

بررسی خواص مکانیکی و حرارتی چندسازه‌های سبز پلی لاکتیک اسید-الیاف خمیر کاغذ باگاس

مریم اله دادی^۱، سحاب حجازی^{۲*}، مهدی جنوبی^۳، علی عبدالخانی^۴، لعیا جمالی راد^۴

۱. کارشناس ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران
۲. دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران
۳. استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران
۴. استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه گنبدکاووس

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۷/۱۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۲/۱۵

چکیده

در این تحقیق چندسازه‌های سبز پلی لاکتیک اسید و الیاف طبیعی با استفاده از اکسترودر دوماریپیچ و قالب‌گیری پرس ساخته شدند. الیاف خمیر کاغذهای متفاوت باگاس شامل خمیر کاغذهای مونواتانول آمین (MEA)، سولفیت قلیایی-آنتراکینون (AS)، سودای رنگبری شده (BS) و رنگبری نشده (UNS) و باگاس خام (B) تهیه و با پلی لاکتیک اسید ترکیب شدند. ویژگی‌های مکانیکی حرارتی، تبلور و مورفولوژی چندسازه‌های پلی لاکتیک اسید ارزیابی شد. نتایج حاکی از افزایش مدول کششی چندسازه‌ها نسبت به پلیمر خالص پلی لاکتیک اسید بود، در حالی که افزودن الیاف باگاس خام، سودای رنگبری شده و رنگبری نشده سبب افت معنی دار مقاومت کششی می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که تبلور و خواص مکانیکی حرارتی پلیمر پلی لاکتیک اسید به وسیله ترکیب الیاف طبیعی بهبود چشمگیری می‌یابد. در واقع بسته به نوع الیاف، بهبودی متمایزی در ویژگی‌های چندسازه حاصل می‌شود. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که الیاف خمیر کاغذ حاصل از روش مونواتانول آمین و سولفیت قلیایی-آنتراکینون باگاس بیشتر از الیاف دیگر با پلیمر پلی لاکتیک اسید سازگار است.

واژگان کلیدی: الیاف خمیر باگاس، پلی لاکتیک اسید، چسبندگی بینابینی، چندسازه سبز.

مقدمه

به‌عنوان تقویت‌کننده ماتریس پلیمر رشد فزاینده‌ای داشته‌اند [۱]. به‌طور کلی فرایندهای تولید خمیر کاغذ به سه دسته اصلی مکانیکی، نیمه شیمیایی و شیمیایی طبقه‌بندی می‌شوند. در فرایند خمیرسازی شیمیایی از راه تخریب شیمیایی، ترکیبات غیرسلولزی از سطح الیاف حذف می‌شوند و بدون ایجاد آسیب، جداسازی الیاف از یکدیگر صورت می‌گیرد. همچنین علاوه بر افزایش دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل، سطح الیاف ناهموارتر و حجیم‌تر می‌شود [۱] که به توسعه چسبندگی بینابینی الیاف-پلیمر کمک می‌کند. در این تحقیق خمیر کاغذسازی شیمیایی شامل مونواتانول آمین، سولفیت قلیایی-آنتراکینون، و سودای رنگبری شده و رنگبری نشده برای تیمار الیاف باگاس به کار گرفته شد.

چندسازه‌های چوب-پلاستیک که به اختصار WPC^۱ نامیده می‌شوند، در سال‌های اخیر رشد زیاد و پیشرفت چشمگیری داشته‌اند. ترکیب مواد لیگنوسلولزی در این چندسازه‌ها، سبب تولید چندسازه‌های سازگار با محیط زیست با قیمت کمتر و سفتی بیشتر شده است. الیاف طبیعی مورد استفاده مزایای متعددی از جمله قیمت کم، دانسیته کم، سفتی و مقاومت قابل قبول، دسترس پذیری مناسب، تجدیدپذیری و زیست تخریب پذیری دارند. در این میان الیاف خمیر کاغذ

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۵۶۵۰۱۹۴

در ساخت چندسازه‌ها محدود و وسیعی از پلیمرها شامل پلیمرهای گرمانرم^۱ و گرماسخت^۲ استفاده می‌شوند. در این بررسی، پلیمر گرمانرم پلی لاکتیک به عنوان ماتریس پلیمری در نظر گرفته شد. پلی لاکتیک اسید پلیمری زیست تخریب پذیر، پلی استرآلفاتیک، و دارای سفتی و مقاومت زیاد است، که از منبع تجدیدپذیر مانند ذرت مشتق می‌شود. این ماده تنها پلیمر با منبع تجدیدشدنی است که در هر سال در مقیاس بزرگ بیش از ۱۴۰۰۰۰ تن تولید می‌شود [۲]. استفاده از این پلیمر موجب می‌شود که محصول به زیست تخریب پذیری کامل دست پیدا کند و به هیچ وجه مشکل آلودگی زیست محیطی و پسماند نداشته باشد. ایچنگ و همکاران [۳] نیز به ساخت چندسازه‌های خمیر کاغذ-پلی لاکتیک اسید با استفاده از خمیر کرافت رنگبری شده سوزنی برگان، خمیر پر بازده پهن برگان و سوزنی برگان به روش صفحه گذاری مرطوب^۳ اقدام کردند. آنها نتیجه گرفتند که مقاومت و مدول کششی چندسازه به طور چشمگیری بهبود می‌یابد. همچنین آنالیز مکانیکی-حرارتی بهبود مدول ذخیره و افت انرژی چندسازه را نشان داد. هدف این تحقیق، بررسی تأثیر تقویت کنندگی الیاف باگاس قبل و بعد از خمیرسازی شیمیایی به میزان ۳۰ درصد وزنی در ماده زمینه پلی لاکتیک اسید با روش ساخت اکستروژن و قالب گیری پرس است. پلیمر پلی لاکتیک اسید نیز به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. آزمون‌های خواص کششی، مکانیکی-حرارتی، پراش پرتو ایکس و مورفولوژی سطح شکست برای بررسی چندسازه‌ها به کار گرفته شدند.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

تهیه پلی لاکتیک اسید (PLA^۴) و الیاف باگاس (B^۵)

در این تحقیق از پلی لاکتیک اسید تولید شده توسط شرکت

شرایط پخت الیاف باگاس

تهیه خمیر کاغذ مونواتانول آمین (MEA^۶): در این فرایند از مونواتانول آمین و آب با نسبت ۰/۷۵/۰/۲۵ استفاده شد. مدت زمان پخت ۱۵۰ دقیقه در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد با نسبت مایع پخت به باگاس ۶ به ۱ در نظر گرفته شد.

تهیه خمیر کاغذ سولفیت قلیایی-آنتراکینون (AS^۷): پخت سولفیت قلیایی-آنتراکینون در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۹۰ دقیقه با قلیابیت ۱۶ درصد برمبنای NaOH در نسبت‌های ۵۰٪ NaOH، ۵۰٪ NaSO₃ انجام گرفت. نسبت وزنی مایع پخت به وزن باگاس ۶ به ۱ انتخاب شد. آنتراکینون نیز به میزان ۰/۱ درصد مقدار ماده خشک باگاس در هر یک از پخت‌ها اضافه شد. تهیه خمیر کاغذ سودای رنگبری شده (BS^۸) و رنگبری نشده (UNS^۹): خمیر کاغذ سودای رنگبری شده و رنگبری نشده باگاس از کارخانه کاغذ پارس واقع در هفت تپه خوزستان تهیه شد. الیاف خمیر کاغذهای باگاس و باگاس خام به وسیله آسیاب چکشی، آسیاب شد و با الک الکتریکی از الک با مش ۴۰ و ۶۰ عبور داده شد. جدول ۱ ویژگی‌های خمیر کاغذ و الیاف باگاس خام را نشان می‌دهد؛ ابعاد الیاف با نرم افزار ImageJ و عدد کاپا مطابق روش TAPPI 99-236 om اندازگی‌گیری شده است. سپس برای جلوگیری از تأثیر منفی رطوبت بر اتصال الیاف-پلیمر، پلیمر پلی لاکتیک اسید به مدت ۴ ساعت در

1. Thermoplastics
2. Thermoset
3. Wet-laid fiber sheet forming method
4. Polylactic acid
5. Raw bagasse fibers

6. Monoethanolamine
7. Alkaline sulfite-antraquinone
8. Bleached soda
9. Unbleached soda

جدول ۱. مشخصات الیاف باگاس خام و انواع خمیر کاغذ باگاس

نوع الیاف	طول (μm)	قطر (μm)	نسبت ابعاد (طول/قطر)	عدد کاپا
باگاس خام	۱۶۴۹/۳۲	۲۶/۶۷	۶۴	-
مونواتانول آمین	۱۲۹۰/۸۷	۱۴/۸۴	۹۰/۶۴	۱۰
سولفیت قلبایی-آنتراکینون	۱۶۵۰/۷۹	۱۷/۵۱	۹۴/۵۹	۷/۴
سودای رنگبری نشده	۱۳۸۴/۲۸	۱۹/۱۲	۷۲/۴۰	۱۴
سودای رنگبری شده	۱۲۸۷/۵۲	۱۵/۴۹	۸۳/۱۲	۳

طول و عرض ۱۷ سانتی متر بودند. پرس استفاده شده از نوع TcYo.SELKL ساخت ژاپن بود. برای اجرای آزمون‌های مکانیکی صفحه‌های چندسازه‌های تولید شده مطابق با استاندارد ASTM برش داده شدند. سپس نمونه‌های چندسازه‌های ساخته شده برای رسیدن به رطوبت تعادل و یکسان‌سازی رطوبت آنها به مدت دو هفته در شرایط متعادل‌سازی در رطوبت $3 \pm 65\%$ درصد و دمای $2 \pm 20^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.

اندازه‌گیری خواص کششی

آزمون کشش براساس آیین‌نامه D638 استاندارد ASTM به وسیله دستگاه (INSTRON) مدل ۴۴۸۹ با سرعت بارگذاری ۵ میلی‌متر در دقیقه روی نمونه‌های M-I دمبلی انجام گرفت. برای تجزیه و تحلیل آماری نتایج از آزمون فاکتوریل در قالب بلوک‌های کاملاً تصادفی و تجزیه واریانس استفاده شد. مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها با استفاده از آزمون چنددامنه‌ای دانکن توسط نرم‌افزار SAS انجام پذیرفت.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی حرارتی (DMA^۱)

مدول ذخیره و افت تانژانت چندسازه‌ها با استفاده از آنالیز مکانیکی حرارتی در حالت خمش انجام گرفت. نمونه‌ها از ۲۵ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت حرارت‌دهی ۳°C/min در فرکانس ثابت ۱ هرتز حرارت‌دهی شدند. ابعاد نمونه‌ها در حدود $40 \times 0.8 \times 0.3$ میلی‌متر (طول × پهنا × ضخامت) در نظر گرفته شد. این آنالیز توسط دستگاه Triton ساخت انگلستان انجام گرفت.

دمای 60°C درجه سانتی‌گراد و الیاف الک‌شده به مدت ۴۸ ساعت در دمای 80°C درجه سانتی‌گراد در آون خشک شدند.

فرایند اختلاط و گرانول‌سازی

فرایند اختلاط با اکسترودر دوماریچ ناهمسوگرد مدل Collin ساخت آلمان (۱۹۹۰) با نسبت طول به قطر ماریچ ۱۶ و قطر ۵ سانتی‌متر ماریچ انجام گرفت. در ابتدا مواد لیگنوسولوزی به صورت دستی با پلیمر مخلوط و سپس به وسیله تغذیه‌کننده وارد اکسترودر شدند. سرعت دور موتور اکسترودر ۷۰ دور در دقیقه و دامنه دمایی تنظیم شده در نواحی مختلف به ترتیب ۱۴۵، ۱۵۵، ۱۶۸، ۱۷۰، ۱۶۵ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. سپس نمونه‌های حاصل از اکسترودر برای گرانول‌سازی وارد دستگاه خردکن نیمه‌صنعتی شرکت WIESER مدل WG-LS2000 ساخت آلمان شدند.

قالب‌گیری پرس و ساخت چندسازه

برای تهیه نمونه‌های چندسازه‌ها از روش قالب‌گیری پرس استفاده شد. در ابتدا برای حذف رطوبت گرانول‌ها و آماده‌سازی آنها برای قالب‌گیری پرس، گرانول‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای $3 \pm 100^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد آون نگهداری شدند. پس از قرارگیری گرانول‌ها در دستگاه پرس، ۱۰ دقیقه برای تنظیم دمای پرس از ۲۵ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد سپری شد و در مدت ۲ دقیقه نمونه‌ها تحت دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در تمام مراحل پرس، فشار ۲۵ مگاپاسکال بود. خنک‌سازی صفحه‌های پرس شده نیز با استفاده از آب سرد انجام گرفت. صفحه‌های پرس شده دارای ضخامت ۳ میلی‌متر و

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD^۱)

برای بررسی ساختار شیمیایی بلورین پلیمر پلی‌لاکتیک‌اسید و چندسازه‌های ساخته‌شده از روش پراکنش پرتو X بر پایه اصل تفرق نور استفاده شد. آزمون پراش پرتو X توسط دستگاه UNISANTIS XMD 300 ساخت آلمان انجام گرفت. این آزمون در زاویه تابش 2θ در دامنه ۵-۹۰ درجه با ۰/۸ میلی‌آمپر و ولتاژ ۴۵ کیلو وات با به‌کارگیری پرتو CuK انجام پذیرفت. نمونه‌های چندسازه تهیه‌شده، برای اجرای آزمون با ابعاد ۳×۱×۲ میلی‌متر تهیه شدند.

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM^۲)

سطح شکست مقاطع حاصل آزمون کششی با میکروسکوپ الکترونی پوششی بررسی شد. این آزمون توسط دستگاه ساخت جمهوری چک در ۵ KV در انجام گرفت. شایان ذکر است که قبل از آنالیز، برای اجتناب از تخلیه الکتریکی، نمونه‌ها با روکش طلا پوشش داده شدند.

نتایج و بحث

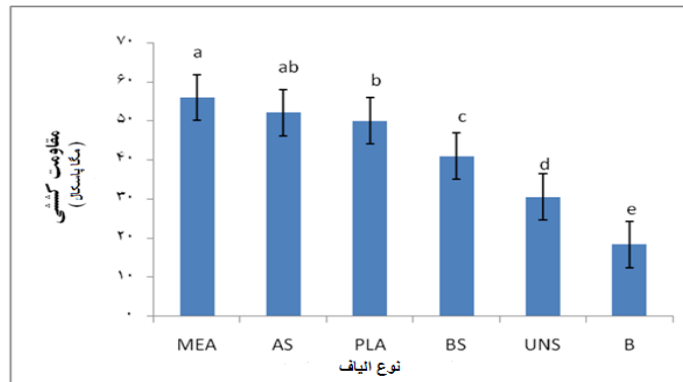
در جدول ۲ خلاصه‌ای از تجزیه واریانس خواص کششی آورده شده است. طبق جدول تأثیر نوع الیاف بر مقاومت کششی چندسازه‌ها در سطح ۹۹ درصد معنی‌دار است. با تیمارهای شیمیایی متفاوت اختلاف معنی‌داری را در مقاومت کششی می‌توان دید. چندسازه حاوی الیاف تیمارنشده دارای اختلاف معنی‌داری با سایر چندسازه‌ها و پلیمر پلی‌لاکتیک‌اسید است و کمترین مقاومت کششی را از خود نشان می‌دهد. بیشترین مقدار مقاومت کششی مربوط به چندسازه حاوی الیاف تیمارنشده با مونواتانول‌آمین (۵۵/۹۵MPa) و کمترین آن مربوط به چندسازه حاوی الیاف باگاس خام (۱۸/۳۷۵ MPa) است. چندسازه حاوی مونواتانول‌آمین و پس از آن چندسازه سولفیت قلیایی دارای مقاومت‌های کششی بیشتری نسبت

به پلیمر پلی‌لاکتیک‌اسید هستند، که احتمالاً نشان‌دهنده تشکیل پیوند شیمیایی علاوه بر پیوند فیزیکی میان الیاف و پلیمر است. تشکیل پیوند شیمیایی سبب بهبود چسبندگی بینابینی و افزایش خواص مکانیکی از جمله مقاومت کششی می‌شود. در چندسازه‌های حاوی الیاف سودای رنگبری‌شده و پس از آن الیاف سودای رنگبری‌نشده و الیاف باگاس خام، پیوندها فقط از نوع فیزیکی است که این برهمکنش ضعیف موجب تمرکز تنش و وقوع شکست در تنش کمتر می‌شود. از این رو مقاومت کششی این چندسازه‌ها کمتر از پلیمر پلی‌لاکتیک‌اسید است. همچنین میان چندسازه‌های سودای رنگبری‌شده، سودای رنگبری‌نشده و باگاس خام تفاوت معنی‌داری وجود دارد که نشان‌دهنده تأثیر شدت تیمار بر بهبود چسبندگی بینابینی و خواص مکانیکی است. همان‌طور که پیشتر اشاره شد، چندسازه حاوی مونواتانول‌آمین دارای بیشترین مقاومت کششی (۵۵/۹۵ MPa) و در نتیجه دارای مناسب‌ترین چسبندگی بینابینی در سطح مشترک الیاف-پلیمر است. این بهبود را می‌توان براساس دو سازوکار احتمالی توضیح داد. سازوکار اول به ایجاد مقادیر بیشتر گروه‌های هیدروکسیل در سطح الیاف به علت لایه‌لایه شدن S1/S2 که واکنش شیمیایی با عامل کربونیل (C=O) پلی‌لاکتیک‌اسید را توسعه می‌دهد، نسبت داده می‌شود [۴]. سازوکار دوم بیان می‌کند که خمیرسازی قلیایی به حذف لیگنین و همی سلولزها گرایش دارد؛ در نتیجه می‌تواند خصوصیات کششی الیاف را تحت تأثیر قرار دهد. یعنی زمانی که همی سلولزها حذف می‌شود، احتمالاً تراکم و سفتی ناحیه فیبریل داخلی کاهش می‌یابد که سبب می‌شود فیبریل‌ها برای بازآرایی خودشان در طول تغییر شکل کششی، توانا تر و قوی‌تر شوند. از این رو زمانی که الیاف کشیده می‌شوند، بازآرایی فیبریل‌ها سبب می‌شود به صورت بهتر و مؤثرتری در بارگذاری شرکت کرده و تنش‌های شدیدتری را تحمل کنند [۵].

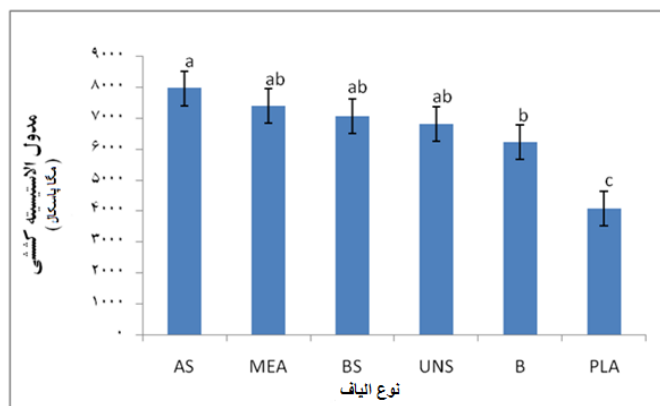
1. X-Ray Diffraction (XRD)
2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

جدول ۲. تجزیه واریانس تأثیر نوع الیاف بر خواص کششی

انواع آزمون	منبع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	سطح معنی‌داری
مقاومت کششی	الیاف	۵	۶۲۸/۶۳۰۶۷۵	۱۰۷/۸۷	۰/۰۰۰۱
مدول کششی	الیاف	۵	۷۷/۵۵۳۸۰۵۵	۱۱/۷۴	۰/۰۰۰۳



شکل ۱. تأثیر نوع الیاف بر مقاومت کششی



شکل ۲. تأثیر نوع الیاف بر مدول کششی

* حروف لاتین بالای ستون‌ها گروه‌بندی دانکن را نشان می‌دهد.

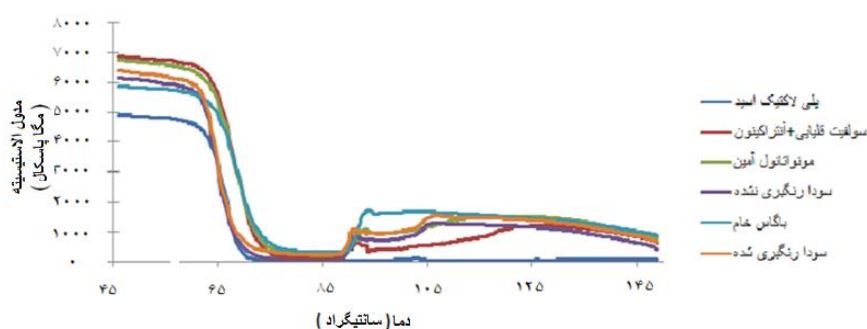
چندسازه فاقد تیمار افزایش نشان می‌دهد. این مطلب نشان می‌دهد که تیمار شیمیایی به‌علت افزایش سازگاری میان الیاف طبیعی و پلیمر سبب بهبود چسبندگی بینابینی و در نهایت مقاومت اتصال و افزایش مدول کششی چندسازه‌ها می‌شود. همچنین تراکم چندسازه نقش چشمگیری در بهبود خواص کششی به‌ویژه مدول الاستیسیته دارد [۷۰۶]. از این‌رو چندسازه سولفیت قلیایی-آنتراکینون دارای بیشترین مدول کششی است، زیرا دارای بیشترین درجه تبلور است که در بخش پراش پرتو ایکس نشان داده خواهد شد.

تأثیر نوع الیاف بر مدول کششی در سطح اطمینان ۹۷ درصد معنی دار بوده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، چندسازه حاوی الیاف سولفیت قلیایی با مقدار MPa ۷۹۶۰ دارای بیشترین مقدار مدول کششی و پلیمر پلی‌لاکتیک‌اسید با مقدار MPa ۴۰۷۹/۲ دارای کمترین مدول کششی است. الیاف تیمار شده و تیمار نشده به‌طور چشمگیری موجب بهبود مدول الاستیسیته کششی در پلیمر پلی‌لاکتیک‌اسید شدند. از سوی دیگر، نتایج حاکی از این است که با تیمارهای شیمیایی مدول الاستیسیته در مقایسه با

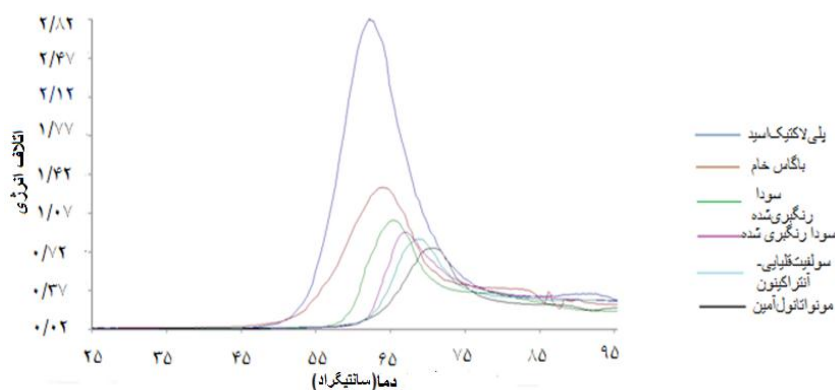
خواص مکانیکی حرارتی

آنالیز مکانیکی-حرارتی روش مهمی برای بررسی رفتار ویسکوالاستیک مواد پلاستیک و چندسازه‌های پلیمری است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، مدول ذخیره چندسازه‌های تقویت‌شده با الیاف در مقایسه با PLA خالص، در نواحی شیشه‌ای بیشتر است. داده‌های حاصل از مدول ذخیره پلی‌لاکتیک‌اسید و چندسازه‌ها در ۴۵ درجه سانتی‌گراد، داده‌های حاصل از آزمون کششی (مدول الاستیسیته کششی) را تأیید می‌کند. این بهبود در مدول ذخیره موجب انتقال تنش بیشتری از ماتریس به الیاف می‌شود. شایان ذکر است که به‌علت اثر سفتی بیشتر و پراکندگی بهتر الیاف خمیرکاغذ باگاس نسبت به باگاس خام، بهبود معنی‌داری در مدول ذخیره چندسازه‌های خمیرکاغذ باگاس نسبت به باگاس خام دیده می‌شود [۸]. زمانی که چندسازه حرارت‌دهی می‌شود، پلیمر شروع به نرم

شدن می‌کند در نتیجه کاهش مدول آغاز می‌شود. مدول ذخیره پلی‌لاکتیک‌اسید دارای افت معنی‌داری در ناحیه انتقال شیشه‌ای است که برای چندسازه‌ها به‌علت ترکیب الیاف، شدت این افت کمتر می‌شود. برای چندسازه‌های پلیمری T_g به‌وسیله ایجاد محدودیت در تحرک زنجیرهای پلیمر از طریق برهمکنش قوی میان ماتریس پلیمر و الیاف تقویت‌کننده و ممانعت فضایی حاصل از پراکندگی الیاف، افزایش می‌یابد [۹]. به بیان دیگر افزایش T_g مربوط به کاهش تحرک زنجیر ماتریس می‌شود که حاکی از بهبود چسبندگی بینابینی میان ماتریس پلیمر و الیاف است [۱۰]. شایان ذکر است که به‌علت ماهیت سفت‌تر و محکم‌تر الیاف خمیرکاغذ باگاس نسبت به باگاس خام، محدودیت بیشتری توسط آنها ایجاد می‌شود. از این رو T_g (ویژگی‌های گرمایی) چندسازه‌های خمیرکاغذ باگاس نسبت به چندسازه باگاس خام بهبود بیشتری را نشان می‌دهد.



شکل ۳. آنالیز مکانیکی-حرارتی چندسازه‌های پلیمر پلی‌لاکتیک‌اسید-مدول ذخیره



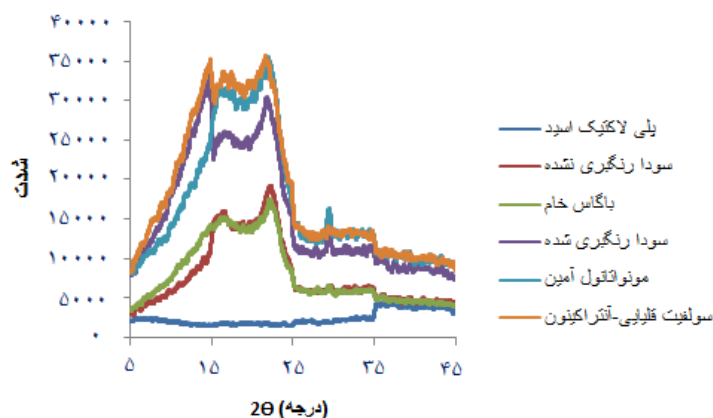
شکل ۴. آنالیز مکانیکی-حرارتی چندسازه‌های پلیمر پلی‌لاکتیک‌اسید-اتلاف انرژی

پلی‌لاکتیک‌اسید است. می‌توان گفت این پلیمر کاملاً آمورف است به همین علت پیک چشمگیری در طیف آن مشخص نیست و پیک دارای کمترین ارتفاع ممکن است. با افزودن الیاف به پلیمر بهبود تبلور به‌طور شفاف مشخص است. به‌طوری‌که الیاف سولفیت قلیایی-آنتراکینون و مونواتانول‌آمین بیشترین درجه تبلور در چندسازه را حاصل کرده‌اند. روند بهبود در افزایش تبلور به‌طور واضح با افزایش ارتفاع و شدت پیک مشخص است. از طیف‌های نمایش داده‌شده می‌توان استنباط کرد که میزان تبلور الیاف می‌تواند میزان تبلور چندسازه را تحت تأثیر قرار دهد، به‌طوری‌که الیافی که تحت تیمارهای شدیدتر شیمیایی قرار گرفتند و در نتیجه تبلور بیشتری یافتند، بهبود بیشتری را در تبلور چندسازه حاصل کردند. به همین دلیل الیاف تیمارنشده باگاس و سودای رنگبری‌نشده، تأثیر کمتری در بهبود تبلور چندسازه داشته‌اند. این موضوع با توجه به شدت و ارتفاع کمتر پیک‌ها در طیف XRD چندسازه باگاس خام و سودای رنگبری‌نشده تأیید می‌شود. همچنین تبلور بیشتر الیاف، سبب افزایش مقاومت کششی الیاف و بهبود پایداری گرمایی آنها می‌شود [۱۲].

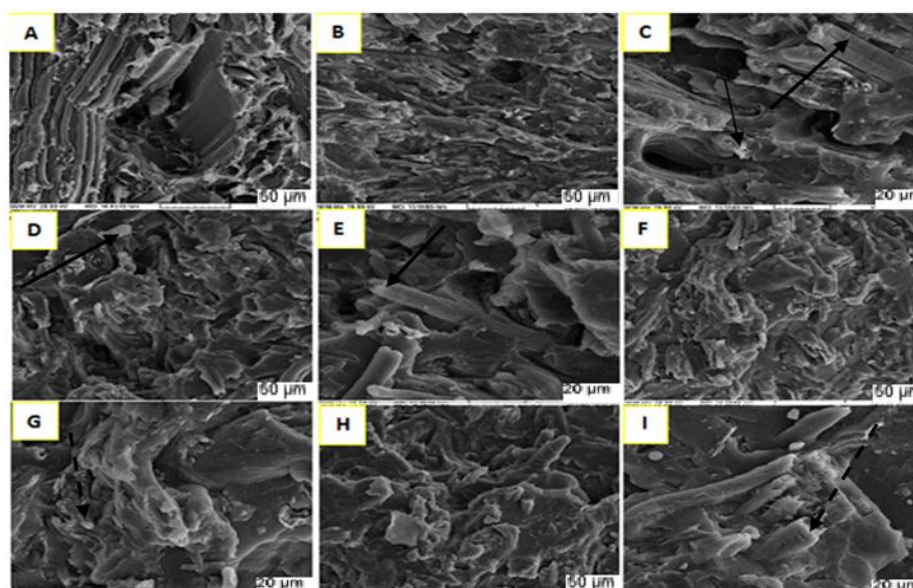
شکل ۴ نشان می‌دهد که چگونه افزودن الیاف موقعیت پیک اتلاف انرژی^۱ را تغییر می‌دهد. به‌طوری‌که برای چندسازه‌ها به دمای بیشتر تغییر مکان می‌دهد. همچنین شدت پیک اتلاف انرژی برای چندسازه‌ها نسبت به پلیمر خالص کاهش می‌یابد (کاهش ارتفاع و پهن شدن پیک) که حاکی از این است که زنجیرهای پلیمری کمتری در این انتقال شرکت می‌کنند و حالت الاستیک مواد به‌علت حضور الیاف افزایش می‌یابد [۳]. به بیان دیگر سطح مشترک مناسب ماتریس-الیاف تنش بزرگ‌تری را تحمل خواهد کرد که موجب اتلاف انرژی کمتر می‌شود. از سوی دیگر، زنجیره‌های سلولزی تحت تیمار شیمیایی قرار می‌گیرند و کوتاه می‌شوند و اصطکاک بین آنها کاهش می‌یابد. کاهش اصطکاک بین الیاف سلولزی موجب اتلاف انرژی می‌شود (پدیده هیستریزس) [۱۱].

پراش پرتو ایکس

از مطالعات قبلی مشخص شده است که حذف همی‌سلولزها که خود آمورف هستند و بخشی از مناطق سلولز سبب افزایش درجه بلورینگی الیاف و در نتیجه افزایش مقاومت آنها می‌شود [۱۲]. همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است، کمترین کریستالیت به‌مربوط به پلیمر



شکل ۵. طیف‌های پرتو ایکس چندسازه‌های باگاس و پلیمر پلی‌لاکتیک‌اسید



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپی چندسازه‌های پلی لاکتیک اسید - A: چندسازه باگاس خام، B-C: چندسازه سودای رنگبری نشده، D-E: چندسازه سودای رنگبری شده، E-F: چندسازه سولفیت قلیایی-آنتراکینون، H-I: چندسازه مونواتانول آمین (پیکان‌های پررنگ در تصاویر C,D,E نشان‌دهنده بیرون زدگی الیاف و پیکان‌های نقطه‌چین در تصاویر G,I نشان‌دهنده شکست الیاف است.)

میکروسکوپ الکترونی پویشی

همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، تیمارهای شیمیایی سبب جدا شدن دسته‌های الیاف می‌شود. از این رو در چندسازه تقویت‌شده با باگاس تیمارنشده، حضور دسته‌های فیبری مشهود است. وجود فضاهای خالی در تصویر الیاف باگاس تیمارنشده حاکی از نبود پیوند شیمیایی مناسب میان الیاف و پلیمر است. با توجه به اندازه‌گیری‌های انجام‌گرفته، نسبت طول به قطر در باگاس تیمارنشده کمتر است و در نتیجه انتظار می‌رود خواص مکانیکی کمتری را نسبت به چندسازه‌های تقویت‌شده با الیاف تیمارنشده ارائه دهد. همچنین پراکنش الیاف تیمارنشده در چندسازه‌های تقویت‌شده با آنها، همگن‌تر است و در نتیجه، این چندسازه‌ها ویژگی‌های مقاومتری برتری را نشان می‌دهند. در چندسازه‌های حاوی الیاف تیمارنشده، الیاف به صورت فیبریل‌شده مشهودند که نشان‌دهنده تأثیر تیمار شیمیایی در جداسازی و فیبریل کردن دسته‌های الیاف است. همچنین بیرون زدگی^۱ در

سطح شکست دیده می‌شود که بیانگر نبود واکنش شیمیایی مناسب میان الیاف و پلیمر است [۱۳]. سطح شکست در چندسازه‌های حاوی الیاف تیمارنشده سولفیت قلیایی-آنتراکینون و مونواتانول آمین بسیار قابل قبول است. یعنی علاوه بر دفیره شدن الیاف در اثر تیمار شیمیایی، الیاف به خوبی با ماتریس پلیمری پیوند برقرار کرده‌اند، به گونه‌ای که به خوبی در ماتریس پلیمری جای گرفته‌اند و هیچ‌گونه فضای خالی در بین آنها دیده نمی‌شود. با اینکه در تیمارهای شیمیایی شکستگی از نوع بیرون زدگی الیاف است، در این دو تیمار شکستگی از نوع شکست الیاف^۲ است. همان‌طور که در تصویر نشان داده شده است، مقداری از پلیمر روی سطح الیاف باقی مانده است که نشان‌دهنده دستیابی به سطوح زیر در اثر تیمار شیمیایی است. افزایش زبری سطح الیاف سبب افزایش درهم‌گیر کردن مکانیکی^۳ و در نتیجه بهبود پیوند میان الیاف و ماتریس می‌شود [۱۴].

2. Breakage
3. Mechanical Interlocking

1. Pull out

نتیجه‌گیری

می‌شود. در بین الیاف خمیر کاغذ، الیاف مونواتانول‌آمین و سولفیت قلیایی-آنتراکینون مؤثرترین تقویت‌کنندگی و بهترین بهبود را در چسبندگی بینابینی سطح مشترک داشته‌اند.

از نتایج آزمون‌های صورت گرفته می‌توان استنباط کرد که ترکیب الیاف خمیر کاغذ نسبت به باگاس خام موجب بهبود بیشتر خواص مکانیکی، حرارتی و تبلور چندسازه

References

- [1]. Oksman, K., Skrifvars, M., and Selin, J.F. (2003). Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, 63(9): 1317-1324.
- [2]. Mukherjee, T., and Kao, N. (2010). PLA based biopolymer reinforced with natural fibre: a review. *Polymers and the Environment*, 19: 714-725.
- [3]. Du, Y., Wu, T., Yan, N., Kortschot, M.T., and Farnood, R. (2014). Fabrication and characterization of fully biodegradable natural fiber-reinforced poly (lactic acid) composites. *Composites Part B Engineering*, 56: 717-723.
- [4]. Gilarranz, M.A., Rodriguez, F., and Oliet, M. (2000). Lignin behavior during the autocatalyzed methanol pulping of Eucalyptus Globulus changes in molecular weight and functionality. *Holzforchung*, 54(4): 373-380.
- [5]. Bledzki, A.K., and Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibers. *Progress in Polymer Science*, 24(2): 221-274.
- [6]. Nyambo, C., Mohanty, A.K., and Misra, M. (2010). Polylactide-Based Renewable Green Composites from Agricultural Residues and Their Hybrids. *Biomacromolecules*, 11(6): 1654-1660.
- [7]. Huda, M.S., Drzal, L.T., Misra, M., Mohanty, A.A., Williams, K., and Mielewski, D.F. (2005). A Study on Biocomposites from Recycled Newspaper Fiber and Poly (lactic acid). *Industrial Crops and Products*, 44(15): 5593-5601.
- [8]. Du, Y., Wu, T., Yan, N., Kortschot, M.T., and Farnood, R. (2013). Pulp fiber-reinforced thermoset polymer composites: Effects of the pulp fibers and polymer. *Composites Part B: Engineering*, 48: 10-17.
- [9]. Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A.P., and Oksman, K. (2010). Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70: 1742-1747.
- [10]. Jonoobi, M., Mathew, A.P., Abdi, M.M., Davoodi Makinejad, M., and Oksman, K. (2012). A Comparison of Modified and Unmodified Cellulose Nanofiber Reinforced Polylactic Acid (PLA) Prepared by Twin Screw Extrusion. *Polymers and the Environment*, 20: 991-997.
- [11]. Huda, M.S., Mohanty, A.K., Drzal, L.T., Schut, E., and Misra, M. (2005). "Green" composites from recycled cellulose and poly (lactic acid): Physico-mechanical and morphological properties evaluation. *Journal of Materials Science*, 40(16): 4221-4229.
- [12]. Jonoobi, M., Harun, J., Shakeri, A., Misra, M., and Oksman, K. (2009). Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. *BioResources*, 4(2): 626-639.
- [13]. Altun, Y., Dogan, M., and Bayramli, E. (2013). Effect of Alkaline Treatment and Pre-impregnation on Mechanical and Water Absorption Properties of Pine Wood Flour Containing Poly (Lactic Acid) Based Green-Composites. *Polymers and the Environment*, 21(3): 850-856.
- [14]. Islam, M.S., Pickering, K.L., and Foreman, N.J., (2010). Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites. *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(5): 596-603.

Investigation on mechanical-thermal properties of green composite produced from polylactic acid and bagasse pulp fibers

M. Allahdady; M.Sc., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

S. Hedjazi*; Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

M. Jonoobi; Assistant Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

A. Abdolkhani; Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

L. Jamalirad; Assistant Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Gonbad Kavous, Gonbad Kavous, I.R. Iran

(Received: 4 July 2015, Accepted: 4 April 2016)

ABSTRACT

In this research, green composites were produced from poly(lactic acid) (PLA) and natural fibers by using twin-screw extrusion followed by compression molding process. Different bagasse pulp fibers including monoethanolamine (MEA), alkaline sulfite-anthraquinone (AS), bleached soda (BS), unbleached soda (UNS) and raw bagasse fibers (B) were prepared and compounded with polylactic acid. Thermo-mechanical properties, crystallization behavior and morphology of PLA and its composites were investigated. The results indicated that the tensile modulus of composites was increased compared to the neat PLA. While the addition of B, UNS, BS fibers caused a dramatically drop in tensile strength. In addition, the results showed that the crystallinity and dynamic mechanical properties of PLA were substantially improved by incorporation with natural fibers. However, depending on the pulping type, different improvements of the composite parameters were attained. It was found that MEA and AS fibers were more compatible with the PLA.

Keywords: Bagasse pulp fiber, Poly (lactic acid) (PLA), Interfacial adhesion, Green composites.

* Corresponding Author, Email: shedjazi@ut.ac.ir, Tel: +989125650194