکتیک اسید بود. مقدار کم الیاف پلی لاکتیک اسید بایستی در حین ساخت کامپوزیت‌ها ذوب شده باشد، اما نقاط ذوب مربوط به الیاف پلی لاکتیک اسید و قرص‌های پلی لاکتیک اسید یک جابه‌جایی یا شیفت کوچک نشان دادند، که نشان‌دهنده تبلور مشترک بین آنها بود. اینگونه برداشت شد که این تبلور مشترک برای بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلی لاکتیک اسید مفید بود.

خواص کشش، انعطاف و ضربه کامپوزیت‌ها

خواص کششی، خمشی و ضربه پلی لاکتیک اسید و کامپوزیت‌های آن با الیاف کف در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. بعد از واردسازی الیاف کف، مدول و استحکام کششی کامپوزیت‌ها در مقایسه با پلی لاکتیک اسید خالص، هر دو بطور قابل توجهی بهبود یافتند. استحکام کششی از ۵۱/۹ مگاپاسکال مربوط به پلی لاکتیک اسید خالص به ۷۲/۱ مگاپاسکال برای کامپوزیت حاوی ۴۰ درصد وزنی الیاف کف (C-40)، افزایش یافت و بهبود ۳۹ درصدی حاصل شد. و مدول نیز بواسطه افزودن ۴۰ درصد الیاف کف، تا ۹۲ درصد افزایش یافت. خاصیت خمشی یا انعطافی کامپوزت نیز رفتار مشابهی از خود نشان داد. افزایش‌های بیشینه ۶۲ درصد در مقاومت خمشی و ۹۲ درصد در مدول خمشی حاصل شدند. مدول کششی و خمشی، هنگامی که میزان الیاف کف از ۱۰ به ۴۰ درصد وزنی تغییر کرد، یک افزایش تقریباً خطی از خود نشان دادند. علاوه بر این، پدیده جالبی مشاهده شد که ازدیاد طول تا حد پارگی کامپوزیت‌ها نه تنها کاهش پیدا نکرد بلکه حتی بعد از واردسازی الیاف کف اندکی افزایش یافت. این پدیده با نتایج گزارش شده در مطالعات قبلی بسیار متفاوت بود. بهبودهای خاصیت کششی و خمشی در ابتدا مربوط به مقاومت (۵۰۰ - ۹۰۰ مگاپاسکال) و مدول (۷۰ گیگاپاسکال) بالا، تعلیق یا پراکنندگی همگن و مرطوب‌شوندگی خوب الیاف کف بودند، که امکان توزیع تنش یکنواخت را از قالب پلی لاکتیک اسید مداوم به فاز الیاف دیسپرس یا پراکنده ایجاد می‌کردند. در مقایسه با کامپوزیت‌های گزارش شده در مطالعات قبلی، پیوند فصل مشترک بهبودیافته بین الیاف صمغ‌گیری شده و قالب پلی لاکتیک اسید، امکان پیچیدن، خمش و لغزش الیاف در قالب را تحت تنش مداوم ایجاد

تحت تأثیر واردشدن الیاف کف، با یک کاهش در مقادیر بالاتر کف بود. علاوه بر این، دمای تبلور (T_c) از ۱۱۴ درجه سانتیگراد برای پلی لاکتیک اسید خالص، به ۹۳ درجه سانتیگراد برای کامپوزیت حاوی ۴۰ درصد وزنی الیاف کف کاهش یافت. و درجه تبلور دارای افزایش اندکی بود. این نتایج اشاره بر وقوع اثر هسته‌زایی الیاف روی تبلور پلی لاکتیک اسید داشت، که با مشاهدات نیامبو و ماسیرک (مطالعات قبلی) در توافق بود. پیک‌های ذوب دوگانه در حدود ۱۳۵-۱۵۰ درجه سانتیگراد اشاره بر وقوع سازماندهی یا آرایش مجدد کریستال‌ها در حین اجرای حرارت‌دهی داشتند. و این امر با مطالعات قبلی سازگار بود. پلی لاکتیک اسید می‌تواند کریستال‌های کوچکی روی سطح الیاف کف تشکیل دهد و یا تشکیل یک کریستال نسبتاً بزرگ به تنهایی، کند. ضمناً، بیک کوچک گرماگیر در ۱۶۳ درجه سانتیگراد در



شکل ۵- منحنی‌های DSC الیاف پلی لاکتیک اسید، قرص‌های لیف ترکیبی و کامپوزیت‌های پلی لاکتیک اسید/لیف کف.



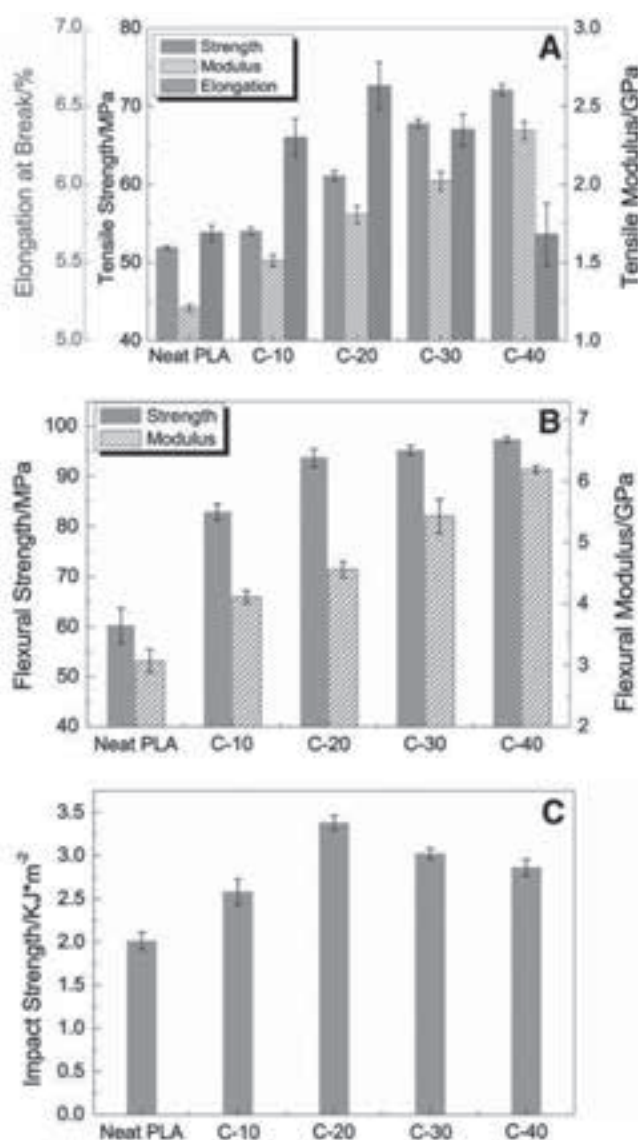
قالب پلی لاکتیک اسید خالص بود. مقاومت ضربه کامپوزیت C-20 ($3/38 \text{ kJ/m}^2$) در مقایسه با پلی لاکتیک اسید خالص ($2/01 \text{ kJ/m}^2$)، نزدیک به ۶۸ درصد بهبود یافت. این امر همچنین می‌توانست مربوط به بکارگیری از قرصهای لیف باشد که پراکندگی یکنواخت الیاف را در قالب پلی لاکتیک اسید تأمین می‌کند. اما مقاومت‌های ضربه کامپوزیت‌های C-30 و C-40 کمتر از کامپوزیت C-20 بود. دلیل ممکن این بود که هنگامی که میزان لیف بیشتر از ۲۰ درصد وزنی الیاف جزئی ممکن است به قدر کافی درون رزین غوطه‌ور نشده باشند. این امر مهم می‌باشد که تأکید کرد که بکارگیری لیف به شکل قرص، یک عامل کلیدی است که منتهی به پراکندگی یکنواخت و مرطوب‌شوندگی خوب الیاف می‌شود. این پدیده برای بهبود خواص مکانیکی مواد بسیار قابل توجه می‌باشد. از آنجایی که ۱۵ درصد وزنی از الیاف پلی لاکتیک اسید با الیاف کنف به صورت مخلوط رسیده شده بودند، هنگامی که بارگذاری الیاف کنف ۴۰ درصد وزنی بود، در کامپوزیت ۵/۲۹ درصد وزنی از الیاف پلی لاکتیک اسید مخلوط‌شده وجود داشت. بنابراین، این امر می‌تواند اختلاط مقدماتی یا اولیه قالب پلی لاکتیک اسید جزئی و الیاف کنف در نظر گرفته شود. بخشی از الیاف کنف بعد از اینکه فیلته ریسندگی مخلوط‌شده حرارت داده شد، در قالب پلی لاکتیک اسید گرفتار شدند (شکل ۴). این پدیده می‌توانست با مرطوب‌شوندگی اولیه الیاف کنف مشاهده شود و برای جداسدن و ترشدن مجدد الیاف کنف در مرحله رزن‌رانی مساعد باشد. و الیاف پلی لاکتیک اسید ذوب‌نشده جزئی در قرص‌های ترکیبی، بعد از افزوده‌شدن درون اکسترودر ذوب خواهند شد و همچنین به پراکندگی و دیسپرس شدن الیاف کنف کمک خواهند کرد. بنابراین کامپوزیت‌هایی با خواص مکانیکی برجسته بدست آمدند.

خواص مکانیکی دینامیک کامپوزیت‌ها

وابستگی‌های دمایی مدول ذخیره و تانژانت دلتای کامپوزیت‌ها در شکل ۷ ارائه شده‌اند. مدول ذخیره در دمای اتاق کامپوزیت بعد از واردسازی الیاف کنف بهبود یافت و از ۲/۱۳ گیگاپاسکال برای پلی لاکتیک اسید خالص به ۳/۹۵ گیگاپاسکال برای کامپوزیت حاوی ۴۰ درصد وزنی الیاف کنف افزایش یافت. این نتایج با داده‌های کششی و خمشی ذکرشده در بالا، توافق داشت. مدول ذخیره پلی لاکتیک اسید خام یا خالص و کامپوزیت‌ها با افزایش درجه حرارت به تدریج کاهش یافت و یک کاهش تیز بین ۵۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد که مرتبط با Tg بود، اتفاق افتاد. علاوه‌بر این مدول دارای افزایش اندکی بین ۸۰ و ۱۲۰ درجه سانتیگراد بود که می‌تواند مربوط به تبلور سرد پلی لاکتیک اسید باشد. این امر همچنین در منحنی‌های DSC (شکل ۵) نمایش داده شد. ارتفاع پیک تانژانت دلتا، با افزایش بارگذاری (درصد وزنی) الیاف کنف در کامپوزیت‌های پلی لاکتیک اسید/کنف، بطور مداوم

می‌کرد. بدین جهت، گسیختگی یا شکستگی مواد به تأخیر می‌افتد و سبب حفظ و نگهداری کامپوزیت حتی با افزایش ازدیاد طول کامپوزیت می‌شود.

مقاومت ضربه کامپوزیت تحت تأثیر عوامل بسیاری مثل چسبندگی سطح مشترک بین لیف و قالب، پراکندگی و اندازه الیاف و غیره بود. پراکندگی یکنواخت الیاف کنف با نسبت طول به قطر بالا که بطور محکمی با ماتریس یا قالب پیوند داده‌اند، می‌تواند بطور مؤثری نیروی بکارگرفته‌شده بر روی نمونه‌ها را منتقل کند و بنابراین مقاومت کامپوزیت را بهبود بخشد. با این حال گاهی اوقات، الیاف بصورت ناخالصی عمل می‌کنند و ممکن است باعث ایجاد ترک در ماده شوند، به خصوص هنگامی که الیاف تجمع کنند. مقاومت ضربه کامپوزیت‌ها در شکل ۶ نشان داده شده، که بالاتر از مقاومت ضربه

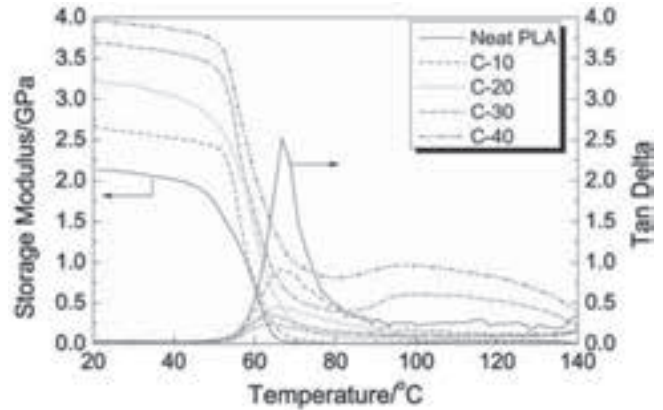


شکل ۶- اثرات میزان الیاف کنف روی خواص (a) کششی، (b) خمشی و (c) ضربه کامپوزیت پلی لاکتیک اسید/لیف کنف.



این ماده هیدرولیز می‌شود و گروه‌های سیلانول حاصله می‌توانند با سطح الیاف کف در حین عملیات سطحی پیوند دهند. از طرف دیگر، این ماده توانایی پیوند با پلی‌لاکتیک اسید را دارد. در حین روزن‌رانی یا اکستروژن کردن، گروه‌های آمین از APTES می‌توانند با مکان‌های COO- روی زنجیر پلی‌لاکتیک اسید پیوندهای هیدروژنی تشکیل دهند و یا با گروه‌های کربوسیلیک انتهایی یا گروه‌های هیدروکسیل پلی‌لاکتیک اسید در آن واحد واکنش دهند. کامپوزیت‌های C-20 و C-30 برای تهیه نمونه‌های با مقادیر مختلف عامل کوپلینگ انتخاب شدند. به دلیل اینکه اگر مقدار لیف در قالب پلی‌لاکتیک اسید کم باشد، اثر برهم‌کنش بین لیف و قالب روی خواص کامپوزیت نسبتاً مشهود نخواهد بود. هرچه مقدار لیف در قالب بالاتر باشد، اثر بیشتری روی خواص کامپوزیت خواهد گذاشت. اما، با بارگذاری بیشتر لیف مثلاً ۴۰ درصد وزنی، سیالیت مذاب کامپوزیت ضعیف شد، که برای قالبگیری تزریقی در فرایند تولید ایجاد مشکل می‌کرد.

اثرات عامل کوپلینگ یا جفت‌کننده روی خواص کششی کامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید/کف در شکل a و b نشان داده شده‌اند. می‌توان مشاهده کرد که مقاومت و مدول کششی با افزودن عامل کوپلینگ بهبود یافتند. و مقاومت کششی با افزایش میزان مصرف عامل کوپلینگ، بطور پیوسته بهبود یافت. مقاومت و مدول کششی کامپوزیت‌ها، با افزایش میزان مصرف عامل کوپلینگ تمایلی به بهبود مداوم نشان دادند (شکل c, d) و این نتایج ممکن است مرتبط با چسبندگی سطح مشترک بهبودیافته بین الیاف و قالب پلی‌لاکتیک اسید بواسطه افزودن

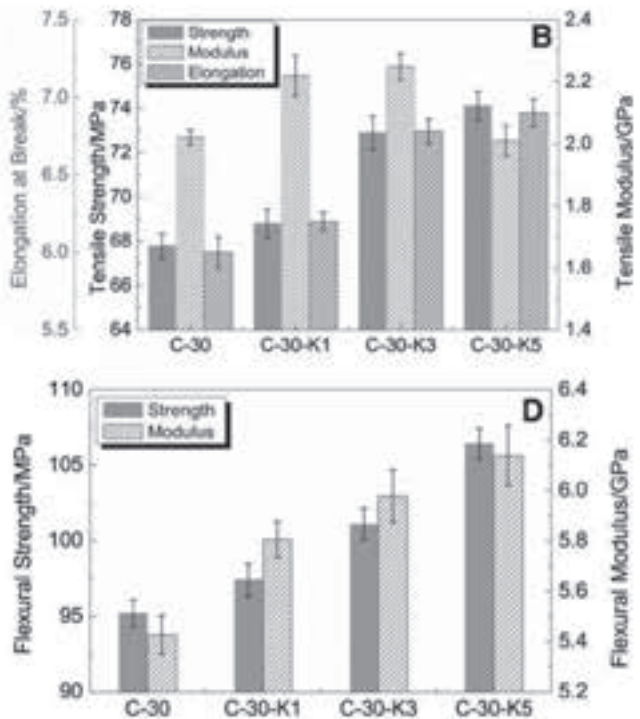
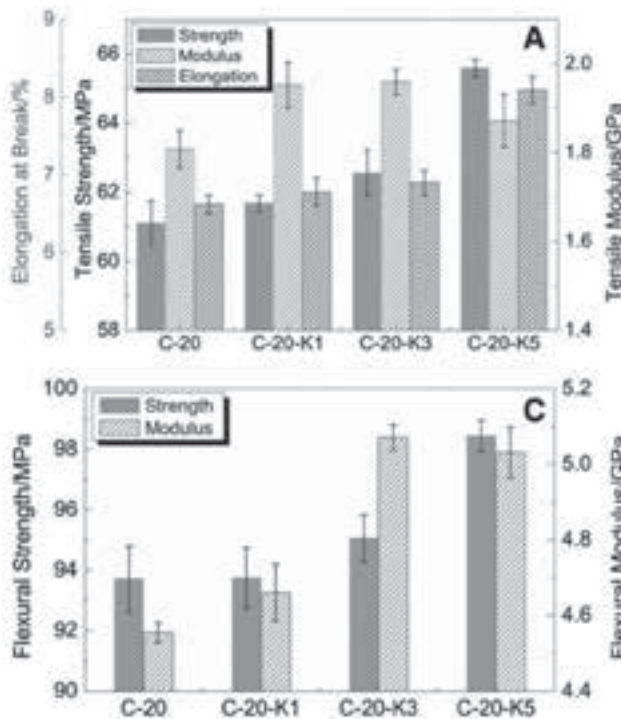


شکل ۷- وابستگی دمایی مدول ذخیره و تانژانت دلتا برای پلی‌لاکتیک اسید و کامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید/لیف کف.

کاهش یافت. این امر به دلیل محدودیت حرکت مولکول‌های پلیمر پلی‌لاکتیک اسید می‌باشد. و پیک‌های تانژانت دلتا دارای یک جابه‌جایی یا شیفت کوچک به سمت دماهای کمتر بودند که دلالت بر این دارد که حضور الیاف تأثیر نسبتاً کمی روی T_g دارد. این موضوع همچنین با داده‌های DSC توافقی داشت.

اثر عامل کوپلینگ روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید/الیاف کف

به عنوان عامل کوپلینگ برای بهبود پیوند فصل مشترک الیاف کف و قالب پلی‌لاکتیک اسید انتخاب شده بود. از یک طرف،



شکل ۸- اثرات عامل کوپلینگ روی خواص کششی و خمشی کامپوزیت‌ها. a و c برای میزان لیف کف ۲۰ درصد وزنی؛ b و d برای میزان لیف کف ۳۰ درصد وزنی.



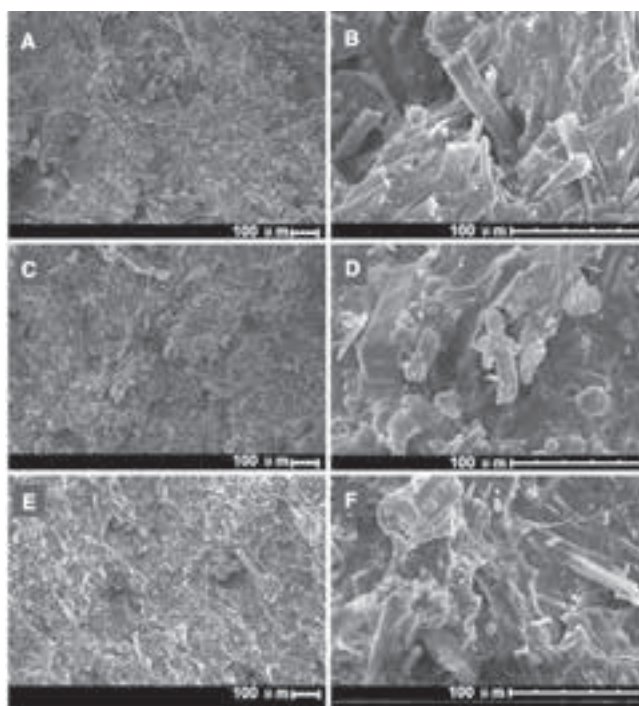
شکل ۹ نشان داده شده‌اند. ما می‌توانیم مشاهده کنیم که الیاف کنف، چه الیاف با عامل کاپولینگ عمل شده باشند چه نشده باشند، همگی بطور همگن در قالب پراکنده شده‌اند. برای نمونه پر شده با الیاف عمل‌آوری نشده (شکل ۹a)، الیاف جزئی بیرون آمده بودند و از قالب پلی‌لاکتیک اسید جدا شدند. این امر دلالت بر سازگاری سطح مشترک ضعیف بین الیاف و رزین دارد. اما این پدیده بعد از استفاده از عامل کاپولینگ آشکار نبود. از شکل ۹c ما می‌توانیم مشاهده کنیم که هرچند برخی از الیاف همچنان بیرون زدند، اما مقداری رزین چسبیده روی سطح الیاف، اشاره بر بهبود سازگاری الیاف و قالب دارد. هنگامی که مقدار مصرف عامل کاپولینگ به میزان ۵ درصد وزنی بود (شکل ۹e)، تنها تعداد کمی از الیاف از سطح شکست بیرون زدند. هنگامی که عکس بزرگنمایی شد، می‌توان مشاهده کرد که الیاف در قالب فرو رفته‌اند و برخی از الیاف از هم جدا شده بودند. این پدیده می‌تواند توصیف کند که عامل کاپولینگ سیلان سبب ترشدگی بهتر الیاف کنف می‌شود و چسبندگی بهبود یافته الیاف کنف منجر به افزایش چشمگیر در عملکردهای مکانیکی می‌شود.

نتیجه‌گیری

کامپوزیتهای پلی‌لاکتیک اسید/الیاف طبیعی کنف با مقاومت و مدول بالا از طریق روش تولید نوین تهیه شدند. بعد از صمغ‌گیری، به دلیل زدودن مواد غیر سلولزی، الیاف کنف تمیز و صاف بدست آمدند. الیاف کنف به عنوان عامل هسته‌زا روی بلور پلی‌لاکتیک اسید عمل کردند و ورود آنها همچنین خواص مکانیکی کامپوزیتها را بطور آشکاری بهبود بخشید. این امر مرتبط با مقاومت و مدول بالا، پراکندگی یکنواخت، مرطوب‌شوندگی خوب الیاف کنف بود که امکان توزیع تنش یکنواخت از قالب پلی‌لاکتیک اسید مداوم را به فاز لیف پراکنده شده ایجاد می‌کرد. استفاده از لیف قرصی شکل به عنوان یک عامل مهم روی سرعت جدا شدن و ترشدگی الیاف در مرحله فرآوری کامپوزیت عمل می‌کرد و همچنین نسبت طول به قطر الیاف کنف، که برای تضمین خواص همگن و بسیار خوب کامپوزیت، سودمند بود. عامل کاپولینگ یا جفت‌کننده سیلان دارای اثر مفیدی روی خواص کششی و تنشی در محدوده میزان مصرف معین بود، در حالیکه عامل کاپولینگ بیش از حد، به درون قالب مهاجرت خواهد کرد و باعث کاهش در مدول خواهد شد. بطور کلی، این روش نوین ساخت کامپوزیت‌های سبز (سازگار با محیط زیست)، برای استفاده صنعتی مواد تجدیدپذیر بسیار مهم می‌باشد. و این قبیل کامپوزیت سبز دارای پتانسیل استفاده در کاربردهای صنعت اتومبیل و ساختمان می‌باشد. مطالعات بیشتر روی خواص حرارتی و زیست‌تخریب‌پذیری کامپوزیتها در حال انجام می‌باشند.

عامل کاپولینگ باشند. مشاهدات بالا با گزارشات قبلی سازگار بودند. اما مدول کششی بطور قابل توجهی افزایش یافت و حتی وقتی میزان مصرف عامل کاپولینگ ۵ درصد وزنی بود، کاهش پیدا کرد. و ازدیاد طول تا حد پارگی کامپوزیت حاوی میزان بالای عامل کاپولینگ در مقایسه با کامپوزیت بدون عامل کاپولینگ، بهبود اندکی نشان داد. فرض ممکن این بود که وقتی میزان مصرف عامل کاپولینگ بالا باشد، عامل کاپولینگ اضافی که بطور فیزیکی به سطح لیف جذب شده بود، می‌تواند به قالب مهاجرت کند، و این ترکیب با وزن مولکولی کم به عنوان نرم‌کننده عمل کرده و سبب کاهش مدول و افزایش اندک در ازدیاد طول تا حد پارگی شود.

با مقایسه نتایج شکل ۸ و نتایج شکل ۶ کامپوزیت C-30-K3 مقاومت و مدول بالاتری نسبت به کامپوزیت C-40 نشان داد. با در نظر گرفتن سیالیت ترکیب مذاب، کامپوزیت دارای مقدار بیشتر لیف، بایستی برای قالبگیری تزریقی در فرایند تولید دچار اشکال شود. بنابراین، اصلاح سطحی الیاف، یک روش مؤثر را برای بهبود خواص با فرض تولید آسان مهیا می‌کند.



شکل ۹- عکس‌های SEM در بزرگنمایی‌های کم و زیاد برای کامپوزیت‌های حاوی ۲۰ درصد وزنی الیاف کنف؛ (a) و (b) برای C-20؛ (c) و (d) برای C-20-K3؛ (e) و (f) برای C-20-K5.

مورفولوژی کامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید/لیف کنف

عکس‌های SEM سطح مقطع ضربه نمونه‌های حاوی ۲۰ درصد الیاف کنف، عمل شده با KH-550 با میزان مصرف متفاوت در